

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДENA ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ВОДНЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ  
ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПУБЛИЧНАЯ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА

Поведение ртути и других  
тяжелых металлов в экосистемах

Аналитический обзор

Часть III. Закономерности миграции  
и региональные особенности

Новосибирск, 1989

Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах:  
Аналит. обзор. Ч.3. Закономерности миграции и региональные осо-  
бенности. Новосибирск. Изд. ГИНТБ СО АН СССР, 1989. - 204 с.

### Аннотация

Три части обзора включают данные отечественной и мировой ли-  
тературы за последние 20 лет. Освещен комплекс актуальных проб-  
лем, связанных с загрязнением окружающей среды тяжелыми метал-  
лами, в первую очередь ртутью. Часть I посвящена проблеме опре-  
деления уровней содержания тяжелых металлов в элементах окружаю-  
щей среды. Рассмотрены вопросы отбора проб и пробоподготовки,  
различные физико-химические методы определения содержания тяже-  
лых металлов, а также существующих форм ртути в природных  
объектах и, в частности, в биологических объектах. В части 2  
обобщены современные представления о принципиальных закономер-  
ностях миграции тяжелых металлов в окружающей среде и их токси-  
ческом действии на обитателей водных и наземных биоценозов, вклю-  
чая человека. В части 3 в связи с предполагаемым строительством  
водохранилища на реке Катунь рассматривается изученность геохи-  
мической и гидрохимической обстановки данного региона, мировой  
 опыт исследований поведения ртути в создаваемых водохранилищах,  
современное состояние работ по математическому моделированию по-  
ведения тяжелых металлов в пресноводных экосистемах.

Редакционная коллегия: чл.-корр. АН СССР О.Ф.Васильев, отв.ред.;  
к.х.н. Л.И.Кузубова; к.п.н. А.Н. Лебеде-  
ва; д.г.-м.н. Н.А.Росляков; к.б.н. В.А.  
Смирнов; к.ф.-м.н. С.А.Сухенко, отв.  
секретарь; д.х.н. И.Г.Юделевич.

Обзор подготовлен к печати

Л.И.Кузубовой      О.Л.Лаврик  
А.Н.Лебедевой      С.А.Сухенко

(c) Государственная публичная научно-техническая  
библиотека Сибирского отделения Академии наук  
СССР (ГИНТБ СО АН СССР), 1989.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В последнее время в условиях интенсивного развития производительных сил важное значение приобрели проблемы охраны природы и рационального природопользования. Они вызывают интерес широких кругов общественности и специалистов из различных областей науки. Особое внимание привлекают вопросы оценки экологических последствий создания крупных гидротехнических сооружений, в частности – плотин с водохранилищами. Примером являются приобретение большую остроту дискуссии на страницах прессы относительно проекта Катунской ГЭС на Алтае.

В заключении Комиссии Сибирского отделения АН СССР по эколого-экономической экспертизе данного проекта и в постановлении Президиума СО АН СССР по этому вопросу от 3 июля 1987 г. была отмечена необходимость исследования вопроса о возможном говедении тяжелых металлов, в первую очередь, ртути, в водохранилищах Катунской и связанной с ней Чемальской ГЭС. В связи с этим в Сибирском отделении АН СССР разработана комплексная программа исследований по изучению загрязнения тяжелыми металлами вод реки Катунь и других водоемов в бассейне Верхней Оби, донных отложений в них, почв ложа водохранилища проектируемой Катунской ГЭС, общего геохимического фона в рассматриваемой горной зоне, а также уровня аккумуляции ртути и её спутников представителями флоры и фауны, прежде всего – гидробионтами. На основе результатов такого исследования и обобщения мирового опыта в этой области предполагалось дать оценку возможного поведения ртути при создании водохранилищ. В этой работе участвовало несколько институтов Сибирского отделения АН СССР с привлечением ряда других организаций.

Публикуемый аналитический обзор является итогом первого этапа работ по указанной комплексной программе. Основной задачей при его подготовке было обобщение отечественного и мирового опыта изучения влияния тяжелых металлов на состояние водных и

наземных экосистем, главным образом - пресноводных, имея в виду и методы химико-аналитических исследований, используемые при этом. В настоящее время интерес в мире к рассматриваемой проблеме весьма велик, число публикаций по ней непрерывно растет, что обуславливает определенное запаздывание в обобщающих работах монографического или обзорного плана. Так, в известной книге Дж.Мура и С.Рамамури "Тяжелые металлы в природных водах", перевод которой на русский язык вышел в 1987 г., отражено состояние проблемы к 1981 г. Поэтому настоящий обзор, в который вошли работы, опубликованные, в основном, за последние 8-10 лет, должен представлять интерес для всех исследователей, занимающихся или интересующихся ролью тяжелых металлов в водных экосистемах. Полнота охвата литературных источников обеспечивалась широким использованием наиболее авторитетных информационных изданий для их выявления, а также оперативным поиском информации по отечественным и зарубежным базам данных.

С самого первого этапа работы тема обзора была сформулирована довольно широко. Это потребовало привлечения большого числа специалистов из самых различных научных областей, что неизбежно должно было наложить определенный отпечаток неоднородности на обзор в целом: в различных областях науки бытуют различные методологические подходы, своя устоявшаяся терминология. Определенные трудности были связаны ещё и с тем, что по многим вопросам литературные данные весьма фрагментарны, а иногда и просто противоречивы.

Каждая глава данного обзора представляет собой освещение какого-либо аспекта проблемы и иногда является самостоятельным обзором работ по этому аспекту. Естественно, что при этом неизбежны определенные повторы: в отдельных главах содержится изложение материала, о котором уже упоминалось в других. Однако это изложение является либо более развернутым, либо освещает проблему под другим углом зрения.

По своей структуре обзор разделен на три части. Первая состоит из четырех глав и посвящена описанию и сопоставлению различных физико-химических методов определения содержания тяжелых металлов - в первую очередь, ртути - в природных объектах. Во второй части (пять глав) представлены современные взгляды на

принципиальные закономерности поведения тяжелых металлов в водных, главным образом, и наземных экосистемах. В ней отражены такие вопросы, как биоаккумуляция, движение по пищевым цепям и экотоксикология. В отдельную главу выделен материал, освещающий проблему воздействия ртути и её соединений на организм человека. Третья часть обзора (часть глав) более разнопланова по содержанию, чем предыдущие. Значительное место в ней уделено региональным особенностям бассейна рек Катунь и Верхней Оби в свете обсуждаемой широкой проблемы. В других главах отражены современные представления о миграции ртути в водоемах (особо выделена проблема ртутного загрязнения в водохранилищах), а также о таком чрезвычайно важном явлении, как метилирование ртути в водной среде. В заключительной главе содержится описание математических моделей поведения тяжелых металлов в пресноводных экосистемах.

Редакционная коллегия надеется, что настоящий обзор будет полезен для широкого круга исследователей, занимающихся проблемами загрязнения окружающей среды.

Ответственный редактор  
член-корреспондент АН СССР

О.Ф.Васильев

Глава I  
ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЙ, ГИДРОЛОГИЧЕСКИЙ И ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИЙ  
ФОН БАССЕЙНА РЕКИ КАТУНЬ И ВЕРХНЕЙ ОБИ

I.I. Ртуть и другие тяжелые металлы в главных типах  
пород бассейна р.Катунь  
Н.А.Росляков

Площадь водосбора Катунской ГЭС от створа Чемальской плотины до конца водохранилища (до р.Урсул, левый приток реки Катунь) имеет чешуйчато-блоковое строение. С юго-запада она ограничена крупной Сарасинской тектонической зоной, с северо-востока - Кадринской. Обе эти зоны вмещают коренные проявления и месторождения ртути. На юго-западе выше Катунского водохранилища находится мощная Курайская ртутная зона, где выявлены Акташское и Чаган-Узунское промышленные ртутные месторождения и ряд более мелких рудопроявлений. Вся площадь водосбора насыщена шлиховыми ореолами ртути. Почти в каждом отчетливо развитом водотоке как левого так и правого бортов р.Катуни присутствуют участки, содержащие в аллювии до нескольких знаков киновари.

Кроме насыщенности коренных и россыпных источников загрязнения вод ртутью, её поступление в водохранилище возможно и за счет выветривания комплексов пород, развитых на площади водосбо-

В данной главе и главе 2 изложены современные представления о гидрогеохимической, гидрологической и гидробиологической обстановке в зоне проектируемого создания водохранилищ Катунской ГЭС. Систематические исследования данного региона до настоящего времени не проводились, поэтому многие вопросы требуют дальнейшего изучения и уточнения. Мировой опыт работы над различными сторонами проблемы загрязнения экосистем тяжелыми металлами (главным образом, ртутью) представлен в последующих главах данного обзора.(Примеч. ред.).

ра бассейна Катунской ГЭС и выше его по течению. Наиболее развитые горные породы (закартированные в масштабе 1:200 000), способные оказывать заметное влияние на содержание микроэлементов в водах, здесь представлены следующими разновидностями (в хронологическом порядке от более молодых к древним, без четвертичной системы) –

#### Девонская система:

- тарбалинская свита: порфириты, альбитофиры, туфы, песчаники, конгломераты, алевролиты, сланцы, известняки;
- живетский ярус: пестроцветные песчаники, конгломераты, известняки, сланцы, кварцевые порфириты, альбитофиры, фельзиты, туфы;
- курганская свита: кварцевые порфириты, фельзиты, альбитофиры, порфириты, туфы, конгломераты, песчаники, сланцы;
- онгудайская свита: порфириты, туфы, конгломераты, песчаники, алевролиты, сланцы;
- каракудорская свита: пестроцветные песчаники, конгломераты, алевролиты, сланцы;

#### Ордовикская система:

- верхний отдел: сероцветные сланцы, алевролиты, песчаники, известняки;
- средний-верхний отделы: зеленые песчаники, алевролиты, сланцы, конгломераты;
- нижний-средний отделы: сероцветные сланцы, песчаники, конгломераты.

#### Нерасчлененный кембрий-ордовик:

- горно-алтайская свита, верхняя подсвита: пестроцветные песчаники, алевролиты, сланцы, конгломераты;
- горно-алтайская свита, нижняя подсвита: метаморфизованные глинистые и мергелистые сланцы, алевролиты, песчаники, кремнистые сланцы.

#### Кембрийская система:

- еландинская свита: известняки, филлитовидные сланцы, алевролиты, песчаники, конгломераты;
- каймская свита, верхняя подсвита: филлитовидные сланцы, алевролиты, песчаники, конгломераты, яшмы, известняки, редко порфириты и их туфы;
- каймская свита, нижняя подсвита: порфириты, туфы, песчаники, филлитовидные сланцы, алевролиты, известняки;

- каянчинская свита: известняки, филлитовидные сланцы, алевролиты, песчаники, конгломераты, редко порфириты, альбитофиры;  
Нерасчлененный кембрий-синий:
- манжерокская свита: зеленокаменные порфириты, конгломераты, доломиты, известняки, силицилиты.

**Синий комплекс:**

- баратальская свита, верхняя подсвита: сероцветные конгломераты, известняки, филлитовидные сланцы, доломиты, песчаники, конгломераты, порфириты, альбитофиры;
- баратальская свита, нижняя подсвита: сероцветные известняки, редко филлитовидные сланцы, доломитизированные известняки, микророкварциты.

Таким образом, из приведенного выше стратиграфического разреза следует, что на площади водосбора Катунского водокранилища наблюдается переслаивание узкого набора осадочных, вулканогенных и метаморфических пород. Это, главным образом, известняки, песчаники, алевролиты и их метаморфизованные разности, порфириты, туфы и их зеленокаменные производные, кислые эфузивы. Среди интрузивных комплексов резко доминируют верхнедевонские-пермские тоналиты, кварцевые монzonиты и гранодиориты, граниты. Значительно реже обнаружены малые тела и дайки микродиоритов, диабазов порфиритов и лампрофиров.

Кларковое распределение ртути и некоторых других токсичных элементов в осадочных, метаморфических, вулканогенных и интрузивных породах приведено в табл. I.

Из табл. I /I/ видно, что ртуть наиболее легко накапливается в осадочных породах и глубоководных осадках глинистого состава. По данным А.А.Оболенского /2/ в рассматриваемом регионе тонкослоистые глинисто-карбонатные породы наиболее заражены ртутью и служат хорошим поисковым критерием ртутного оруденения. К глинистым фациям пород тяготеют повышенные кларки меди, цинка, кадмия, сурьмы, мышьяка, молибдена и бария. Стронций более охотно накапливается в карбонатных отложениях. Среди изверженных пород повышенные кларки элементов имеют: свинец, мышьяк - в гранитоидах; медь, кадмий, молибден, стронций - в базальтах; цинк - базальтоидах и сиенитах; сурьма - в ультраосновных комплексах; барий - в сиенитах и гранитоидах. Кларк ртути в изверженных породах, карбонатных отложениях и песчаниках варьирует в пределах 0,03-0,09.

Таблица I /I/

Данные о содержании ртути и других токсичных элементов в породах разного типа

Наименование пород	Содержание элементов, мг/кг									
	Hg	Pb	Cu	Zn	Cd	SB	As	Mo	Ba	S <sub>2</sub>
Извещенные породы:										
ультраосновные	0,0x	I	II	51	0,x	I	I,0	0,30	0,40	I,0
базальтовые	0,09	6	87	105	0,22	0,2	2,0	1,5	330	465
гранитоиды (> Ca)	0,08	15	30	60	0,13	0,2	I,9	1,0	420	440
то же но (< Ca)	0,08	19	10	39	0,13	0,2	I,5	I,3	640	100
сиениты	0,0x	12	5	130	0,13	0,x	I,4	0,6	1600	200
Осадочные породы:	-									
глины	0,4	21	45	95	0,50	I,4	I3,0	2,6	580	300
песчаники	0,03	7	x	16	0,0x	0,x	I,0	0,20	x0	200
карбонатные	0,04	9	4	20	0,04	0,2	I,0	0,40	10	610
Глубоководные осадки:										
известковые	0,0x	0,9	30	35	0,0x	0,15	I,0	0,03	I90	2000
глинистые	0,x	8	250	165	0,42	I	I3,0	27,0	2300	I60

Систематических исследований по выявлению уровня содержания ртути и др. токсичных элементов в главных типах пород бассейна Катунских ГЭС не проводилось. По этому вопросу имеются лишь отдельные публикации, а также обилие фондовой информации, обработка которой планируется в ближайшее время. Что касается ртути, то основные черты её распределения в главных типах пород региона можно подметить в таблице 2, заимствованной у А.А. Оболенского /2/. Из этой таблицы следует, что во всех типах осадочных и вулканогенно-осадочных пород ртуть распределена в общем равномерно. Её частные содержания укладываются в предел  $0,01 \pm 0,5$  мг/кг, а средние –  $0,032 \pm 0,069$  мг/кг. Как и следовало ожидать, наиболее высокое среднее содержание ртути свойственно глинисто-известковистым отложениям (каимская свита) особенно обогащенным углистым веществом (кызылташская свита). Повысено среднее содержание ртути и разброс частных его значений в диабазовых лордитах арыджанской свиты.

В табл. 3, составленной на основе табл. 1 и 2 приведены кларки концентрации ртути в главных типах пород региона. Под кларком концентрации мы понимаем отношение среднего содержания ртути в исследуемой породе к её кларковому содержанию в аналогичной по составу породе земной коры. Судя по этому показателю, можно полагать, что некоторые породы региона обогащены относительно кларкового уровня ртутью ( $K > 1$ ), некоторые – обеднены ею, т.е. имеются как поля рассеяния, так и концентрирования. Такое распределение элементов свойственно рудным провинциям, поэтому поля рассеяния отнюдь не означают стерильное содержание ртути в породах. Они служат указателем на перераспределение вещества и критерием на возможную локализацию в их пределах рудной ртутной минерализации.

В заключение приведем фактический материал о распределении свинца, меди, цинка, бария, стронция и скандия в почвах и почвообразующих породах опорных профилей, опробованных нами вдоль Чуйского тракта (табл. 4). Хотя эти данные носят сугубо ориентировочный характер, они все же позволяют сказать, что в большинстве типов почв наблюдается содержание свинца и бария на порядок выше, чем в почвообразующих породах, и это, видимо, связано с их техногенным загрязнением. Порою почвы обогащены медью,

Таблица 2 /2/

Содержание ртути в осадочных и вулканогенно-осадочных породах Горного Алтая  
(по А.А.Оболенскому, 1985)

Свита, место отбора проб	Литологический состав	Число проб	$Hg$ , мас.% *
1	2	3	4
Бератальская (венд), р.Бараташ	Мраморизованные известняки, силицилиты, кремнистые сланцы	97	$5 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ $3,7 \cdot 10^{-6}$ (ср.)
Арылжанская (венд-нижний кембрий), р.Арылжан	Диабазовые порфириты	34	$5 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ $5,0 \cdot 10^{-6}$ (ср.)
Тыдтуярыкская (нижний кембрий), р.Куяхтанар	Песчаники, алевролиты	123	$5 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ $3,2 \cdot 10^{-6}$ (ср.)
Каймская (средний кембрий), р.Күюм	Глинистые, филлитовидные сланцы, песчаники, туфы, пор- фирировидные известняки	95	$1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ $5,2 \cdot 10^{-6}$ (ср.)
Курайская (верхний кембрий- ордовик), р.Балхаш	Песчаники, туфопесчаники, алевролиты, известняки (каль- карениты)	III	$5 \cdot 10^{-5}$ - $0,5 \cdot 10^{-6}$ $4,4 \cdot 10^{-6}$ (ср.)
Горноалтайская (верхний кембрий- ордовик), р.Кучерла	Филлитовидные сланцы, алевро- литы, песчаники, известняки	144	$5 \cdot 10^{-5}$ - $0,5 \cdot 10^{-6}$ $3,5 \cdot 10^{-6}$ (ср.)

окончание Таблицы 2

I	2	3	4
Талдыоргунская (средний девон, эйфельский ярус), р.Талды-Дургун	Туфы, туфолавы, фельзиты, порфириты	89	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ $4,5 \cdot 10^{-6}$ (ср.)
Кызылшинская (верхний девон, франский ярус), р.Талды-Дургун	Пестрые сланцы, алевролиты, известняки	27	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ $4,5 \cdot 10^{-6}$ (ср.)
Кызылташская (нижний карбон), р.Кызылташ	Песчаники, углистые сланцы, угли, алевролиты	42	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ $6,9 \cdot 10^{-6}$ (ср.)

5

\* Анализы по методу А.А.Саукова - Н.Х.Айдиньян, аналитик Л.В.Гущина (ИГиГ СО АН СССР).

Таблица 3 /I,2/

Кларки концентрации ртути в главных типах  
пород Горного Алтая

Свиты (см.табл. 2)	Содержание, мг/кг		Кларк концентрации (К)
	кларковое (см.табл. I)	среднее (см. табл. 2)	
Баратальская	0,04	0,037	0,93
Арычманская	0,03	0,050	0,56
Тыдтуяркская	0,03	0,032	1,07
Каимская *	0,215	0,052	0,24
Курайская *	0,035	0,044	1,26
Горноалтайская *	0,215	0,035	0,16
Талдыдоргунская	0,09	0,048	0,53
Кызылшинская	0,40	0,045	0,11
Кызылташская *	0,215	0,069	0,32

\* кларковое содержание принято среднее по двум наиболее распространенным в свите породам, представляющим основу свиты.

цинком, скандием. Стронций, наоборот, в почвах обычно имеет более низкие содержания, чем в исходном субстрате. Сравнение содержаний меди в почвах и почвообразующих породах, приведенных в настоящем обзоре М.А.Мальгиным, с нашими величинами, показывает их хорошую сходимость. Что касается остальных токсичных элементов, поименованных в табл. 4, то их содержание и в почвах и в почвообразующих породах, как правило, выше кларкового уровня (ср. табл. I и 4 и данные А.П.Виноградова /3/).

Таблица 4

Распределение токсичных элементов в почвах и почвообразующих породах вдоль  
Чуйского тракта (мг/кг)

(по данным приближенного количественного анализа, аналитик Н.А.Яковлева, ИГиГ СО АН СССР)

Место отбора проб	Материал опробования	Pb	U	Zn	W	S <sub>2</sub>	S <sub>6</sub>
		3	4	5	6	7	8
I	Каштановые почвы	10	40	100	2200	150	30
	Аллювий	I	50	80	100	500	н/обн.
	Пойменные почвы	10	30	40	2000	100	40
	Аллювий	6	60	60	300	300	6
	Каштановые почвы	15	60	200	200	150	30
	Аллювий	I	10	60	50	150	15
	Горные черноземы	10	20	80	400	100	6
	Кварц-хлоритовые сланцы	10	6	30	400	100	5
	Горно-лесные почвы	10	20	80	400	100	10
	Кремнистые сланцы	10	I	80	50	400	10
II	Дерново-подзолистые почвы	10	50	150	400	100	10
	Аллювий	10	10	80	50	150	10
	Черноземные почвы	10	50	100	300	100	5
	Хлоритовые сланцы	I	80	100	50	150	20

Примечание: U, S<sub>6</sub>, As, W - не обнаружены; Mo = I мг/кг во всех пробах.

## Литература

1. Turekian K.K., Wedepohl K.H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust // Bull. Geol. Soc. of Amer. - 1961. - Vol. 72, N 2. - P. 231 - 240.
2. Оболенский А.А. Генезис месторождений ртутной рудной формации. - Новосибирск: Наука, 1985. - 193 с.
3. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. - 1962. - № 7. - С. 555 - 571.

## 1.2. Краткая характеристика твердого стока

рек бассейна Верхней Оби

О.В.Лавринович, В.В.Селегей

### 1.2.1. Гидрологическая изученность стока взвешенных наносов в бассейне рек Бии, Катуни, Оби (от слияния Бии и Катуни до г.Камня-на-Оби)\*

Основные сведения по режиму стока взвешенных наносов получены по наблюдениям на гидрологической сети ЗапСибгидромета. Помимо ЗапСибгидромета изучением стока взвешенных наносов в бассейнах рек Бии, Катуни, Оби (от слияния Бии и Катуни до г.Камня-на-Оби) занимались проектно-изыскательские организации: Ленгидэп, Гипроникель, Цветметпроект, МО Водоканалпроект, Гидропроект. В 1956-58 гг. экспедицией Государственного гидрологического института проводились гидрологические исследования и наблюдения на реках равнинных районов Алтайского края и прилегающей к ним южной части Новосибирской области.

В таблице I приведен список пунктов наблюдений по которым имеются материалы по стоку взвешенных наносов /I-4/. В графах 3,4,5 таблицы I соответственно приведены площадь водосбора, период наблюдений, ведомственная принадлежность поста. Список составлен в порядке гидрографической схемы, согласно которой в каждом бассейне, после постов на главной реке, расположенных от истока к устью, помещены посты на её притоках в порядке их владений, также от истока к устью. Для р.Оби, образующейся от слияния рек Бии и Катуни, помещены сначала посты р.Оби, потом посты р.Бии, правой составляющей, а затем р.Катуни, левой составляющей.

\* Взвешенные наимы играют исключительно важную роль в транспорте ртути и других тяжелых металлов. В связи с этим в данную главу включены материалы, содержащие информацию о гидрологической изученности и характеристиках стока взвешенных наносов рек региона. (Примеч. ред.).

Первые наблюдения за стоком взвешенных наносов начаты с 1931 г. ЗапСибгидрометом на р.Чарыш-с.Турусовское. Более широкое изучение стока наносов относится к пятидесятным годам. За все время с начала наблюдений за стоком взвешенных наносов наблюдения проводились на 68 гидрологических постах, принадлежащих различным ведомствам. В разное время действовало в бассейне р.Катуни 14 постов, в бассейне р.Бии - 5 постов, в бассейне р.Оби (от слияния Бии и Катуни до г.Камня-на-Оби) - 49 постов, с продолжительностью наблюдений от 1 до 45 лет. Изучение стока взвешенных наносов путем отбора единичных проб воды на определение мутности производится на 15 водотоках. Действующая сеть наблюдений за стоком взвешенных наносов рассматриваемой территории на начало 1988 года включает 2 поста р.Бии, и 1 пост на притоке р.Чулышман, 5 постов в бассейне р.Катуни, 14 постов на р.Оби и её бассейне (до г.Камня-на-Оби). Наиболее продолжительный ряд наблюдений за стоком взвешенных наносов на р.Оби у г.Барнаула (45 лет). Число постов с периодом наблюдений до 10 лет составляет 2, от 10 до 20 лет - 5, от 20 до 30 лет - 12, более 30 лет - 3.

Распределение пунктов наблюдений по территории неравномерно. Мало постов в бассейне рек Бии и Катуни.

В таблице 2 приведен список постов, по которым имеются материалы наблюдений за гранулометрическим составом взвешенных, влекомых и донных наносов. Наблюдения за гранулометрическим составом взвешенных наносов начаты с 1942 года, за данными отложений - с 1961 года. Наибольшее количество проб относится к шестидесятым годам. В целом, за весь период наблюдений пробы для гранулометрического состава взвешенных наносов отбирались в 25 пунктах, влекомых наносов - в 5 пунктах, донных отложений - в 28 пунктах. Ряды наблюдений за гранулометрическим составом наносов небольшие. В настоящее время наблюдения за гранулометрическим составом взвешенных и донных наносов проводятся на р.Алей у г.Алейска и р.Чумыш у пгт Тальменка, наблюдения за влекомыми наносами не проводятся. Наблюдения за влекомыми наносами в бассейнах рек Бии и Катуни не проводились.

Таблица 1

## Список пунктов гидрологических наблюдений за стоком взвешенных наносов

№ пн	Река-пункт	Площадь водосбора, кв.км	Период наблюдений	Принадлежность поста
I	2	3	4	5
I.	р.Обь-с.Одинцовка	98100	1953, 1956	Ленгидэп
2.	р.Обь-с.Фоминское	98200	1953, 1954(25), 1958-60, 1966-80	ЗапСибгидромет
3.	р.Обь-с.Сибиряк	138000	1953, 1954(28), 1955-57,	Ленгидэп
4.	р.Обь-с.Калистратиха	166000	1951-55	Ленгидэп
5.	р.Обь-г.Барнаул	169000	1936, 1937, 1940-43, 1945-48, 1953-действ.	Ленгидэп ЗапСибгидромет
6.	р.Обь-с.Телеутская	206000	1953-55(12), 1956	Ленгидэп
7.	р.Обь-г.Камень-на-Оби	216000	1950-57, 1969-действ.	ЗапСибгидромет
8.	р.Бия-с.Турочак	25300	1962, 1964-действ.	-"-
9.	р.Бия-г.Бийск	36900	1943, 1962-действ.	-"-
10.	р.Сейка-пос.Веселая Сейка	23, I	1958(5)	Цветметпроект
II.	р.Синюха-пос.Веселая Сейка	9.3	1958(5)	-"-
I2.	р.Башкаус-с.Усть-Улаган	4190	1961-действ.	ЗапСибгидромет
I3.	р.Катунь-с.Тонгур	13500	1957, 1962, 1963, 1966- действ.	-"-
I4.	р.Катунь-с.Малый Яломан	36600	1932	-"-
I5.	р.Катунь-с.Еланда	47300	1956, 1957(20), 1958(II) 1976-79	Ленгидэп Гидропроект

## Продолжение Таблицы 1

1	2	3	4	5
16.	р.Катунь-с.Сростки	58400	1956, 1957, 1958, 1962	Ленгидэл
17.	р.Кокса-с.Усть-Кокса	5600	1949, 1953, 1962-70, 1972-действ.	ЗапСибгидромет
18.	р.Аргут-пос.Аргут	7070	1957	-"-
19.	р.Аргут-коммуна "Первый Партизан"	7220	1934, 1935	Ленгидэл
20.	р.Чиситка-с.Нижний Акташ	134	1955(II), 1956	Гипроникель
21.	р.Белая-в 0,2 км от устья	25,3	1956(9)	-"-
22.	р.Йорлы-Амры-с.Средний Акташ	15,6	1956(10)	-"-
23.	р.Москva-в 4,7 км от устья	13,7	1956(10)	-"-
24.	р.Урусл-с.Өнгүдай	3080	1958, 1960-действ.	ЗапСибгидромет
25.	р.Майма-с.Майма	780	1942, 1987-действ.	-"-
26.	р.Иша-с.Усть-Иша	3360	1954, 1955, 1963-действ.	-"-
27.	р.Сухая Чемровка-с.Боеводское	103	1957, 1958	ГИ
28.	р.Лесная-с.Точильное	4720	1943, 1958, 1959, 1961- действ.	ЗапСибгидромет
29.	р.Куюча-с.Куюган	267	1956-55	-"-
30.	р.Ануй-с.Старо-Тыршино	6850	1958-60, 1963-действ.	-"-
31.	р.Амурка-с.Акутиха	45,0	1957, 1958(6)	ГИ
32.	р.Амуринка-с.Акутиха	39,4	1957, 1958(75)	-"-
33.	р.Чарыш-с.Усть-Кумир	3480	1965-84	ЗапСибгидромет
34.	р.Чарыш-с.Карпово 2	13900	1964-72	-"-
35.	р.Чарыш-с.Турусовское	14700	1931, 1932	-"-
36.	р.Чарыш-с.Усть-Камышенка	20000	1973-действ.	-"-

Продолжение Таблицы I

I	2	3	4	5
37.	р.Чарыш-пос.Чарышский	20700	1950-61, 1963-действ.	ЗапСибгидромет
38.	р.Комариха-с.Комариха	39.1	1958	ГГИ
39.	р.Большая Речка-пгт Троицкое		1962-действ.	ЗапСибгидромет
40.	р.Большая Речка-с.Загайново	1400	1942, 1954-58	-"-
41.	р.Хайряза-с.Хайрязовка	75.4	1957, 1958	ГГИ
42.	р.Петровка-с. 8-й участок Боровлянского леспромхоза	-	1957, 1958	-"-
43.	р.Алей-с.Старо-Алейское	2070	1963, 1977-действ.	Зап.Сибгидромет
44.	р.Алей-пос.Интернационал	3070	1968-73	-"-
45.	р.Алей-г.Рубцовск	10300	1977-действ.	-"-
46.	р.Алей-г.Алейск	18700	1962-действ.	-"-
47.	р.Алей-с.Зимино	20200	1954, 1957(21)	Ленгидэп
48.	р.Алей-с.Хабазино	20600	1940-47, 1953, 1954	ЗапСибгидромет
49.	р.Землянуха-пос.Угловский	176	1957	ГГИ
50.	р.Крутиха-с.Бобровка	43.6	1957, 1958	-"-
51.	р.Барнаулка-г.Барнаул	5690	1942	ЗапСибгидромет
52.	р.Большая Лосиха-с.Косиха	435	1973-действ.	-"-
53.	р.Касмала-с.Рогозиха	1650	1957	-"-
54.	р.Чумыш-с.Ельцовка	4340	1963-65, 1967-71	-"-
55.	р.Чумыш-г.Заринск	15900	1963, 1965-действ.	-"-
56.	р.Чумыш-пгт Тальменка	20600	1963-действ.	-"-
57.	р.Кара-Чумыш-с.Малый Карлегеш	-	1933-35	МО Водоканал-проект

Окончание Таблицы I

I	2	3	4	5
58.	р.Яма-с. 8-е Марта	398	1957, 1958	ГТИ
59.	р.Уксунай-с.Уксунай	1020	1955(33), 1956-60	ЗапСибгидромет
60.	р.Тогул-с.Тогул	1200	1947-54, 1981-действ.	"-
61.	р.Тараба-с.Ново-Кытманово	108	1948, 1949, 1950(13), 1951	"-
62.	р.Большегорская-с.Дмитро-Титово	240	1975	"-
63.	р.Казанка-с.Борец	73.7	1957, 1958	ГТИ
64.	р.Крутых-с.Шатуново	44.4	1957, 1958	"-
65.	р.Каменка-с.Залесово	628	1958-60	ЗапСибгидромет
66.	р.Тальменка-с.Новоперуново	1500	1957, 1958	"-
67.	р.Ини(верхняя)-пос.Сплавной	1270	1938(6), 1939	"-
68.	р.Сузун-пос.Октябрьский	1050	1950-61	"-

## Примечание:

Водоканалпроект - Государственный проектный институт по изысканиям и проектированию наружных водопроводов, канализаций и гидротехнических сооружений.

ГТИ - Государственный Ордена Трудового Красного Знамени гидрологический институт.

Гидропроект - Всесоюзный Ордена Ленина проектно-изыскательский институт им. С.Я.Жука.  
Гипроникель - Государственный институт по проектированию предприятий никелевой промышленности.

ЗапСибгидромет - Западно-Сибирское управление по гидрометеорологии.

Ленгидэп - Ленинградское отделение государственного треста по изысканиям и проектированию гидроэлектростанций и гидроэнергоузлов.

Цветметпроект - Государственный институт по проектированию предприятий цветной металлургии.

Таблица 2

Список постов, по которым имеются материалы наблюдений за гранулометрическим  
составом взвешенных, донных и влекомых наносов

№

Река - пункт	Период, за который имеются наблюдения за		
	взвешенными наносами	донными наносами	влекомыми наносами
I	2	3	4
р. Обь-с.Фоминское	I958-63, I967, I968	I958-62	
р.Обь-с.Сибиряк		I954, I956, I957	I957
р.Обь-д.Калистратиха		I953, I954	
р.Обь-г.Барнаул	I953, I955-63, I967, I968, I972	I953, I955, I956- 59, I972	I953-56
р.Обь-с.Телеутская		I953, I954, I956	
р.Обь-г.Камень-на-Оби	I966-68, I972-83	I951, I952, I977- 83	
р.Бия-с.Турочак	I964, I965, I967, I968		
р.Бия-г.Бийск	I963-68		
р.Чулыман-с.Балыча		I968	
р.Катунь-с.Тюнгур	I963-68		
р.Катунь-с.Сростки	I963-65		
р.Кокса-с.Усть-Кокса	I963, I965-68		
р.Урсул-с.Онгудай	I966-68	I961, I962	
р.Иша-с.Усть-Иша	I966, I968-78, I980-83	I972-78, I980-83	
р.Сухая Чемровка-с.Воеводское	I957	I957, I958	

## Продолжение Таблицы 2

I	2	3	4
р.Песчаная-с.Точильное	1958-60, 1962-68	1959-61, 1963, 1964	
р.Ануй-с.Старо-Тырышко	1957, 1959, 1962-68	1957-59, 1961, 1963-66, 1968	1966
р.Амурка-с.Акутиха	1957, 1958	1957, 1958	
р.Амурикка-с.Акутиха			
р.Чарыш-с.Усть-Кумир	1964, 1966, 1968		
р.Чарыш-пос.Чарышский	1955, 1957-68	1951, 1952, 1955-62	1951, 1952
р.Комариха-с.Комариха		1957	
р.Озерная-с.Нижне-Озерное		1958	
р.Крутых-с.Зяткино	1957	1957	
р.Хайрюзова-с.Хайрюзовка	1958	1957	
р.Петровка-с.8-й участок Боровлянского леспромхоза	1958	1957	
р.Алей-с.Старо-Алейское	1963	1963-66, 1968, 1970	
р.Алей-г.Алейск	1963-68, 1970-75, 1980-85	1958-60, 1963, 1968, 1970-85	1966
р.Землянуха-с.Землянуха	1958	1958	
р.Клепичиха-с.Клепичиха		1958	
р.Крутых-с.Бобровка		1957	
р.Шадрина-с.Шадрино		1958	
р.Барнаулка-г.Барнаул	1943		
р.Касмала-с.Рогозиха	1957	1957	
р.Чумыл-с.Ельцовка	1963, 1964, 1967, 1968	1963	

## Окончание Таблицы 2

1	2	3	4
р.Чумыш-г.Заринск	1962-68	1963, 1964	
р.Чумыш-пгт Тальменка	1942, 1955, 1958, 1972, 1974-76, 1978-80, 1982- 85	1958-60, 1974-80, 1984, 1985	
р.Яма-с.8-е Марта	1957	1958	
р.Уксунай-с.Уксунай	1957, 1959	1957-60	
р.Тогул-с.Тогул	1952, 1955	1951-55	1951-55
р.Казанка-с.Борец		1958	
р.Крутиха-с.Шатуново	1957, 1958	1957, 1958	
р.Тальменка-с.Новоперуново	1957, 1958		
р.Нижний Сузун- пос.Октябрьский	1957-59	1957-59	

## 1.2.2. Краткая характеристика стока взвешенных наносов бассейна Верхней Оби

При составлении характеристики стока взвешенных наносов использованы материалы стационарных исследований ЗапСибгидромета /2,3,4,5,6/.

Сток взвешенных наносов рек региона подвергается значительным сезонным колебаниям. Деление на сезоны обычно производится с учетом режима питания рек. К весеннему сезону относятся апрель-июнь, в течение которых питание рек на рассматриваемой территории происходит за счет сезонных загасов снега. В летний сезон (июль-сентябрь) питание рек происходит за счет таяния ледников, снежников и дождей. В меженный период (октябрь-март) сток имеет грунтовое происхождение /5,6/.

Река Еия, вытекающая из Телецкого озера, имеет невысокую среднюю мутность около  $40 \text{ г/м}^3$ . Максимальные мутности на р.Еия незначительно меняются по длине и не превышают  $400 \text{ г/м}^3$ , наименьшие величины мутности достигают  $15 \text{ г/м}^3$ . Средний сток взвешенных наносов р.Еия за половодье составляет 92% от годового, наибольший - 100% от годового, наименьший - 61% от годового.

Река Катунь в период половодья очень мутная, насыщена взвешенными наносами. Наибольшая мутность достигает  $560 \text{ г/м}^3$ . Значительная часть стока взвешенных наносов р.Катунь проходит в весенний сезон (д. 94% от годового). Большой приток взвешенных наносов дает р.Иша, средний расход взвешенных наносов которой у с.Усть-Иша составляет 17 кг/с. Среднегодовая мутность р.Иша равна  $480 \text{ г/м}^3$ .

Реки Кокса, Аргут, Урсул, Майма имеют невысокую среднюю мутность ( $25-47 \text{ г/м}^3$ ) и небольшой расход взвешенных наносов (I, J - 6,9 кг/с).

Средняя величина расхода взвешенных наносов р.Обь за период наблюдений у с.Фоминское составляет  $160 \text{ кг/с}$ , у г.Барнаул -  $240 \text{ кг/с}$ , у г.Каменск-на-Оби -  $600 \text{ кг/с}$ . Значительная часть годового стока взвешенных наносов р.Обь (около 80% от годового) проходит в весенний период. Наибольшие значения мутности достигают  $740 \text{ г/м}^3$  у с.Фоминское и  $1500 \text{ г/м}^3$  у г.Каменск-на-Оби. В зимний период мутность не превышает  $35 \text{ г/м}^3$ .

Суммарный расход взвешенных наносов р.Бия у г.Бийск и р.Катунь у с.Еланда равен 76 кг/с, что составляет около 50% среднего многолетнего расхода взвешенных наносов р.Обь у с.Фоминское. Суммарный расход взвешенных наносов основных притоков р.Обь от с.Фоминское до г.Барнаул (рек Песчаная, Алей, Чарыш) составляет 61,5 кг/с, или около 38% среднемноголетнего расхода взвешенных наносов р.Обь у г.Барнаул. Средний многолетний вынос наносами основными притоками, впадающими в р.Обь на участке от г.Барнаул до г.Камень-на-Оби (р.Чумыш, Барнаулка), составляет 123,8 кг/с, или около 26% расхода взвешенных наносов у г.Камень-на-Оби.

Для левобережных притоков р.Оби, берущих начало с предгорий Алтая (р.Акуй, Куюча, Песчаная, Чарыш), характерно наличие высокой мутности в период половодья (около 1500 - 2000 г/м<sup>3</sup>), и интенсивный спад мутности на этих реках к меженному периоду (190 - 27 г/м<sup>3</sup>). Период повышенной мутности на этих реках более продолжительный и максимальные величины составляют 2000 - 6000 г/м<sup>3</sup>, а среднегодовые мутности - 150-410 г/м<sup>3</sup>. На р.Чарыш наблюдается увеличение среднегодовой мутности по длине реки от 6,6 г/м<sup>3</sup> у с.Усть-Кумир до 160 г/м<sup>3</sup> пос.Чарышский. Небольшая мутность изменяется соответственно от 12 г/м<sup>3</sup> до 870 г/м<sup>3</sup>.

Весенний сток равнинных притоков р.Обь составляет 97-100% от годового стока, меженный - 0,1-3,0% от годового, летний - 0,5-18% от годового.

На сток взвешенных наносов р.Алей большое влияние оказывают Алейская оросительная система, расположенная в 30 км выше г.Рубцовск и Гилевское водохранилище, которое находится в 230 км выше г.Рубцовск.

### 1.2.3. Краткая характеристика гранулометрического состава взвешенных, донных и влекомых наносов

В качестве показателя крупности взвешенных наносов можно принять содержание в средней пробе частиц  $d < 0,05$  мм. Наибольший процент фракций  $d < 0,05$  мм содержится в створе р.Чумыш у г.Заринск (95,1%), наименьший - в створе р.Обь у г.Камень-на-

-Оби (25,4%). Наиболее мелкий состав наносов характерен для рек бассейнов Чарыша, Ануя, Песчаной, на которых содержание частиц  $d < 0,05$  мм составляет 56-88 %. В средних пробах взвешенных наносов преобладает средний и мелкий песок, пыль, крупный песок наблюдается только в створе р.Кокса у с.Усть-Кокса (9,5%). В крупном составе взвешенных наносов преобладает средний и мелкий песок, пыль (0,5 - 0,05 мм), в мелком - пыль и ил ( $d < 0,05$ ) /2-7/.

В качестве сравнимой характеристики для донных наносов принимают содержание в средней пробе частиц с  $d > 1$  мм. В составе донных наносов рек, рассматриваемой территории, преобладают мелкие фракции. Наличие частиц крупнее 1 мм обнаружено преимущественно в составе донных отложений горных и предгорных рек (р.Чульшман, Иша, Песчаная, Чарыш). Наименьшее содержание частиц  $d > 1$  мм наблюдается на равнинных реках. В крупном составе донных отложений р.Обь у с.Фоминское, р.Иши, р.Песчаная, р.Чульшман преобладает гравий ( $d > 2$  мм), в мелком - песок и пыль ( $d < 0,1$  мм) / 7-12/.

Влекомые наносы измерялись только на 5 створах. Преобладающей фракцией в средней пробе влекомых наносов является мелкий гравий и песок (1,0-0,1 мм).

## Литература

1. Государственный водный кадастр: Ежегодные гидрологические данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши. - Т. I, вып. 10. - Л., 1984. - 370 с.
2. Ресурсы поверхностных вод СССР. Гидрологическая изученность. - Т. I5, вып. 1. - М.: Гидрометеоиздат, 1966. - 230 с.
3. Ресурсы поверхностных вод СССР. Гидрологическая изученность. - Т. I5, вып. 2. - М.: Гидрометеоиздат, 1967. - 340 с.
4. Ресурсы поверхностных вод районов освоения целинных и залежных земель. - Вып. 6. - Л.: Гидрометеоиздат, 1962. - 978 с.
5. Ресурсы поверхностных вод СССР. - Т. I5, вып. 1. - Л.: Гидрометеоиздат, 1969. - 318 с.
6. Ресурсы поверхностных вод СССР. - Т. I5, вып. 2. - Л.: Гидрометеоиздат, 1972. - 408 с.
7. Отчет по метеорологическим и гидрологическим работам, произведенным в районе Акташского рудника 1955 - 56 гг. Гипроникель. - Л., 1957.
8. Ресурсы поверхностных вод СССР. Основные гидрологические характеристики. - Т. I5, вып. 1. - М.: Гидрометеоиздат, 1965. - 224 с.
9. Ресурсы поверхностных вод СССР. Основные гидрологические характеристики. - Т. I5, вып. 1. - Л.: Гидрометеоиздат, 1975. - 260 с.
10. Государственный водный кадастр. Основные гидрологические характеристики. - Т. I5, вып. 1. - Л.: Гидрометеоиздат, 1979. - 488 с.
- II. Ресурсы поверхностных вод СССР. Основные гидрологи-

ческие характеристики. - Т. 15, вып. 2. - Л.: Гидрометеоиздат, 1966. - 328 с.

12. Государственный водный кадастр. Многолетние данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши. - Т. 1, вып. 10. - Л.: Гидрометеоиздат, 1984. - 148 с.

І.З. Химический состав и загрязнение поверхностных  
вод Верхней Оби, рек Катунь, Бия, Чульшман и  
Телецкого озера

А.А.Даниленко, В.С.Коломейчук, В.В.Селегей

І.З.І. Химический состав

Госкомгидромет СССР одна из организаций ведущих планомерные исследования химического состава поверхностных вод в рамках Общегосударственной службы наблюдений и контроля природной среды (ОГСНК). Материалы, полученные Западно-Сибирским управлением по гидрометеорологии, положены в основу настоящей статьи.

В таблице I представлены содержание основных ионов (гидрокарбонатного, сульфатного, хлоридного, магния и кальция), общее содержание органических веществ по БИК<sub>5</sub> и ХИК, содержание биогенных веществ (азота аммонийного, нитритного, нитратного и фосфатов), содержание растворенного кислорода, величины pH и Eh (окислительно-восстановительный потенциал) за период 1978-87 гг. (по пункту Чемал - 1978-85 гг.).

Величины, помещенные в таблицу I были получены следующим образом: пробы воды отбирались в течение года по программе ОГСНК в характерные фазы гидрологического режима (7 раз в год): зимняя межень(III), подъем(IU-U), пик(U-U1) и спад половодья(U1-UП), летняя межень(UШ), осенний паводок(IX-X) и перед ледоставом(IX); на Телецком озере - 4 раза в год: зимняя межень(III), максимальный весенний подъем уровня(U-U1), максимальный прогрев воды(UШ), перед ледоставом(XП). В пунктах гг.Бийск и Барнаул отбор проб на некоторые ингредиенты был упущен, пробы анализировались по методам, утвержденным Госкомгидрометом СССР, а полученные результаты осреднены за весь десятилетний период по отдельным водным объектам и пунктам.

Величины pH и Eh, содержание гидрокарбонатов определялись потенциометрическим методом, содержание сульфитов - весовым, хлоридов - меркуриметрическим, кальция - титриметрическим, содержание растворенного кислорода и биохимическое потребление кислорода за 5 суток (БИК<sub>5</sub>) - иодометрическим(скляночным), величина ХИК - бихроматным, содержание соединений азота - спектро-

фотометрическим, фосфатов - фотометрическим, прочих - расчетным.

Необходимо отметить, что на природный состав воды всех исследуемых водных объектов существенное влияние оказывают результаты хозяйственной деятельности человека. Особенно велико это влияние на величины ВИК<sub>5</sub> и АПК, содержание биогенных веществ.

Для удобства описания нами выделено три подраздела: "р.Катунь", "р.Чулышман", оз.Телецкое, р.Бия", "Верхняя Обь". Этот принцип сохранен и в разделе I.3.2.

РЕКА КАТУНЬ. По величине минерализации воды р.Катунь на всем её протяжении относится преимущественно к маломинерализованным, гидрокарбонатно-кальциевым /1/. За десятилетний период наблюдений (1978-1987 гг.) проведенных ЗапСибгидрометом /2,3/ можно выделить лишь четыре года, когда минерализация воды р.Катунь у с.с.Тюнгур (1978, 1981, 1982 гг.) и Сростки (1979 г.) в отдельные периоды превышала 200 мг/л. Максимальная величина минерализации (с.Тюнгур, 1982 г.) составляла 275,5 мг/л на подъёме половодья и более чем вдвое превышала величину минерализации зимней межени того же года (123,4 мг/л). Аналогичная картина наблюдалась в течение ряда лет (1980-84 гг.) преимущественно в пункте Тюнгур. Такой годовой ход величины минерализации связан очевидно, с интенсификацией процессов промывания продуктов выветривания тальми и паводковыми водами, что и повлекло за собой увеличение содержания главных ионов в речной воде. В подтверждение этого необходимо отметить, что при подавляющем превосходстве в воде гидрокарбонатов перед сульфатами и хлоридами степень роста их концентрации в этот период ниже последних, что связано с худшей растворимостью гидрокарбонатов (в 1982 г. концентрации гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов увеличивались соответственно в 2,1; 3,8; и 3,3 раза). В остальном же годовой ход минерализации обратно пропорционален водности реки. Амплитуда изменчивости минерализации за исследованный период - 34,3-275,5 мг/л. За исключением указанной выше аномалии, величина минерализации во все сезоны года в верховьях р.Катунь меньше, чем в нижнем течении (порой в 1,5 раза).

Питание р.Катунь происходит главным образом за счет атмосферных осадков, воды рек при своём формировании соприкасаются преимущественно с породами и почвами на поверхности земли, ко-

Таблица I

Химический состав вод рр. Катунь, Чулыман, Бия и Обь, Телецкого оз.\*

26

Пункт отбора	r.Катунь-с.Тюнгур	r.Катунь-с.Чемал	r.Катунь-с.Сростки	r.Чулыман-с.Болыкча	оз.Телецкое-с.Артыбаш	р.Бия-г.Бийск		р.Обь-с.Фоминское	р.Обь-р.Барнаул		р.Обь-г.Кемен-на-Оби
	в/г	н/г	в/г	н/г	в/г	н/г	в/г		в/г	н/г	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Eh, мВ	4II	4I2	4I4	42I	429	342 ; 409	405	377 ; 379	424		
pH	7,46	7,52	7,47	7,49	7,40	7,27 ; 7,15	7,3I	7,80 ; 7,80	7,50		
общая минер.	III,8	III,3	III8,0	85,5	71,2	99,7; II4,4	I02,9	I4I,3 ; I50,6	2I7,6		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	69,0	69,I	73,4	54,8	45,3	62,6 ; 65,8	60,I	80,4 ; 86,9	132,4		
Cl <sup>-</sup>	I,5	I,0	I,0	I,2	0,9	I,4 ; 3,9	2,4	2,7 ; 3,4	5,2		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9,4	10,8	I2,9	7,2	6,9	II,4 ; I6,0	I2,0	14,2 ; I7,4	20,I		
Ca <sup>2+</sup>	I9,2	20,2	2I,6	I5,5	I2,7	2I,0 ; 20,2	I8,0	24,0 ; 26,I	35,6		
Mg <sup>2+</sup>	3,I	3,I	3,I	2,6	2,3	3,0 ; 3,2	2,8	5,I ; 5,I	6,9		
O <sub>2</sub>	I0,20	I0,70	I0,90	II,00	II,10	I0,20 ; I0,22	I0,60	I0,80 ; I0,30	I0,05		
Ионный состав, мм/л, по Горячеву											
БИК <sub>3</sub>	I,54	I,68	I,86	I,70	I,24	I,80 ; 3,4I	2,74	2,30 ; 2,90	I,77		
XIK	6,4	5,6	7,7	9,5	7,3	8,0 ; 9,5	8,7	I0,7 ; I3,6	7,6		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,16	0,17	0,6I	0,35	0,12	0,34 ; 0,60	0,67	0,34 ; 0,45	0,29		

Окончание Таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Биогенные в-ва, мкг./л; амг/л									
$NO_2^-$	0,008	0,005	0,024	0,004	0,004	0,025 ; 0,049	0,041	0,006 ; 0,16	0,026
$NO_3^-$	0,36	0,16	0,27	0,12	0,12	0,32 ; 0,47	0,27	0,42 ; 0,46	0,27
$\Sigma N$	0,50	0,28	0,85	0,45	0,23	0,66 ; I,II	0,99	0,71 ; 0,83	0,55
фосфаты	0,019	0,020	0,050	0,013	0,010	0,032 ; 0,067	0,055	0,014 ; 0,023	0,026

\*) по данным ЗапСибгидромета в среднем за период 1978-1987 гг.

торые уже достаточно перемыты и содержат мало растворимых солей. В связи с этим большее влияние на формирование ионного состава воды реки оказывают мало растворимые карбонатные породы. Содержание гидроаргонатов в воде р.Катунь колебалось в течение 1978-1987 гг. в пределах 14,0-183,0 мг/л. Содержание других анионов в этот период было значительно ниже; хлорид-ионов - 0,3-3,8 мг/л, сульфат-ионов - 1,7-74,6 мг/л. Содержание ионов кальция колебалось в пределах 7,0-36,6 мг/л, магния 0,1-9,0 мг/л.

Содержание легкоокисляемых органических веществ (по БИК<sub>2</sub>) вода р.Катунь в течение 1978-1987 гг. от 0,31 до 5,92 мг/л. Иначе-нибудь существенные закономерности колебания концентраций последних как по времени, так и по длине реки выявить трудно. Повторяемость превышения ПДК по БИК<sub>2</sub> (3,0 мг/л) достаточно низка - 7,4% проб.

Количество общего азота в воде р.Катунь, в основном, колеблется в пределах десятых долей мг N/л (особенно на участке реки от с.Гонгур до пгт Чемал). Содержание азота аммонийного колебалось в течение вышеуказанного периода в широких пределах - от 0,1 до 4,18 мг N/л. Последняя величина (превышающая ПДК более чем в 10 раз) наблюдалась у с.Сростки и связана, как и в других пунктах, со смывом загрязняющих веществ дождевыми паводковыми водами.

Содержание азота нитритного в основном колеблется в пределах тысячных долей мг N/л. Однако в районе с.Сростки периодически наблюдались повышения концентраций азота нитритов, иногда достигавшие десятых долей мг/л - 0,250-0,266 мг N/л (12,5-13,3 ПДК).

Оба вышеуказанных иона в процессе нитрификации превращаются в нитрат-ион. Концентрации азота нитратного колеблются преимущественно в пределах десятых долей мг N/л, однако в 1986 г. (одна проба за весь исследовавшийся период) наблюдалось повышение концентрации азота нитратов до 4,88 мг N/л, что связано, очевидно, с поступлением в реку загрязняющих веществ с/хозяйственного или хозяйственного происхождения.

В целом же содержание соединений азота в воде р.Катунь на всём её протяжении невелико и постепенно нарастает от истока реки к устью.

Содержание фосфатов в воде р.Катунь на протяжении периода 1978-1987 гг. колебалось в основном в пределах сотых и тысячных

долей мг/л. Однако за последние три года (1985-1987 гг.) ус. Сростки наблюдался рост числа концентраций измеряемых десятыми долями мг/л. В целом же амплитуда колебаний содержания фосфатов в р.Катунь составляет 0,000-0,241 мг/л. Увеличение содержания фосфатов в воде р.Катунь связано, возможно, с применением на сельхозугодьях, расположенных на территории водосбора, фосфорных удобрений и фосфорорганических пестицидов.

Амплитуда колебаний величины pH лежит в пределах 6,40-8,05. Наименьшие величины pH приходятся, в основном, на периоды максимальной водности и определяются очевидно, более низкими величинами pH атмосферных осадков /1/. Величине Еи изменялась в воде р.Катунь в пределах 311-521 мВ.

РЕКА ЧУЛЫШМАН, ОЗ.ТЕЛЕЦКОЕ, РЕКА БИЯ. Указанные водные объекты имеют малую минерализацию, изменяющуюся в пределах 44,0-223,0 мг/л. Наименьшая амплитуда изменения минерализации в воде Телецкого озера - 58,9-87,9 мг/л. Во все сезоны года вода р.Чулышман, оз.Телецкого и р.Бия относятся к гидрокарбонатному классу группы кальция. Однако в воде р.Бия в районе г.Бийска наблюдалось случаи существенного повышения содержания сульфатов (особенно после 1983 г.), в периоды половодья и паводков. Один из вероятных источников сульфатов - выбросы сернистого газа в атмосферу предприятиями г.Бийска и насыщение сульфатами атмосферных осадков. Содержание гидрокарбонатов в воде р.Чулышман, оз.Телецкого, р.Бии изменялось на протяжении периода 1978-1987 годов в пределах 15,9-199,5 мг/л, сульфатов - 3,3-43,1 мг/л, хлоридов - 0,4-14,8 мг/л, ионов кальция - 2,7-61,0 мг/л. В целом годовой ход минерализации на всех указанных водных объектах обратно пропорционален водности.

Содержание легкоокисляемых органических веществ (по БПК<sub>5</sub>) в воде р.Чулышман, оз.Телецкого и р.Бии, как и в воде р.Катуни, сравнительно незначительно и не превышало за весь исследовавшийся период 11,00 мг/л. Максимальная величина наблюдалась в воде р.Бия в районе г.Бийска, где на качество воды оказывают влияние сточные воды предприятий города. В связи с этим процент превышения ПДК (3мг/л) по БПК<sub>5</sub> в пробах воды р.Бия у г.Бийска составляет 20%, а в пробах воды р.Чулышман и Телецкого озера (как и в про-

ных предприятий гг. Бийска, Барнаула, Новоалтайска, Камня-на-Оби. Величина pH в воде р.Обь колебалась в пределах 6,25-8,00 у с.Фоминское, 6,95-8,70 у г.Барнаула, 6,55-8,65 у г.Камня-на-Оби. Величина Eh, характеризующая окислительно-восстановительный потенциал, изменялась в пределах 305-561 мВ. Однако в ноябре 1982 и сентябре 1985 годов в воде р.Обь у г.Барнаула величина Eh снижалась соответственно до 130-139 и 117 мВ.

### I.3.2. Содержание некоторых загрязняющих веществ в воде р.р. Катунь, Чулым, Телецкого оз., р.р. Бия и Обь

В таблице 2 представлены сведения по содержанию некоторых загрязняющих веществ - фенолов, нефтепродуктов, взвешенных веществ, металлов (меди, хрома, железа) за период 1978-87 гг.

Сведения в таблице 2 получены ЗапСибгидрометом /2,3/ (как и в предыдущей таблице I, аналогично проводился отбор проб и подсчет средних). Содержание летучих с паром фенолов определялось фотометрическим методом с диметиламиноантранином, нефтепродуктов - методом тонкослойной хроматографии, меди - спектрографическим методом, хрома общего и железа общего - фотометрическим методом, взвешенных веществ - весовым. Концентрация взвешенных веществ определялась с использованием фильтра "белая лента".

Р. КАТУНЬ. Из числа загрязняющих веществ, содержащихся в воде р.Катунь, основными являются три: нефтепродукты, фенолы и соединения меди. Содержание нефтепродуктов колебалось в пределах 0,05-3,91 мг/л, что превышает ПДК в 1-78,2 раза. Чаще всего причиной увеличения содержания нефтепродуктов являются повышения уровня воды. Большинство автотранспортных коммуникаций, жилых и хозяйственных сооружений на Алтае расположено в пределах долин рек в непосредственной близости от водных объектов и служат основными источниками поступления нефтепродуктов в водную среду.

Содержание фенолов в воде р.Катунь составляет 0,000-0,025 мг/л (последняя величина превышает ПДК в 25 раз). Появление фенолов в воде связано как с естественными процессами биохимического превращения некоторых органических веществ, так и по причинам антропогенного характера, например, при дезинфекции домашних

воды р.Обь относится к водам малой и средней минерализации /1/. Во все сезоны года величина минерализации нарастает от истока к Новосибирскому водохранилищу, что связано с возрастающей минерализацией притоков. Так в районе с.Фоминское минерализация воды р.Обь изменилась в пределах 44,5-196,9 мг/л, в районе г.Барнаула - 82,6-302,6 мг/л, в районе г.Камень-на-Оби - 104,9-394,9 мг/л. Содержание гидрокарбонатов в воде р.Обь от с.Фоминское до г.Камень-на-Оби превосходит содержание сульфат-ионов в различные сезоны года в 5-8 раз, а хлорид-ионов - в 20-60 раз. В течение года колебания минерализации воды р.Обь, как правило, обратно пропорционально водности реки.

Содержание легкоокисляемых органических веществ (по БПК<sub>5</sub>) во многом определяется сбросом загрязняющих веществ в реку Обь промышленными и коммунальными предприятиями гг.Бийска, Барнаула, Новоалтайска, Камня-на-Оби. Так в районе с.Фоминское величина БПК<sub>5</sub> изменялась от 0,98 мг/л до 7,58 мг/л, в районе гг.Барнаула, Новоалтайска - 0,51-8,59 мг/л, в районе г.Камень-на-Оби - 0,05-4,60 мг/л.

Количество общего азота изменилось в течение периода 1978-87 гг. по всей Верхней Оби приблизительно в одних пределах - в районе с.Фоминское - 0,03-5,08 мг N/л, в районе г.Барнаула - 0,00-5,28 мг N/л, г.Камень-на-Оби - 0,00-4,80 мг N/л. Содержание азота аммонийного изменилось по Верхней Оби в пределах 0,00-4,50 мг N/л (до II,5 ПДК), азота нитратного - 0,00-1,50 мг N/л. Содержание азота нитритного колебалось в районе с.Фоминское в пределах 0,000-0,272 мг N/л (до 14 ПДК), в районе г.Барнаула 0,000-0,225 мг N/л (до II,2 ПДК), в районе г.Камень-на-Оби - 0,000-0,526 мг N/л (до 26,3 ПДК). На содержание соединений азота в воде р.Обь как видно оказывает сброс промышленных и, особенно, хозяйственных сточных вод.

Содержание фосфатов преимущественно измерялось тысячными и сотыми мг/л, лишь максимальные величины достигали у с.Фоминского 0,127 мг/л, у г.Барнаула - 0,115 мг/л, у г.Камень-на-Оби - 0,185 мг/л. Максимальные величины наблюдались в периоды повышения уровней и связаны, очевидно, со смывом фосфорсодержащих веществ поверхностным стоком, однако не следует исключать и такие источники как сточные воды промышленных и коммунально-хозяйствен-

ных предприятий гг.Бийска, Барнаула, Новоалтайска, Камня-на-Оби.

Величина pH в воде р.Обь колебалась в пределах 6,25-8,00 у с.Фоминское, 6,95-8,70 у г.Барнаула, 6,55-8,65 у г.Камня-на-Оби. Величина Eh, характеризующая окислительно-восстановительный потенциал, изменялась в пределах 305-561 мВ. Однако в ноябре 1982 и сентябре 1985 годов в воде р.Обь у г.Барнаула величина Eh снижалась соответственно до 130-139 и 117 мВ.

### 1.3.2. Содержание некоторых загрязняющих веществ в воде р.р.Катунь, Чулышман, Телецкого оз., р.р. Бия и Обь

В таблице 2 представлены сведения по содержанию некоторых загрязняющих веществ - фенолов, нефтепродуктов, взвешенных веществ, металлов (меди, хрома, железа) за период 1978-87 гг.

Сведения в таблице 2 получены ЗапСибгидрометом /2,3/ (как и в предыдущей таблице I, аналогично проводился отбор проб и подсчет средних). Содержание летучих с паром фенолов определялось фотометрическим методом с диметиламиноантипирином, нефтепродуктов - методом тонкослойной хроматографии, меди - спектрографическим методом, хрома общего и железа общего - фотометрическим методом, взвешенных веществ - весовым. Концентрация взвешенных веществ определялась с использованием фильтра "белая лента".

Р. КАТУНЬ. Из числа загрязняющих веществ, содержащихся в воде р.Катунь, основными являются три: нефтепродукты, фенолы и соединения меди. Содержание нефтепродуктов колебалось в пределах 0,05-3,91 мг/л, что превышает ПДК в 1-78,2 раза. Чаще всего причиной увеличения содержания нефтепродуктов являются повышение уровня воды. Большинство автотранспортных коммуникаций, жилых и хозяйственных сооружений на Алтае расположено в пределах долин рек в непосредственной близости от водных объектов и служат основными источниками поступления нефтепродуктов в водную среду.

Содержание фенолов в воде р.Катунь составляет 0,000-0,025 мг/л (последняя величина превышает ПДК в 25 раз). Появление фенолов в воде связано как с естественными процессами биохимического превращения некоторых органических веществ, так и по причинам антропогенного характера, например, при дезинфекции домаш-

Таблица 2

## Содержание загрязняющих веществ \*)

№ пп	Пункт отбора	Загрязняющие вещества					
		Fe общий (мг/л)	Cu <sup>2+</sup> (мкг/л)	Cz общий (мкг/л)	фенолы (мг/л)	нефте- продукты (мг/л)	взвешен- ные ве- щества (мг/л)
1.	р.Катунь - с.Тонгур	0,08	3,0	3,0	0,006	0,40	36,6
2.	р.Катунь- с.Чемал	0,07	2,0	3,0	0,004	0,65	39,3
3.	р.Катунь- с.Сростки	0,26	6,0	3,0	0,006	0,65	58,2
4.	р.Чулышман-с.Балыкча	0,10	4,0	3,0	0,009	0,30	36,5
5.	оз.Телецкое - с.Артыбаш	0,02	5,0	3,0	0,008	0,30	4,7
6.	р.Бий - г.Бийск в/г	0,28	4,0	4,0	0,008	0,71	27,2
		и/г	0,26	6,0	4,0	0,008	57,7
7.	р.Обь - с.Фоминское	0,31	4,0	4,0	0,005	0,48	59,3
8.	р.Обь - г.Барнаул в/г	0,38	4,0	2,0	0,010	0,43	66,6
		и/г	0,39	4,0	2,0	0,012	70,1
9.	р.Обь - г.Камень-на-Оби	0,11	4,3	3,4	0,012	0,49	109,9

\*) по данным ЗапСибгидромета в среднем за период 1978-87 годов.

животных в пределах поймы реки производными фенола.

Довольно высок естественный фон содержания в воде р.Катунь соединений меди, концентрации которых колебались в пределах 0,000–0,023 мг/л. Максимальная величина наблюдалась в период половодья в районе с.Тюнгур.

Содержание взвешенных веществ в воде р.Катунь колебалось от практически нулевых значений перед ледоставом до 383,0 мг/л во время половодья.

РЕКИ ЧУЛЫШМАН, БИЯ; ТЕЛЕЦКОЕ ОЗЕРО. Содержание нефтепродуктов в воде р.Чулышман и Телецкого озера колебалось соответственно в пределах 0–2,92 мг/л (до 58 ПДК) и 0,09–1,04 мг/л (2–21 ПДК) в воде р.Бия у г.Бийска величины концентраций были несколько выше, особенно в конце 70-х годов – максимальная величина достигала 8,48 мг/л (около 170 ПДК).

На величину концентрации нефтепродуктов в воде Телецкого озера существенное влияние оказывают естественные процессы разложения органических веществ в условиях недостатка кислорода на больших глубинах, сопровождающиеся выделением метана и других сопутствующих ему углеводородов. В ледостав последние скапливались в поверхностном горизонте подо льдом.

Верхние предела изменения концентраций фенолов в воде р.Чулышман, Телецкого озера, р.Бия достигали за исследовавшийся период соответственно 0,047; 0,018; 0,042 мг/л (соответственно 47,18 и 42 ПДК).

Содержание соединений меди в воде р.Чулышман и Телецкого озера не превышало 0,016 мг/л, а в воде р.Бия у г.Бийска достигало 0,100 мг/л, хотя в абсолютном большинстве проб содержание меди измерялось тысячными мг/л.

Причины загрязнения указанных водных объектов нефтепродуктами, фенолами и медью в основном, те же что и для р.Катунь. Однако на качество воды р.Бия в районе г.Бийска оказывает существенное влияние предприятия Бийского промузла.

ВЕРХНЯЯ ОБЬ. Содержание нефтепродуктов в воде р.Обь колебалось в течение 1978–87 гг. в широких пределах: 0,06–2,26 мг/л (1–45 ПДК) в районе с.Фоминское, 0,02–5,64 мг/л (0,5–113 ПДК), в

районе г.Барнаул, 0,05-4,65 мг/л (I-93 ПДК) в районе г.Камень-на-Оби. В широких пределах изменялись и концентрации фенолов: у с.Фоминское - 0,002-0,043 мг/л (2-43 ПДК), у г.Барнаула - 0,000-0,136 мг/л (0-136 ПДК), у г.Камень-на-Оби - 0,000-0,030 мг/л (0-30 ПДК). Однако в последние 3-5 лет максимальные концентрации указанных загрязняющих веществ существенно снизились, что связано, очевидно, с улучшением работы очистных сооружений предприятий и организаций, сбрасывающих сточные воды в р.Обь и её притоки и проведением других водоохранных мероприятий, уменьшением числа залповых и аварийных сбросов загрязняющих веществ.

Содержание соединений меди колебалось в пределах 0-0,024 мг/л, что является следствием высокого естественного фона источников и верхних притоков р.Обь.

## Литература

1. Алекин О.А. Общая гидрохимия. - Л.: Гидрометеоиздат, 1948. - 203 с.
2. Гидрохимический бюллетень: Материалы наблюдений за загрязненностью поверхностных вод на территории деятельности ЗапСибгидромета. - Новосибирск, 1978-84. - С. 4I - 64.
3. Государственный водный кадастр: О режиме и ресурсах поверхностных вод суши I984 - 87 гг. Ч. 1 и 2. - Т. I (18), вып. I0, II. - Новосибирск, I985 - 88. - 96 с.

#### I.4. Тяжелые металлы в почвах и водах

бассейна реки Катунь

М.А.Мальгин

Данных по интересующим химическим элементам, в частности, свинец, цинк, кадмий, мышьяк в почвах бассейна реки Катунь почти нет, имеется лишь информация о меди /1/ и ртути /2/.

##### I.4.I. Медь

Известно, что уровень содержания тяжелых металлов в почве наследуется от уровня концентрации их в почвообразующей породе /3/.

Почвообразующие породы района строительства Катунских ГЭС неодинаковы по своему происхождению и химическому составу. Различаются они и по содержанию меди (табл. I) /1/.

Таблица I /1/

Содержание меди в наиболее распространенных почвообразующих породах \*)

Почвообразующие породы	Число проб <i>n</i>	Разброс значений	<i>M ± m</i>	<i>V</i> , %
			мг/кг	
Эловио-делювий хлоритовых сланцев	11	28,5-60,3	39,6±3,2	26,8
Эловио-делювий песчаников	9	21,4-41,7	27,7±2,2	23,6
Аллювий песчано-галечниковый	21	16,2-50,0	35,4±2,3	29,5
Лессовидные карбонатные суглинки	56	18,0-57,5	29,3±1,2	25,3

\*) В табл. I и других принятые следующие обозначения вариационно-статистических показателей: *n* - объем выборки или число образцов; *l/m* - лимиты, т.е. наименьшее и наибольшее значение признака; *M* - средняя арифметическая; *m* - ошибка средняя арифметическая; *V* - коэффициент вариации, показателя разнообразия.

Сравнивая средние содержания меди в почвообразующих породах исследуемого региона с подобными из европейской части СССР, приходим к выводу, что на Алтае в них меди в 2 раза больше.

Валовое содержание меди в почвах Горного Алтая по данным /1/ варьирует от 8,2 до 158 мг/кг. Среднее содержание её в почвенной толще горной страны равно 31,6 мг/кг (при  $n = 1220$ ,  $V = 45\%$ ), что в 1,5 раза больше, чем в почвах Русской равнины /3/ и в целом в почвах СССР /4/. Здесь следует заметить, что первые данные о содержании меди в почвах Горного Алтая (среднее содержание 5,8 мг/кг), опубликованные М.Г.Коломийцевой /5/, ошибочны. Это отмечалось нами ещё в 1966 г./6/.

Повышенные концентрации валовой меди в почвах и почвенном покрове Горного Алтая объясняются обогащённостью микроэлементом горных пород, на дериватах которых формируется почвенный покров. Роль других факторов не столь существенна. Содержание микроэлемента мало зависит от направленности почвообразовательного процесса.

Среднее содержание меди в отдельных типах почв, а также в разнотипных почвах в пределах природного пояса, за небольшим исключением, почти не различается (табл. 2) /1/.

Медь по профилю горноалтайских почв распределается достаточно равномерно. Лишь иногда проявляется тенденция некоторого концентрирования элемента в гумусовом горизонте, особенно в почвах степного почвообразования. Нередки случаи и неравномерного распределения, когда максимум меди в нижних горизонтах, что достаточно четко прослеживается в почвах с промывным типом водного режима.

Почвы по содержанию валовой меди нами /1/ сгруппированы и составлена схематическая карта (рис. I). На карте четко выделяется контур с повышенным содержанием меди (40–60 мг/кг), охватывающий верхнюю и среднюю часть бассейна Катуни вплоть до створа намечаемого каскада Катунских ГЭС. Повышенное содержание меди (в 2 раза выше кларака) связано с достаточно высоким содержанием её в горных породах этой части Алтайской горной страны.

Медь в почвах находится в различных соединениях. По Я.В.Неве /7/ в почве находятся следующие формы меди: 1) водорастворимая, 2) обменная, 3) медь в труднорастворимых медных солях;

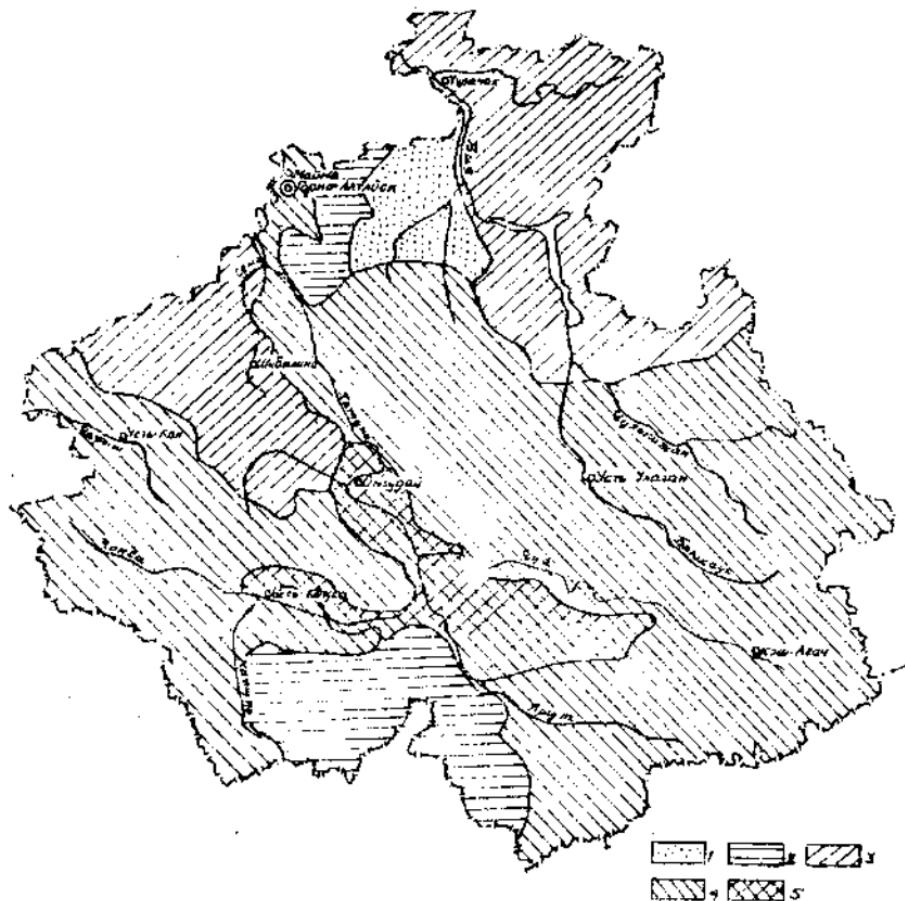


Рис.1. Схематическая карта содержания валовой меди (мг/кг) в гумусовом горизонте почв Горного Алтая

Таблица 2 /I/

Содержание валовой меди в наиболее распространенных почвах Горного Алтая

Почвы	n	<i>lim</i>	<i>M ± m</i>	<i>σ</i>	<i>V, %</i>
		МГ/КГ			
<u>Почвы высокогорного пояса</u>	42	16,1-50,1	32,8 ± 1,63	10,61	32
Горно-тундровые	27	16,8-50,1	23,9 ± 1,92	9,97	29
Горно-луговые	15	16,1-47,8	31,0 ± 3,05	11,81	36
<u>Почвы горно-лесного пояса</u>	379	8,2-60,3	25,5 ± 0,53	10,34	40
Горно-лесные бурые	33	21,6-60,3	33,3 ± 1,77	10,19	30
Горно-лесные серые и дерново-глубоко-подзолистые	287	8,2-42,6	22,2 ± 0,44	7,50	34
Горно-лесные черноземовидные	59	21,8-56,2	37,3 ± 1,49	11,40	31
<u>Почвы лесостепных низкогорий (черноземы выщелоченные и оподзоленные)</u>	97	17,0-45,7	29,9 ± 0,66	6,50	22
<u>Почвы межгорных котловин и речных долин</u>	423	II,5-71,2	32,1 ± 0,48	10,00	31
Черноземы типичные, обыкновенные, южные	241	17,0-71,2	30,8 ± 0,60	9,30	30
Каштановые	182	II,5-67,6	33,7 ± 0,79	10,60	32

- 4) медь в минералах; 5) медь в металлоорганических соединениях;
- 6) подвижная или усвояемая растениями.

Наиболее подвижна — водорастворимая медь, находящаяся в небольшом количестве в почвенном растворе в ионной форме.

Обменная медь есть часть общей меди, участвующая в форме катиона в обменных реакциях. Она адсорбирована органическими и минеральными коллоидами почвы.

Труднорастворимыми соединениями меди являются закись и окись меди и гидраты их. Нерастворимы в воде также карбонаты и фосфаты меди.

Металлоорганическими соединениями меди в почвах могут быть медьсодержащие ферменты, например, полифенолоксидаза, аскорбиноксидаза, а также иные органические соединения, способные связывать микроэлемент по типу хелатов.

И, наконец, подвижная, или усвояемая растениями, медь. Эта форма не является химически индивидуальным соединением, а представляет растворимую в разбавленных кислотах часть валовой меди. В настоящее время для извлечения из почвы этой формы микроэлемента широко пользуются 1-н раствором HCl. По имеющимся данным /1/, концентрация подвижной меди в почвах Горного Алтая колеблется в широком диапазоне (табл. 3). Среднее содержание в 2 раза выше, чем в почвах СССР /4/ и в 3 — в почвах Русской равнины и Европейской части СССР /8,9/.

Судя по приведенным на схематической карте данным (рис. 2) наиболее высокие содержания подвижной меди в гумусовом горизонте почв в Центральном и Юго-Восточном Алтае (в почвах верхнего и среднего течения Катуни и её притоков).

Контуры повышенного содержания валовой меди и подвижной формы её почти совпадают, о чём свидетельствуют также данные корреляционного анализа /1/.

При высокой подвижности меди в почвах возможны значительные миграции её с повышенных элементов рельефа в пониженные (особенно на крутых склонах) с внутрипочвенным боковым стоком в ручьи, мелкие речки, далее в Катунь и вынос с водами реки за пределы горной страны.

Медь в природных водах встречается как в ионной форме, так и в виде комплексных соединений с различными органическими веществами. Большинство известных в природе медных соединений отно-

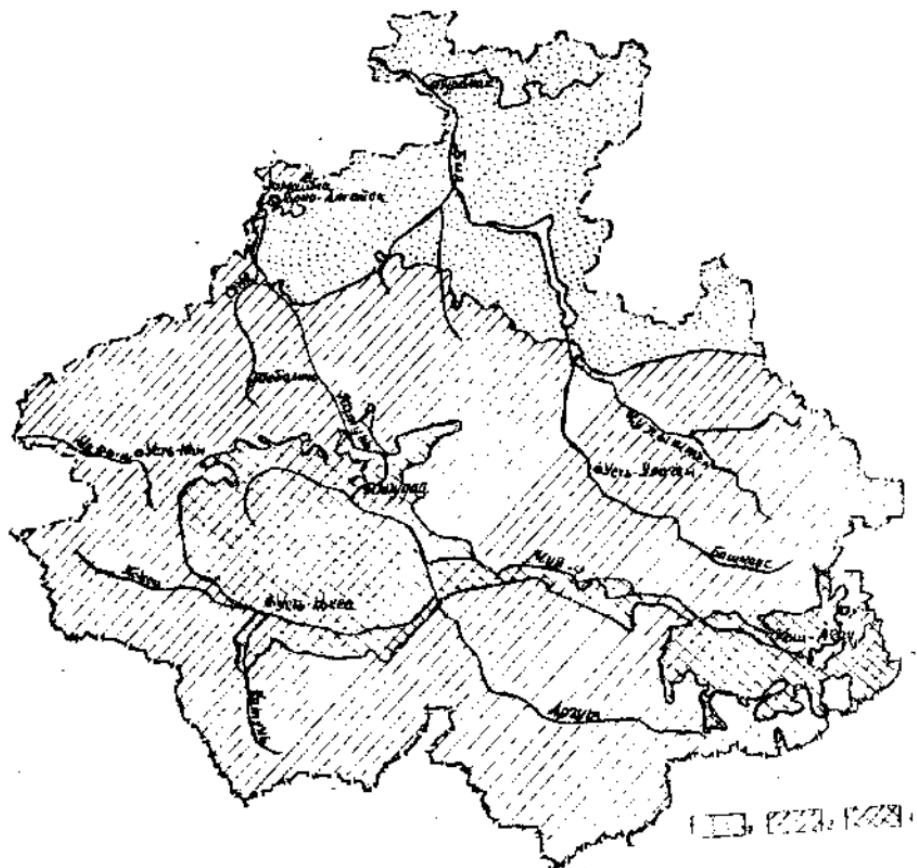


Рис. 2. Схематическая карта содержания подвижной молибдена (мг/кг) в гумусовом горизонте почв Горного Алтая

сится к соединениям двухвалентной меди. Хлориды, нитраты и сульфаты меди хорошо растворяются в воде; карбонаты, фосфаты, силикаты и сульфиды – труднорастворимы и нерастворимы.

Первые единичные сведения о содержании меди в природных водах Горного Алтая принадлежат М.Г.Коломийцевой /5/. Ею показано, что концентрация меди в водах рек колеблется от 0,6 до 8,3 мг/кг. В более поздних публикациях /1,6,10/ указывается на коле-

Таблица 3 /1/  
Содержание подвижной меди в почвах Горного Алтая

	n	<i>lim</i>	<i>M<sub>sp</sub></i>	<i>V, %</i>
		мг/кг		
В целом в почвенной толще	1316	следы-22,0	6,68±0,1	51
В горизонте A <sub>1</sub> (A <sub>max</sub> )	205	1,0-16,7	7,3 ±0,2	41

Таблица 4 /1/  
Содержание меди в водах рек бассейна Катуни

Река	Исследовано проб	Cu мкг/л	Река	Исследовано проб	Cu мкг/л
Катунь	6	5,1	Мульта	2	5,4
Кокса	3	9,4	Терехта	3	4,6
Урсул	4	9,0	Аккол	2	5,9
Чуя	3	4,8	Сема	3	3,0
Б.Ильгумень	2	10,0	Майма	3	8,4
Б.Яломан	3	10,7	Иша	4	13,7

жение концентраций меди в природных водах Горного Алтая от 1,5 до 30 мкг/л, при средней величине 8,6 мкг/л. Содержание меди в водах некоторых рек бассейна Катуни показано в табл. 4. В притоках Катуни (Кокса, Урсул, Б.Ильгумень, Б.Яломан) концентрация меди в 2 раза выше, чем в Катуни. Причины не ясны.

Различия в содержании меди в водах в зависимости от сезона несущественны: в весенне-летних водах  $9,4 \pm 1,7$  мкг/л (*V* =77%),

з осенне-зимних -  $8,1 \pm 0,9$  мкг/л ( $V = 57\%$ ).

Находясь в растворенном состоянии, медь высосится с водами за пределы региона. С учетом среднегодового стока и содержания меди в воде устьевой части Катуни расчитан годовой вынос её. Он равен 109 т в год /I/. Процесс миграции может усиливаться при неправильных рубках лесных массивов и в результате трелевки древесины на склонах, вызывающих эрозию почв. С эродированных почв повышается миграция микроэлемента не только в виде растворов, но и с илестыми частицами почв, всегда обогащенных микроэлементом.

Медь, находящаяся в составе илестых (механических) частиц, может осаждаться на дно будущего водохранилища.

Гидросеть Горного Алтая по типу питания делится на три гидрологических района: высокогорно-ледниковый, среднегорный и низкогорный. Концентрация меди в водах в зависимости от гидрологического района неодинакова (табл. 5).

Таблица 5  
Содержание меди в водах гидрологических районов  
Горного Алтая /I/

Гидрологический район	Число проб <i>n</i>	<i>lim</i>	<i>M ± m</i>	<i>s</i>	<i>V, %</i>
		пределы	мкг/л		
Высокогорно-ледниковый	12	3,0-15,1	$6,6 \pm 0,9$	3,3	51
Среднегорный	14	3,2-30,0	$9,7 \pm 1,8$	6,7	69
Низкогорный	21	1,5-24,3	$8,2 \pm 1,3$	6,3	76

В высокогорном гидрологическом районе в водах меди существенно меньше, чем в двух других.

Оценим воды Горного Алтая по содержанию в них меди с санитарно-гигиенических позиций. Международный стандарт качества питьевой воды /II/ допускает содержание меди 1000-1500 мкг/л, наш отечественный ГОСТ не более 1000 мкг/л. Обнаруженные концентрации меди в водах Катуни, да и всего Горного Алтая на два порядка ниже указанных пределов.

#### I.4.2. Ртуть

Повышенные концентрации ртути в природе (компонентах ландшафта) связаны с её месторождениями, рудопроявлениями и ореолами рассеяния.

В Горном Алтае известны два месторождения ртути: Чаган-Узунское и Акташское. Оба находятся в бассейне р.Чуя. Акташское месторождение разрабатывается несколько десятилетий. Повышенные концентрации ртути, в виде минерала её - киновари, обнаружены также в окрестностях среднего течения Катуни и впадающих на этом отрезке её притоков (по несколько зерен киновари в шлихе). Район с повышенным содержанием ртути в породах простирается по катунскому разлому от Чаган-Узуна до Чемала.

Ртуть в почвах Горного Алтая исследовалась /2/ в связи с возникшим предположением о негативном влиянии повышенных концентраций этого элемента (как дополнительного фактора) на тяжесть течения эндемического зоба /12/. В Горном Алтае в связи с дефицитом иода в компонентах ландшафта это заболевание широко распространено у животных и человека /13/.

Ртуть исследовалась в почвах района ртутного рудника, ртутной провинции и вне её. Результаты, представленные в табл. 6 /2/ свидетельствуют о том, что направленность почвообразовательного процесса не влияет на содержание ртути в почвах, а всецело зависит от обогащенности коренных и почвообразующих пород ртутью. Почвы, развитые в ртутной провинции, содержат этот элемент в десятки раз больше, чем вне её, а в районе ртутного месторождения - более чем в сто раз.

Распределяется ртуть по почвенному профилю неравномерно (табл. 7) /2/. Максимум её приурочен к гумусовому горизонту. Особенно четко это выражено в почвах ртутной провинции. В типе подзолистых почв ртуть аккумулируется в ильлювиальном горизонте.

Ртуть в водах. Уровень содержания ртути в воде служит показателем концентрации её во внешней среде и миграции с водами из данного региона. Имеются опубликованные данные о содержании ртути в речных водах района рудника Акташ /2/. Пробы воды отбирались в период начала весеннего паводка на глубине 0,5 м в 1 м от берега. Результаты исследований, показаны в табл. 8, свидетель-

Таблица 6 /2/

Содержание ртути в почвах Горного Алтая (гор. А1, Алак)

Почва	Ртуть, мг/кг	Изучено образцов
<u>В районе ртутного рудника</u>		
Горно-лесные и горно-степные	6,0 - 12,0	18
<u>В районе ртутных провинций</u>		
Горно-луговые и горно-лесные оподзоленные (Центральный Алтай)	0,3 - 0,4	24
Горно-лесные и горно-тундровые	1,6 - 2,4	19
<u>Вне ртутной провинции</u>		
Горно-степные (Центральный и Северный Алтай)	0,08-0,12	61
Горно-лесные оподзоленные (Северо-Восточный Алтай)	0,04-0,12	23

Таблица 7 /2/

Распределение ртути по профилю почв

Почва	Глубина образца см	Ртуть, мг/кг	Почва	Глубина образца см	Ртуть, мг/кг
<u>Вне ртутной провинции</u>					
Дерново-подзолистая	0-10	0,08	Чернозем выше лоченный	0-20	0,12
	10-20	0,12		29-39	0,12
	26-30	0,08		48-58	0,02
	50-60	0,20		66-76	0,02
	70-80	0,16		83-93	0,02
	90-105	0,12		106-116	0,02
	145-150	0,06		135-145	0,04
<u>В ртутной провинции</u>					
Горно-лесная бурая-	2-7	2,40	Горно-тундровая	7-12	1,60
	7-12	0,72		14-24	0,32
	13-23	0,32		35-45	0,16
	30-40	0,24			

Таблица 8 /2/  
Содержание ртути в речных водах

Река и место взятия пробы	Ртуть, мг/л
Ярлы-Яры, выше впадения стока завода	0,01
Ярлы-Яры, ниже впадения стока завода (пос. Средний Акташ)	0,03
Ярлы-Яры, в районе пос. Нижний Акташ	0,005
Белая, выше впадения р. Ярлы-Яры	следы
Белая, ниже впадения р. Ярлы-Яры	0,025
Чибит, выше впадения р. Белой	0,003
Чибит, ниже впадения р. Белой	0,015
Чибит, в районе пос. Мёны	0,004
Мёны, до впадения в р. Чибит	0,002
Чибит, в районе с. Чибит	0,015

ствуют о следующем:

1) в речных водах района Акташского рудника обнаружены повышенные содержания ртути;

2) ниже места впадения заводского стока в реку концентрация ртути в водах резко повышается (в 3 раза). После впадения небольших дополнительных притоков концентрация ртути в воде заметно падает за счет разбавления и возможного осаждения. В 5 км ниже впадения заводского стока концентрация ртути падает в 2 раза. Речка Чибит в сравнении с рекой Чуя, а тем более рекой Катунь ничтожно мала. Надо полагать, что повышенные концентрации ртути в её водах мало влияют на концентрацию этого элемента в водах полноводной р. Катунь.

## Литература

1. Мальгин М.А. Биогеохимия микроэлементов в Горном Алтае. - Новосибирск: Наука, 1978. - 272 с.
2. Еротов В.П., Мальгин М.А. Ртуть в почвах и поверхностных водах Горного Алтая // Вопросы химизации сельского хозяйства Алтая. - Барнаул, 1966. - С. 14 - 17.
3. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. - М.: Изд-во АН СССР, 1957. - 238 с.
4. Ковалевский В.В., Андрианова Г.А. Микроэлементы в почвах СССР. - М.: Наука, 1970. - 179 с.
5. Коломийцева М.Г. Содержание и соотношение некоторых микроэлементов (Йода, фтора, меди, кобальта) во внешней среде и тканях человека в районе зобной эндемии (по материалам Алтайского края): Автореф. докт. дисс. - М., 1961. - 25 с.
6. Мальгин М.А. К биогеохимии и агрохимии меди в Горном Алтае // Генетические особенности почв Обь-Иртышского междуречья и Горного Алтая. - Новосибирск: Наука, 1966. - С. 103 - 117.
7. Пейве Я.В. Микроэлементы и ферменты. - Рига, 1960. - 136 с.
8. Зырин Н.Г. Распределение и варьирование содержания микроэлементов в почвах Русской равнины // Почвоведение. - 1968, № 7. - С. 77 - 90.
9. Зборицук Ю.Н., Зырин Н.Г. Среднее содержание В, Mn, Co, Cu, Zn, Mo и J в почвах европейской части СССР // Агрономика. - 1974. - № 3. - С. 88 - 94.
10. Мальгин М.А. О содержании микроэлементов в водах Алтая // Природа и природные ресурсы Горного Алтая. - Горно-Алтайск: Горно-Алтайск. кн. изд-во, 1972. - С. 22 - 23.
- II. Черкинский С.Н. Новый международный стандарт качества

за шитьевой воды // Гигиена и санитария. - 1965. - № 2. -  
с. 89 - 92.

12. Ергов В.П. Гигиеническая характеристика биогеохимической ртутной провинции Горного Алтая и ее влияние на здоровье населения и эндемический зоб как проявление краевой патологии: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. - Киев, 1972. - 20 с.

13. Мальгин М.А. Проявление иодной недостаточности на Алтае. - Горно-Алтайск: Горно-Алтайское отделение Алтайского книжного изд-ва, 1988. - 56 с.

I.5. Водоросли и высшие водные растения горных водоемов юга Западной Сибири  
Т.А.Сафонова

Водоросли горных водоемов юга Западной Сибири изучены недостаточно, Систематических многолетних наблюдений за развитием этой группы растений здесь не проводилось ни на одном из водоемов, в том числе и на самом крупном озере - Телецком. Данные по составу водорослей горных водоемов получены преимущественно на основании обработки однолетних и даже одноразовых сборов.

Первые данные по водорослям из оз.Телецкого приводятся Б.В.Скворцовым, который, обработав сборы экспедиции П.Г.Игнатова 1902 г., приводит для фитопланктона II видов водорослей, обращая внимание на бедность альгофлоры этого водоема /I/.

Специальное изучение Телецкого озера и некоторых других озер проводилось в 1928-1932 гг. Телецкой экспедицией Государственного гидрологического института под руководством С.Г.Лепневой /2,3/. Сборы по водорослям были обработаны Н.Н.Воронихиной /4-7/, В.С.Порецким и В.С.Шешуковой /8,9/. В озере выявлен богатый состав водорослей, преимущественно диатомовых (325 видовых и внутривидовых таксонов), среди которых был описан ряд новых для науки форм. Из остальных отделов определено не более 30 видовых и внутривидовых таксонов. Несмотря на нерегулярность сборов по отдельным станциям, отсутствие специальной количественной обработки материалов, авторами сделан убедительный вывод о неравноценном значении основных биологических комплексов озера - планктона и бентоса.

В составе фитопланктона определено 190 видовых и внутривидовых таксонов, 94,7% из которых составили диатомовые. Но несмотря на это разнообразие, количественное развитие фитопланктона Телецкого озера очень бедное и истиннопланктонные виды в его составе играют небольшую роль. Очень немногие виды встречались с отметкой "часто" или в массовом количестве. Это *Mallomonas elongata* из золотистых, *Asterionella formosa*, *Melosira italica* var. *italica*, *M. italica* var. *valida* из диатомовых. Перечисленные водоросли входят в ядро основного планктонного комплекса на всех станциях. В заливе Кыги к ним добавляется *M. italica* var.

*tenuissima*. Наиболее часто доминирующая *Asterionella formosa* развивается в массе на всех обследованных горизонтах озера от 0 до 300 м глубины. Наряду с указанными типичнопланктонными формами, в состав видов доминирующего комплекса в равных с ними количественных отношениях входят и случайнопланктонные элементы, налагая тем самым своеобразный отпечаток на планктон озера. Восемь из одиннадцати форм, доминирующих на мелководье, относятся к случайнопланктонному комплексу. И в области наибольших глубин, где влияние населения литорали на формирование планктона должно было бы ослабнуть, основные компоненты прибрежных бентосных группировок Телецкого озера – *Achnanthes minutissima* var. *minutissima* et var. *criptocephala* и *Cymbella ventricosa* – входит в состав планктона с высокими количественными оценками.

Небольшие материалы, взятые с глубин 0–240 м в зимнее (февраль–март) время, показали еще большее обеднение планктона по сравнению с летним периодом и высокое обилие только одного вида – *Asterionella formosa*.

Несмотря на небольшую высоту, на которой расположено Телецкое озеро, фитопланктон его в силу большой количественной и качественной бедности характеризуется чертами альпийского водоема. По мнению Н.Н.Воронихина // это обусловлено суровым климатом района, с которым связаны термический режим озера, ультраолиготрофный характер солевого состава воды и бедный растительный покров макрофитов.

Гораздо богаче в качественном и количественном отношении развиты фитобентосные группировки, общий состав которых насчитывает 306 видов и внутривидовых таксонов. На подводных скалах и каменистом дне развиваются зеленые: *Ulathrix zonata*, *Spirogyra*, *Monostroma*, синезеленые: *Oscillatoria tenuis*, *O. sancta*, *Polyarthrum lanata*, *Plectonema tomasinianum* и *Merismopedia glauca*. На каменистом дне отмечены заросли *Cladophora aegagrophila*. К песчано-каменистой литоральной зоне приурочены *Tetraspora cylindrica* и *Nostoc verrucosum*. На камнях слива и в прибойных участках растут *Nostoc verrucosum*, *Hypothrix foetidus*.

Во всех местообитаниях обитают разнообразные диатомовые водоросли, которые дали 95,9% общего состава фитобентоса. Наиболее постоянный комплекс донных диатомовых – *Synechia vaucheriae* var.

*capitellata*, *Cymbella cistula*, *C. ventricosa* — дает обильное развитие везде, где отсутствуют заросли макрофитов и грунт составляют камни, на которых водоросли дают пышные обрастания, особенно в начале лета. К этому ядру прибавляется *Achnanthes minutissima*, *Cocconeis' placentula*, высокое обилие последнего отмечено в зарослях урути, рдеста и кладофоры. Кроме этого, локальные вспышки на отдельных станциях дают различные виды. Так, представители рода *Fragilaria* приурочены к мелководью (глубина 0,5–1 м), *Tabellaria flocculosa* — к зарослям рдеста, *Seratopeltis aurus* и *Pidymosphenia geminata* развиваются в прибрежной зоне.

Мощно развитые пленки обрастаний диатомовых под влиянием прибоя нередко отрываются от субстрата и в большом количестве плывают по поверхности воды. В результате разрушения этих пленок формы обрастаний постепенно погружаются в толщу воды, обогащая планктон бентосными компонентами.

Таким образом, своеобразие Телецкого озера состоит в том, что несмотря на громадные размеры озер и исключительную перевалку озерной ванны, интенсивное развитие донных диатомовых и постоянное действие ветров обуславливает то громадное влияние, которое бентос оказывает на состав планктона. Если качественное преобладание случайнопланктических компонентов над типичнопланктическими в планктоне целого ряда водоемов является установленным фактом, то количественное преобладание первых форм на некоторых станциях открытой части водоема с максимальными глубинами отмечено здесь впервые /9/.

Основные черты развития водорослей, характерные для Телецкого озера, отмечены, несмотря на ограниченные сборы, и для большинства остальных обследованных озер Алтая. В озерах бассейна р. Катуни /5/, окрестностей оз. Телецкого /4,8/, бассейна р. Чуйлыман /10–12/ выявлены качественная и количественная бедность фитопланктона, которая усиливается с нарастанием высоты положения озера над уровнем моря, преимущественно диатомовый характер водорослевого населения, большая примесь бентосных форм в планктонных группировках озер.

Сведения по составу и развитию водорослей в крупных реках Алтая, Катуни и Бии очень скучны и получены на основании обработки однократных сборов. В р. Катуни близ курорта Чемал в июле 1946 г.

было найдено 87 видов водорослей /13/. В пробах планктона встречались обрывки зеленых нитчаток, веточки *Hydrocoleus foetidus* *Chantrenia hermannii*, пустые створки диатомовых водорослей и большое количество минеральных частиц. Сборы планктона в июле 1949 г. в нижнем течении р.Катуни (близ дер.Катунская) также подтвердили его бедность и большое участие в его сложении форм дна и обрастаний, принесенных течением /14/.

Бентос в Катуни представлен различными обрастаниями водорослей на скалах и камнях, а также фитофильными группировками, обитающими в скоплениях мхов. Пленки и дерновинки, растущие на камнях, образованы синезелеными *Microcoleus* sp., *Phormidium subfuscum* var. *jaapianum*, *Ph. zeteki*, *Ph. speciatum* и др. Среди мхов обитали разнообразные диатомовые /13/. В нижнем течении р.Катуни песчано-галечные грунты заселены диатомовыми водорослями: *Diatoma vulgare*, *Cymbella ventricosa*, *Gomphonema olivaceum*, *Syliedra goulardi* и др. /14/. В обрастаниях на бакенах встречались небольшие скопления *Oscillatoria amoena*, нити *Ulothrix zonata* и диатомовые водоросли /15/.

Небольшие сведения по водорослям р.Бии близ её истока из Телецкого озера получены Телецкой экспедицией. В бентосе найдены диатомовые водоросли, характерные для быстро текущих порожистых рек: *Ceratoneis aerea*, *Diatoma hiemale* var. *mesodora*, а также виды доминирующие в бентосных группировках озера: *Synedra vaucheriae* var. *capitellata*, *Cymbella cistula*, *C. ventricosa* /9/. Летом 1949 г. в нижнем течении р.Бии у г.Бийска в обрастаниях камней определено 47 видов, преимущественно диатомовых, водорослей, из них наиболее часто встречались *Ceratoneis aerea* *Didymosphenia geminata*, *Cymbella ventricosa*, виды *Achnanthes*. Характерным компонентом обрастаний камней является *Ulothrix zonata*. Население галечно-песчаного грунта, по сравнению с каменистым, значительно обеднено количественно и качественно, но, на песчаном грунте выявлено 16 видов диатомовых водорослей, встречающихся единично /14/. На бетонных плитах в июле 1963 обрастания были развиты слабо. Зеленоватый налёт образовали *Ulothrix zonata*, *Stigeoclonium tenuie*, *Oedogonium* sp., буроватый рыхлый налёт состоял из диатомовых водорослей: *Cymbella ventricosa*, *C. affinis*, *C. tumida*, *Gomphonema olivaceum*, *Nitzschia dissipata* /15/.

Планктонные пробы, взятые А.И.Лкубовой на нижнем участке р.Бии, были очень бедны, тем не менее в небольшом количестве (менее 1 тыс. кл./л) здесь появились планктонные диатомовые: *Cyclotella tereghiniana*, *Asterionella formosa*, *Melisira itae*, *Fragilaria* sp. Кроме диатомовых, наблюдались представители золотистых, динофитовых и зеленых водорослей: *Dinobryon divergens*, *Syringa velletta*, *Peridinium* sp., *Eudorina elegans*, *Cosmarium subcrenatum*. Встречались в планктоне и створки донных водорослей /14/.

Более подробно изучен состав альгогрушировок в малых речках, среди которых обследованы притоки Телецкого озера /9/, р.Чульча и её притоки /10/, р.Кара-Чумыш и её притоки /16/, притоки р.Катунь в районе курорта Чемал /13/, р.Белокуриха /17/, речки бассейна р.Кии /18/. Для всех этих небольших рек отмечается полное отсутствие растительного планктона и интенсивное развитие бентосных группировок. Наиболее характерными группами альгогрушировок в быстротекущих речках являются прикрепленные формы на гольх камнях: *Hydrurus foetidus*, *Ulothrix zonata*, *Didymosphaeria geminata*, *Synechagoule*. Виды родов *Chamaesiphon*, *Homoeothrix* и др. Большое распространение имеют также фитофильные группировки в зарослях мхов и скоплениях нитчаток, где разнообразны диатомовые водоросли, в том числе специфичные формы обрастаний из родов *Cocconeis*, *Epithemia*, *Cymbella*, *Bompholoma* и др. На участках с пониженной скоростью, в золивах на заиленных камнях обитают донные виды родов *Navicula*, *Nitzschia*, *Achnatthes*, *Surirella*.

Лимитирующим фактором развития водорослей в горных реках при прочих равных условиях (быстрое течение, низкая температура воды) является мутность воды. Большое количество взвешенных веществ препятствует проникновению в воду света, необходимого для фотосинтеза растений. Полное уничтожение водорослевых группировок после ливневых паводков, несущих большое количество муты, неоднократно наблюдалось нами при изучении водорослей горных рек. Но через некоторое время после паводка осевшая муть при огражденной воде стимулирует развитие водорослей, при этом происходит значительная перестройка состава и структуры альгогрушировок.

Специальное изучение влияния загрязнения горных рек терригенной взвесью на структуру альгогруппировок проведено нами совместно с В.И.Ермолаевым на речках Кузнецкого Алатау.

Одна из обследованных рек - Кундустуюл - на отрезке выше района вскрытия работ носит характер типично быстротекущей горной речки с чистой холодной водой ( $t^{\circ}$  в течение июля-сентября менялась от  $9,8^{\circ}$  до  $12,6^{\circ}\text{C}$ ) и галечно-валунным незаиленным дном. Ведущий комплекс альгогруппировок представлен тицичными криореофилами, преимущественно эпилитами: *Hydrocoleus foetidus*, *Homoecocladus simplex*, *Chamaesiphon polonicus* которые как и сопутствующие: *Baccharisbaconis*, *B. lanceolatum*, *Cymbella perpusilla*, *Chamaesiphon inerans*, *Xenococcus kerlegi* были специфичны для этого участка. В состав доминантов входили также *Diatoma hiatum* var. *mesodon*, *Meridion circulare*, *Cymbella sinuata* на загрязненных участках резко снижающие свое обилье. Всего на этом участке выявлено 77 видов, среди которых преобладали диатомовые (70,1%).

Наружение русла с одновременным внесением в реку терригенной взвеси изменило её гидрологический и температурный режимы. Снижение скорости течения, большое заиление; увеличение температуры воды ( $13,2^{\circ}$ - $19,4^{\circ}\text{C}$ ) вызвали перестройку состава и структуры альгогруппировок. Общий состав водорослей увеличился до 140 видов при сохранении роли диатомовых (73,5%). Эпилитные комплексы заменились эпифитными (обитатели поверхностных слоев ила) и эпифитными (обрастания растений). Криореофилы исчезли, в состав доминантов вошли умеренно теплоадаптивные виды с более широкой экологической амплитудой: *Melosira varians*, *Microspora tumidula*, *Navicula salinatum* var. *intermedia*, *Cymbella tenuis*. Увеличилась роль видов рода *Navicula* - характерных обитателей заиленных грунтов. Влияние большого количества терригенной взвеси распространяется и на участок р.Бол. Кундат ниже впадения р.Кундустуюл. Эти данные показывают, что небольшие горные речки резко реагируют на изменение экологических условий, при этом особенно чувствительны группировки, сложенные специфичными для горных водорослевых стенобионтными видами.

Таким образом, одной из гидробиологических особенностей речек является отсутствие в них планктона-водорослевых сообще-

ств, обитающих в толще воды и особенно свойственных равнинным рекам. В то же время горные водоемы имеют существенные потенциальные возможности, необходимые для формирования фитопланктона группировок. Примером этого является Кара-Чумылское водохранилище, созданное на р.Кара-Чумыш. Изучение фитопланктона водохранилища и питающих его рек показало, что по сравнению с реками, где планктонные группировки имели бедный количественный и качественный состав, в водохранилище сформировался богатый и разнообразный фитопланктон, характерный для водохранилищ эвтрофного типа. В годы обследования водохранилища - в 1966 г. /16/ и 1962 г. /19/ - в нем наблюдалось интенсивное "цветение" воды, вызванное синезелеными (*Arhanizotopel flos-aquae*) и диатомовыми (*Asterionella formosa*), типичными планктонными компонентами.

Краткие сведения по составу макрофитов Алтайских водоемов приводятся в работах, посвященных общелимнологической /2, 11, 12, 20, 21/ или гидроботанической характеристике водоемов /9, 10, 13/.

Специальные исследования макрофитов Алтая проведены В.И. Ильиным /22/. Наблюдения на 28 озерах в различных высотных поясах Алтая выявили 72 вида макрофитов. Установлено, что с увеличением высоты над уровнем моря беднеет видовой состав и выпадают отдельные экологические группы, наиболее постоянна из которых группа погруженных и прикрепленных ко дну растений. Растительные группировки просты по строению, часто монодоминантные, с краевым, пятнистым или сплошным типом зарастания. Зональное распределение растительности, свойственное равнинным водоемам, в горных условиях часто нарушается. Выделяются тростниковые, урутьевые, рдестовые, горцевые, роголистниковые, водяно-ореховые озера. Наряду с сосудистыми растениями, в зарастании озер большую роль играют харовые водоросли, роль которых возрастает с увеличением высоты. У пределов высотного распределения макрофитов (2200-2600 м над ур.м.) харовые формируют пояс нителловых озер /22/.

Водная растительность в быстротекущих горных речках развита очень слабо. В речках бассейна р.Чульчи отмечены *Sparaganium* sp., *Potamogeton alpinus*, *Callitrichia autumnalis*, *Ranunculus* sp., *Hippuris vulgaris*, *Fontinalis* sp. /10, 11, 21/. В р.Катуни и её притоках встречены водные мхи и лишайник *Collema ramenskii*.

/13/. В обследованных нами речках Кузнецкого Алатау к заливам приморчены заросли *Nardostachys*, в Салаирских речках обитает *Verginia sessiliflora*. Большое распространение в быстrotекущих ручьях имеет *Fontinalis* sp. Широкой полосой по руслу ручьев и их влажным берегам растет *Carex palustris*.

Кроме сосудистых водных растений, водных мхов и харовых водорослей, в горных речках нередко встречаются массовые скопления нитчаток: *Cladophora*, *Cluthrix*, *Spirogira* и других. Заросли высших водных растений и скопления нитчаток представляют благоприятную экологическую нишу для развития прикрепленных и неприкрепленных форм микроскопических водорослей. Наличие макрофитов в водоеме обязательно увеличивает состав его альгофлоры.

Для горных водоемов юга Западной Сибири по данным составленного нами каталога /23/ (1984) известно более 700 видов водорослей. Характерным признаком является преобладание диатомовых водорослей (44,3% общего состава), что подтверждается их наибольшим разнообразием в основных типах водоемов: реках (59,9%) озерах (60,8%) и участием в качестве доминантов в сложении фитобентоса - основной растительной группировки горных водоемов. В составе доминантов альгогруппировок горных речек и озер представлены, как показано выше, специфичные стенобионитные виды. Как правило, это ксено- и олигосапробы - показатели "чистой воды", активно реагирующие на изменение экологических условий в водоеме.

## Литература

1. Скворцов Б.В. Материалы по флоре водорослей Азиатской части СССР. I. О фитопланктоне оз. Телецкого // Журн. Русс. ботан. о-ва при АН. - 1930. - Т. 15, вып. I - 2. - С. 91 - 92.
2. Лепнева С.Г. Исследование Телецкого озера летом 1928 года // Изв. Гос. Гидролог. ин-та. - 1929. - Т. 25. - С. 105 - 110.
3. Попова Т.Г. Итоги изучения низших растений в Западной Сибири // Развитие биологической науки в Сибири за 50 лет. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1968. - С. 35 - 51.
4. Воронихин Н.Н. Фитопланктон (excl. Bacillariales) горных озер в окрестностях озера Телецкого // Исследования озер СССР. - Л.: Гос. гидролог. ин-т, 1933. - Вып. 3. - С. 97 - 105.
5. Воронихин Н.Н. Фитопланктон озер Катунских Алп // Там же. - 1935. - Вып. 8. - С. 247 - 253.
6. Воронихин Н.Н. Микрофитобентос Телецкого озера и некоторых притоков го // Тр. Биол. ин-та АН СССР. Сер. 2. Споровые растения (1938). - 1940а. - Вып. 4. - С. 237 - 245.
7. Воронихин Н.Н. Фитопланктон Телецкого озера // Там же. - 1940б. - Вып. 4. - С. 223 - 235.
8. Порецкий В.С. Диатомовые горных озер окрестностей Телецкого озера (Алтай) // Исследования озер СССР. - Л.: Гос. гидролог. ин-т, 1933. - Вып. 3. - С. 107 - 120.
9. Порецкий В.С., Шешукова В.С. Диатомовые Телецкого озера и связанных с ним рек // Диатомовый сборник. - Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1953. - С. 107 - 172.
10. Попова Т.Г. Фитопланктон водоемов бассейна реки Чульчи // Тр. Том. ун-та. - 1950. - Т. III. - С. 93 - 104.

- II. Иоганцен Б.Г. К типологии водоемов бассейна р. Чульчи и некоторые соображения о возможностях рыборазведения в них // Тр. Томск. ун-та. - 1960. - Т. III. - С. 143 - 150.
12. Иоганцен Б.Г. К гидробиологии водоемов бассейна реки Шавлы (Восточный Алтай) // Уч. зап. Томск. гос. ун-та. - 1952. - Т. 18. - С. 55 - 65.
13. Возженникова Т.Ф. Водоросли р. Катунь и ее притоков в районе курорта Чемал // Изв. СО АН СССР. - 1958. - № 8. - С. 114 - 125.
14. Якубова А.И. Основные черты водорослевой растительности реки Оби в ее верхнем течении // Тр. Биол. ин-та СО АН СССР. - 1961. - Вып. 7. - С. 65 - 79.
15. Левадная Г.Д. Водорослевые обрастания в верхней Оби // Водоросли и грибы Сибири и Дальнего Востока. - Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1970. - Ч. I (3). - С. 58 - 65.
16. Попова Т.Г. Фитопланктон Карагачского водохранилища // Карагачское водохранилище как источник питьевого водоснабжения. - Новосибирск: Новосиб. науч.-исслед. санитарн. ин-т, 1959. - С. 25 - 38.
17. Куксен М.С. Диатомовые водоросли р. Белокурихи (Алтай) // Новости географии и систематики растений Сибири. - Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1973. - С. 98 - 105.
18. Сафонова Т.А. К флоре водорослей водоемов бассейна верхнего течения р. Кия (Кузнецкий Алатау) // Новые данные о фитогеографии Сибири. - Новосибирск: Наука, Сиб.. отд-ние, 1981. - С. 4 - 16.
19. Куксен М.С., Удилова Т.С. о "цветении" воды Карагачского водохранилища в 1962 г. // Водоросли и грибы Западной Сибири. - Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1964. - Ч. I. - С. 97 - 107.
20. Иоганцен Б.Г. Из поездки к истоку Чульмана // Тр. Биол. НИИ Томск. ун-та, - 1939. - Т. 4. - С. 218 - 220.
21. Ногина Л.С. Водные и болотные растения р. Чульчи // Тр. Томск. ун-та. - 1950. - Т. III. - С. 87 - 92.
22. Ильин В.В. Макрофиты озер Алтая: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. - Томск, 1984. - 19 с.

23. Сафонова Т.А. Флора водорослей, ее особенности и роль в биологической продукции водоемов Сибири // Биологические ресурсы внутренних водоемов Сибири и Дальнего Востока. - М.: Наука, 1984. - С. 108 - 117.

## Глава 2

### РУТЬ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОГО ПОВЕДЕНИЯ В ВОДЕ КАТУНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

И.С.Ломоносов, А.О.Шепотько

Строительство ГЭС и создание водохранилищ в горных районах нашей страны поставило проблему изучения возможных последствий затопления рудных объектов и, как следствие - прогнозирование поведения токсичных металлов и их соединений в природных водах, донных отложениях и биоте вновь сооздаваемых водоемов.

Наиболее ярким примером возникшей в последние годы необходимости таких эколого-геохимических исследований, является проект строительства Катунской ГЭС в Горном Алтае, где широко известны ртутно-рудные зоны.

Прогнозирование последствий затопления водами р.Катуни ртутных рудопроявлений требует знаний возможных изменений ртуть-содержащих минералов и оценки поведения ртути в условиях водохранилища.

Принципиальным положением такой оценки является установление форм водной миграции токсичных элементов, среди которых ртуть занимает одно из первых мест.

В пределах Горного Алтая, где проектируется строительство Катунской ГЭС, расположены две крупные ртутно-рудные зоны: в области разкорасчененного высокогорного и среднегорного Горного Алтая расположена Курайская, а расщлененного, среднегорного и холмистого нижногорного предгорья - Сарасинская зоны. Последняя находится на площади, где намечается формирование водохранилища.

Становление ртутной минерализации здесь связывается с подновлением долягживущих зон глубинных разломов. Сарасинская ртутная зона на севере пересекает водосбор р.Сарасы и протягивается на юг до р.Урсул, т.е. прослеживается в левом борту р.Катунь вдоль всего бассейна Катунской ГЭС.

Важно подчеркнуть, что расщлененный среднегорный рельеф Са-

расинской зоны, высокая трещиноватость пород при широком развитии процессов карстообразования, обеспечивают основное питание подземных вод в пределах площади их распространения, а близость предгорий и равнины определяет наличие транзитного подземного стока. Установлена также гидравлическая связь вод зон трещиноватости и разрывных нарушений с водами элювиально-пролювиальных и аллювиальных отложений.

В Сарасинской зоне содержание ртути в горных породах при кларке земной коры  $8,3 \cdot 10^{-6}$  составляет  $4 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}\%$ . Повышенные её количества ( $2 \cdot 10^{-5}\%$ ) приурочены к порфиритам онгудайской и известнякам терентьевской свит, порфиритам, песчаникам, алевролитам баратальской и известнякам каячинской свит. Наиболее высокие (до  $1 \cdot 10^{-4}\%$ ) содержания ртути отмечаются для доломитов и известняков баратальской свиты, что связано с широким развитием в этих отложениях первичных ореолов её рассеяния. Фоновые содержания ртути в породах Сарасинской зоны по обобщенной выборке составляют  $1 \cdot 10^{-5}\%$ , что на порядок выше, чем в породах области соединения Кузнецкого Алатау и Кузбасса. В рудных телах Сарасинской зоны средние содержания ртути составляют  $8,8 \cdot 10^{-2}\%$ .

В основу характеристики природных вод района строительства Катунской ГЭС нами положены наиболее полные данные, имеющиеся на сегодняшний день \*) по содержанию ртути в горных породах и природных водах Горного Алтана. Средние содержания компонентов в подземных водах района приведены в табл. I /I/, из которой следует, что в водах существенно карбонатных отложений общая минерализация (530 мг/л) больше, чем в водах зоны трещиноватости эфузивно-осадочных отложений (430 мг/л). Отличие это является существенным и определяется содержанием кальция, магния, гидрокарбонат и сульфат-ионов.

Из микрокомпонентов повышенные значения в водах существенно карбонатных отложений имеет ртуть, в то время как в водах эфузивно-осадочных отложений отмечаются повышенные содержания .

\*) Речь идет о данных, имевшихся до начала выполнения работ по программе "Прогнозирование поведения ртути и других токсичных элементов в бассейне р. Катунь и зоне затопления Катунской ГЭС" начатых в СО АН СССР с 1988 года (Прим. редактора).

Таблица I

Среднее содержание макро- и микрокомпонентов в подземных водах  
Курайской и Сарасинской зон Горного Алтая по Ю.Г.Копыловой  
/1/

Ртутная зона	Курайская	Сарасинская I	Сарасинская 2
Содержание, мг/л	CO <sub>2</sub>	7,4	9,2
	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	23	-
	HCО <sub>3</sub> <sup>-</sup>	193	268
	Cl <sup>-</sup>	3,7	12,4
	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	18	59
	Ca <sup>+2</sup>	26	36
	Mg <sup>+2</sup>	29	42
Общая минерализация, мг/л		283	430
Содержание, мкг/л	Hg	0,5	0,55
	As	1,9	6,4
	Pb	0,1	0,91
	Cu	0,4	0,6
	Al	2,5	13,5
	Ba	6,3	12
	S2	0,2	10
	Mn	2,6	72,4
			52,5

Ртутные зоны представлены водами:

Курайская - карбонатных, карбонатно-терригенных отложений,

pH = 7,6; 66 проб;

Сарасинская I - эфузивно-осадочных пород; pH = 7,7; 103 пробы;

Сарасинская 2 - существенно карбонатных отложений, pH = 7,8;

140 проб.

других элементов. Установлено, что при движении вод от региональных областей питания бассейна трещинных вод Горного Алтая в Курайской зоне к области разгрузки в Сарасинской зоне, т.е. в районе будущего водохранилища, среднее содержание макро- и микрокомпонентов увеличивается почти вдвое.

Район р.Сарасы в целом характеризуется широким развитием водных потоков рассеяния ряда химических элементов, при этом часть элементов в водах определяется повышенными их содержаниями в горных породах, а другие являются показателями ртутной минерализации. Следует отметить повышенное содержание мышьяка в воде, что связано с известной в районе мышьяковистой минерализацией, расположенной в пределах зон ртутной минерализации. Увеличение содержания ртути в водах, отмечается на участках известных месторождений и рудопоявлений, а также при приближении к руслу р.Сарасы. Последнее объясняется разгрузкой здесь вод, залегающих под эфузивно-осадочными отложениями девона, общим увеличением интенсивности ртутной минерализации в долине р.Сарасы, а также с обогащением вод ртутью за счет киновари в русловых и аллювиальных отложениях.

В бассейне р.Сарасы известно 4 небольших по масштабу ртутных месторождения и порядка 20 рудопоявлений, приуроченных к Сарасинской зоне разломов. Наиболее крупным является месторождение лога Сухоньского. Здесь ртутная минерализация представлена карбонатно-киноварным минеральным типом. Рудовмещающими являются доломитизированные известняки. Минеральная ассоциация киноварная, реальгар-киноварная и аурипигмент-реальгаровая. Кроме того отмечается флюорит, арсеносидерит, сера, землистая киноварь. Тенденция к непрерывному возрастанию с увеличением содержания ртути в породе, отмечается для меди, бора, никеля, бария, ванадия, стронция и алюминия. На участке дренажа этого месторождения в водах происходит увеличение концентраций ртути. Так, по ручью Терентьева отмечаются водные потоки рассеяния ртути с содержанием 1,6-4,33 мкг/л; 0,8-2,2; 0,7-4,2; 0,45-9,0 мкг/л, которые сопровождаются водными потоками сурьмы, серебра, стронция, свинца, никеля.

В природных водах зон ртутной минерализации Горного Алтая среднее содержание ртути находится выше предела допустимых кон-

центрический (ДДК-0,5 мкг/л) и составляет от 0,55 до 0,95 мкг/л. Наиболее низкие средние содержания ртути (0,55 мкг/л) характерны для вод зоны трещиноватости эфузивно-осадочных отложений, а наиболее высокие – существенно карбонатных отложений Сарасинской зоны. В пределах перспективных и известных участков ртутной минерализации среднее содержание ртути в подземных водах составляет от 2 до 5,6 мкг/л. Повышенные содержания ртути (3,1–4,7 мкг/л) отмечались в верховодке и в водах элювиально-делювиальных отложениях западного склона Кузнецкого Алатау и в предгорной равнине Кузбасса. Здесь следует отметить, что концентрации растворенной ртути в незагрязненных поверхностных пресных водах (незагрязненные реки и озера Канады, Полярные льды Гренландии и т.д.) колеблются от 0,002 до 0,1 мкг/л, в воде оз. Байкал среднее содержание ртути 0,024 мкг/л, а в речных водах мира в целом 0,07 мкг/л.

Ртуть поступает в окружающую среду различными путями. В мире существуют районы естественного загрязнения вод и донных осадков ртутью (например, залив Хонда, Филиппины /2/), возникшие за счет выветривания горных пород, вулканической деятельности и т.д. Однако, основную роль в загрязнении окружающей среды играет человек и его производственная деятельность /3–7 и др./.

На Актауском ртутном месторождении /3/, расположенному в верховьях р. Катунь, установлено содержание ртути в отдельных пробах подземных вод в количествах от 1,4 до 6,5 мкг/л. При этом большинство проб содержало 2 мкг/л ртути. Исключение представляет аномально высокое содержание ртути в пробе ископаемого льда (65 мкг/л), которое объясняется авторами концентрацией в многолетней мерзлоте обогащенных ртутью вод зон окисления. Очень высокими содержаниями ртути отличаются промышленные воды трубчатых печей (до 6 000 мкг/л), стекающие в поверхностные водоемы рек Ярлу-Айрог /3/.

С целью оценки поведения ртути при взаимодействии её минералов с водой, рассмотрения механизма извлечения ртути и основных форм, в которых она находится в речной воде, нами с помощью программного комплекса "Селект-пр" /8/ были рассчитаны равновесия в системе киноварь-речная вода гидрокарбонатного кальциево-

го состава с минерализацией 160 мг/л и содержанием растворенного кислорода 10 мг/л. Содержание ртути в воде принималось равным 0,5, 0,95 и 3,0 мкг/л, что соответствует её природному содержанию в водах региона. Киноварь выбрана как основной представитель ртутной минерализации. Термодинамические данные всех возможных в решении компонентов взяты из справочников /9/ \*).

Рассматривалась закрытая система при температуре 298 К. Валовый состав речной воды соответствует среднегодовому химическому составу воды р. Катуни. На рис. 1 представлены результаты физико-химического моделирования системы: аэрированная речная вода (10 мг  $O_2$ /1 000 г  $H_2O$ ) – киноварь в логарифмической шкале. На рис. 2 в полулогарифмической шкале представлены результаты физико-химического моделирования системы киноварь ( $3,2 \cdot 10^{-4}$  моль) – кислород в присутствии 1000 г речной воды.

Как видно из рис. 1 и 2, решающее влияние на протекающие в системе процессы и распределение основных ионных форм ртути оказывает растворенный в воде кислород. С целью анализа результатов моделирования рассмотрим три области, характеризующиеся различными значениями.

Область  $Eh = 0,75$  В (рис. 1) характеризуется наличием в воде растворенного кислорода. Основными ионными формами ртути являются  $Hg(OH)_3^-$  и  $Hg(OH)_2^0$ , твердых фаз нет. В области  $Eh = 0,45$  В (рис. 2) растворимость ртути изменяется от  $5 \cdot 7 \cdot 10^{-6}$  до  $3 \cdot 162 \cdot 10^{-4}$  моль/1 000 г  $H_2O$ . Основными формами ртути в растворе являются  $Hg(OH)_3^-$  и  $Hg(OH)_2^0$ . Кроме этого в равновесии находятся твердые фазы, элементарная ртуть  $Hg^0$  и карбонат ртути  $Hg_2CO_3$ . Область  $Eh = -0,15$  В (рис. 1 и 2) характеризуется существованием трех фаз – водного раствора, киновари и элементарной ртути. Основным ртутьсодержащим компонентом водного растворения является киноварь.

\*). В этих расчетах не учитывается наличие в воде органических комплексообразователей (типа гуминовых и фульвокислот). Известно (см., например, /28/), что в природных поверхностных водах практически вся растворенная ртуть входит в состав комплексов с этими органическими веществами. – Прим. редактора.

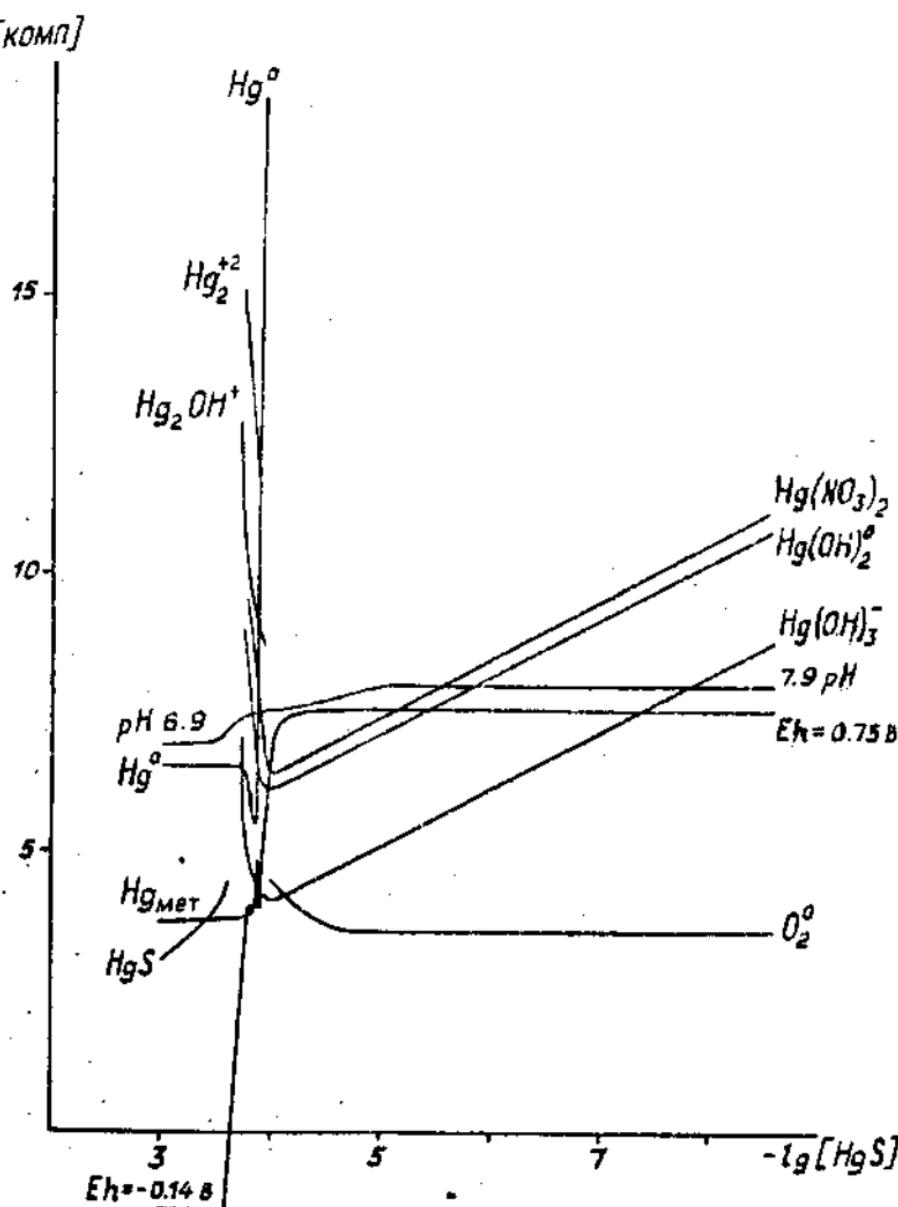


Рис. I. Распределение ионных и нейтральных форм ртути в системе киноварь ( $10^{-8}$  –  $10^{-2}$  моль) – аэрированная речная вода (10 мг  $O_2$ /1000 г  $H_2O$ ).

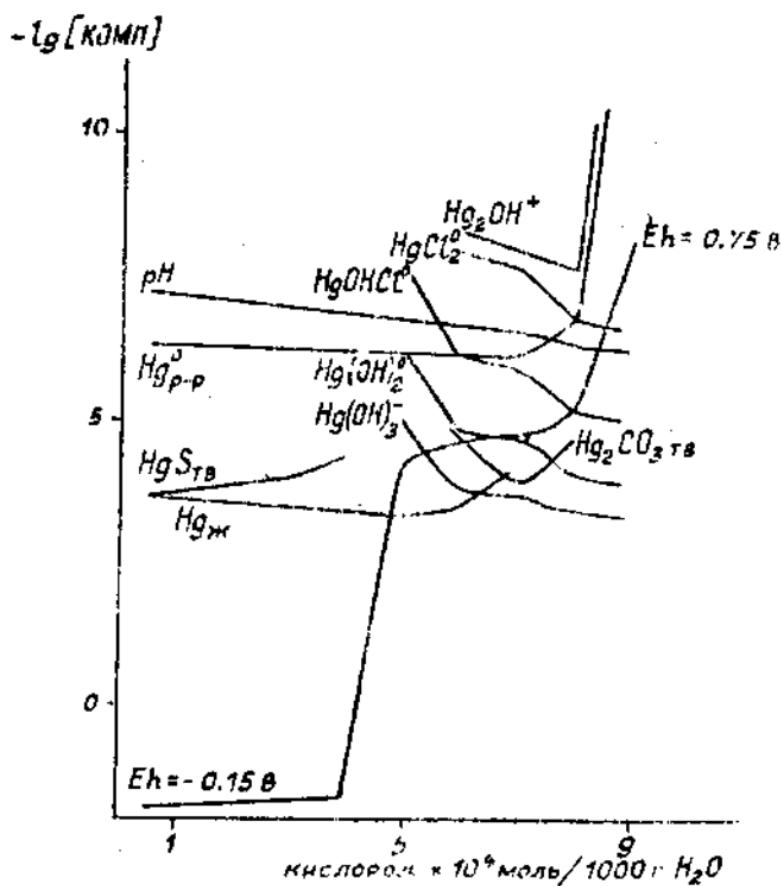
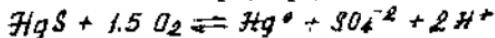


Рис. 2. Распределение ионных и нейтральных форм ртути в водном растворе и существующие пределы бистабильности в системе киноварь ( $3,2 \cdot 10^{-4}$  моль) + крахмал в присутствии 1000 г речной воды.

вора является  $Hg^0$ , растворимость которой постоянна и равна  $2 \cdot 99 \cdot 10^{-7}$  моль/л 000 г  $H_2O$ .

Таким образом, существование трех зон с различным значением окислительно-восстановительного потенциала свидетельствует о протекании трех процессов, обусловленных соотношением киновари и кислорода. При недостатке кислорода в воде следует ожидать равновесия, характеризующегося значением  $Eh = -0,15$  В, которому отвечает процесс окисления киновари, представленный в виде:



Область  $Eh = 0,45$  В, по-видимому, обязана своим существованием протеканию нескольких параллельных процессов окисления металлической ртути с образованием  $Hg^{+2}$ ,  $Hg^+$  и последующим окислением  $Hg^+$  до  $Hg^{+2}$ . Таким образом, механизм разрушения киновари, растворимость и формы нахождения ртути в речной воде определяется содержанием в ней кислорода.

В данной работе мы остановились только на механизме процессов, которые будут протекать при взаимодействии киновари с речной водой. При этом вопрос о максимально возможной растворимости киновари не рассматривался, поскольку протекание в системе киноварь – кислород окислительно-восстановительных процессов приводит к образованию ионных форм ртути, растворимость которых велика.

Полученные нами данные полностью подтверждаются результатами исследования минеральных ассоциаций в зоне окисления ртутных месторождений, в которых обнаружены минералы, обладающие значительно более высокой растворимостью по сравнению с киноварью /10/: каломель (0,5 мг/л), оксид ртути (43 мг/л) и металлическая ртуть (39 мг/л).

Существенное влияние на переход элементов из горных пород в растворенное состояние, наряду и одновременно с процессами растворения карбонатов и гидролиза алюмосиликатов оказывает наличие в водах агентов-комплексообразователей и растворенного органического вещества (низкомолекулярных и фульвокислот), воздействие которых на разрушение минералов в ряде случаев сильнее, чем воздействие минеральных кислот. Так, Г.М. Вардал /11/ на примере изучения системы  $HgO \cdot nH_2O$  – фульвокислота показано, что сростом концентрации фульвокислоты в системе растворимость крас-

ной окиси ртути возрастает в 20 раз. В связи с этим стоит отметить, что ртуть образует стабильные комплексы с различными органическими, особенно серосодержащими лигандами. Растворенная ртуть связана с фракцией органических соединений с молекулярной массой 500–100 000. В незагрязненных природных водах преобладают фракции с молекулярной массой менее 500 /12/. В более поздних исследованиях /11/ молекулярно-массового распределения фульватных комплексов ртути ( $\Pi$ ) методом фракционирования на колонках сефадексов установлено, что до 71% общего количества металла связано с фракцией, характеризующейся молекулярной массой более 1000. Высокому обогащению вод ртутью способствует взаимодействие вод с почвами, которые являются отличными сорбентами. Сорбция ртути наиболее интенсивно происходит в гумусовом горизонте, но при последующем перераспределении элементов ртуть выносится в иллювиальный горизонт, где и концентрируется её основное количество в глинистой фракции /13/.

Одним из факторов разрушения минералов является биологическое выщелачивание и окисление в результате деятельности бактерий /10,14,15/, особенно в зонах сульфидной минерализации, которая в Горном Алтае представлена в основном киноварью, сульфидами железа, меди, цинка и других элементов. Окисление сульфидов происходит под влиянием вод, содержащих даже малые количества комплексообразователей.

Основная роль отмечаемого в водах сульфидных месторождений вида *Th. ferrooxidans* сводится к регенерации сильного природного окислителя – сульфата железа (Ш), окисляющего сульфиды до элементарной серы, которая далее окисляется до серной кислоты бактериями *Th. thiooxidans*, *Th. thioraricus*. Установлено, что в присутствии бактерий сульфидные минералы окисляются значительно быстрее, чем химическим путем.

Ю.Г.Копыловой /1/ ранее было показано, что в поровых растворах зоны окисления Акташского ртутного месторождения развит *Th. ferrooxidans*, а также денитрофицирующие и гетеротрофные аэробные бактерии. В гравитационных водах зоны трещиноватости карбонатнотерригенных отложений в Сарасинской зоне содержание микроорганизмов меньше, но все же отмечаются аэробные гетеротрофные преимущественно неспоровые, и анаэробные бактерии, а

*и Th. thioparus* сульфат-восстанавливающие, *Th. decitificans* и железобактерии. Наличие их в водах свидетельствует о протекании под их влиянием процессов окисления сульфидов до сульфатов, о возможном присутствии здесь сероводорода, о разрушении соединений железа, сложной и простой органики. При этом формируются гидрокарбонатно-сульфатные, реже сульфатно-гидрокарбонатные, преимущественно кальциевые, иногда магниевые воды, с повышенным содержанием микроэлементов, иногда свободной углекислоты и сульфат-иона.

Несмотря на то, что экспериментально доказана возможность перехода ртути в воду до 400 мкг/л /16/, в природных условиях редко отмечается содержания ртути в водах более 3 мкг/л, что объясняется высокой склонностью ртути к адсорбции. Хорошими сорбентами ртути являются илистый материал водных потоков, почвы, гидрооксиды марганца, железа, алюминия, глинистые сланцы, алевролиты, углистые породы и другие образования, имеющие в своем составе тонкодисперсные материалы и органическое вещество. Степень связывания зависит от pH, солености, Eh, присутствия органических лигантов в водной среде и метода выделения взвешенных форм из раствора. По данным Рамамурти /17/ весовая концентрация ртути на взвешенных частицах может в 10<sup>6</sup> раз превышать весовую концентрацию в растворе. В воде р.Дунай на взвешенном веществе обнаруживается от 30 до 80% ртути, находящейся в речной воде /18/. Максимальное значение эта величина достигает летом в период интенсивного развития планктона.

Однако, существует ряд других данных. Так, по данным Бенетта с соавторами /19/ доля взвешенных форм ртути в озерной воде (использовано центрифугирование) составляет 10-13%. В обзоре /4/ отмечено, что ртуть на 80% переносится в растворенном состоянии и только на 15-19% на взвешенном веществе. В воде Лигурийского моря /20/ взвешенная форма ртути составляет 9,5% от растворенной, причем, коэффициент накопления ртути взвешенным веществом зависит от содержания растворенной формы ртути в среде и с увеличением концентрации ртути в воде убывает.

Данные исследования форм нахождения ртути в водах Сыр-Дарьи, Аму-Дарьи и Аральского моря, проведенного в Институте ядерной физики АН УССР /21,22/ с использованием широкого набора методов

разделения этих форм: ультрафильтрации, центрифугирования, электродализа, сорбции на сорбентах различной природы приведены в табл. 2. Концентрацию металлов в пробах определяли методом нейтронно-активационного анализа.

Таблица 2

Формы нахождения ртути в поверхностных водах Средней Азии /21/

Место отбора проб	Форма нахождения	$\frac{\text{д} \mu}{\text{г}}, \%$
р.Сыр-Дарья	Взвесь $\geq 0,45 \text{ мкм}$	2,5
	Взвесь $\geq 0,12 \text{ мкм}$	2,8
	Катионная	41,6
	Нейтральная и коллоидная	29,6
	Анионная	23,9
р.Аму-Дарья	Взвесь $\geq 0,45 \text{ мкм}$	13,8
	Взвесь $\geq 0,12 \text{ мкм}$	10,4
	Катионная	20,3
	Нейтральная и коллоидная	33,6
	Анионная	21,8
Аральское море	Взвесь $\geq 0,45$	2,1
	Взвесь $\geq 0,12$	2,8
	Катионная	41,6
	Нейтральная и коллоидная	29,6
	Анионная	23,9

Следует отметить, что по данным, приведенным в табл.2, в водах несколько завышено количество катионных форм. Авторы объясняют этот факт природой катионных образований: положительно заряженными псевдоколлоидными формами, металлоорганическими соединениями. Не исключено присутствие каких-либо положительно заряженных комплексных форм, не учитываемых вследствие неполноты знания природы лигантов-комплексообразователей в природных водах. Процессы сорбции-десорбции ртути взвешенными частицами являются определяющими для судьбы металла в водных системах. Сорбция и последующая седиментация играют важную роль в удалении ртути из водных масс. Однако, присутствие ртути в форме истинных

растворов и тончайших коллоидов, которые являются устойчивыми формами и могут переноситься на значительные расстояния, заставляют считаться с возможностью образования обширных ореолов ртути в природных водах как в районах действия горнодобывающих предприятий, так и на месторождениях ртути.

Ртуть сорбируется не только взвешенным веществом водных потоков, но и донными отложениями. При этом основные закономерности отмеченные выше сохраняются: степень связывания может резко меняться в зависимости от типа химической связи при сорбции, от параметров среды и т.д. Исследования, проведенные нами на Байкале, показали, что илистая фракция, обогащенная глинистыми фазами и гидроксидами железа и марганца, является концентратором растворимых соединений ртути. Рамамурти и Масальский /23/ обнаружили, что ртуть интенсивно сорбируется на обогащенных серой участках донной поверхности. Существенных отличий в темпах поглощения ртути между аэробными и анаэробными условиями не наблюдалось.

Десорбция является медленным процессом, обуславливавшим поступление ртути в воду даже после того, как перестает существовать источник загрязнения. Ряд авторов /24-26/, установили незначительную десорбцию ртути из всех типов глин, органических веществ и песков и влияние на неё кислотных и окислительно-восстановительных условий среды.

Однако, гораздо большую опасность представляют процессы метилирования ртути, которые при благоприятных условиях могут протекать при низких содержаниях металла. Установлено /27/, что почвенные, водные, а также бактерии кишечника могут легко превращать металлическую ртуть и её неорганические соединения в метилртуть, обладающую повышенной устойчивостью к воде и воздуху. Многие биогенные продукты, обнаруживаемые обычно в водных системах, являются потенциальными метилирующими агентами /17,28/. Метилирование ртути может происходить и небиологическим путем. Так, Г.М.Варшал и Н.С.Буацидзе /11,29/ основное значение в этом процессе отводят фульвокислотам.

Большую роль играют сезонные изменения содержания различных форм ртути в речных системах. Так, в воде реки Дунай наибольшая концентрация ртути наблюдается в период зимней межени, минимальная — во время весеннего половодья /18/. Причем, в весенний и

летний периоды в воде преобладают неорганические соединения. Осенью и зимой увеличивается концентрация органических соединений, что объясняется авторами отмиранием и разложением живых клеток (накапливающих ртуть в процессе жизнедеятельности) с последующим образованием растворимых ртутьорганических соединений.

Органические соединения ртути образуют две группы, различающиеся по свойствам: липофильные (в которых ртуть связана с двумя органическими радикалами) – почти не растворимы в воде, но очень летучи; и амфи菲尔ные (ртуть связывается с одним органическим радикалом и неорганическим анионом) – эти соединения отличаются высокой водной и липидной растворимостью и устойчивостью в водных системах. К ним относится и наиболее токсичная форма – ион метилртути ( $\text{CH}_3 - \text{Hg}^+$ ). Последний через пищевые цепи концентрируется в рыбах и моллюсках. Для большинства видов пресноводных и морских рыб 60–95% общей ртути в их организме находится в форме метилртути /30/. Приблизительно 80% метилртути попадает в организм человека при употреблении в пищу водных организмов. Метилртуть легко проникает физиологические барьеры организма (гематоэнцефалический, гематотестикулярный и плацентарный). Основными патологическими эффектами при воздействии её на живые организмы является нейро- и эмбриотоксический (уровень содержания метилртути в крови плода выше, чем в крови матери). Для приматов и человека установлено, что метилртуть вызывает некроз и лизис серого вещества головного мозга вплоть до атрофии, в больших дозах вызывает дегенеративные изменения в печени, почках и других органах /27/.

Приведем два факта, наглядно демонстрирующие возможность перехода значительных количеств ртути в раствор. Первый приводится в работе Ф.Я.Комаровского и Л.Р.Полищук /31/. В связи с сокращением сброса сточных вод в Швеции ожидалось, что содержание метилртути в реке значительно уменьшится. Однако была обнаружена обратная тенденция, причина которой осталась неизученной. Вероятным объяснением этого факта, что следует особо подчеркнуть, является метилирование ртути, накопленной в илах во время сброса сточных вод. Другой очень показательный факт. В заливе Минамата (Япония), куда в 50-х годах был произведен промышленный сброс ртутьсодержащих сточных вод заводом по производству поли-

винаххлорида, вода, по данным 1961 г., содержала 1,6-3,6 мкг/л ртути. Ртуть аккумулировалась в рыбах и беспозвоночных и через них попадала в организм человека. Концентрация ртути в водных организмах достигала 9-24 мг/кг. В 1978 г. было сообщено, что у значительной части детей, рожденных женщинами, проживающими в районе залива Минамата, отмечены симптомы церебрального паралича /32/, нарушение психического развития. Здесь следует отметить, что общее содержание ртути (в мг/кг сухого остатка) в донных отложениях залива по соотношениям на 1969 г. составляло 630 мг/кг. Эти, и подобные случаи, имевшие место в различных районах Земли, всесторонне рассмотрены в научной литературе /7,33-35/.

Данные, полученные при анализе последствий массового отравления в Минамата, позволили создать математическую модель, описывавшую обмен неорганической и метилртути в организме человека. Установлено, /36/, что 90% метилртути всасывается из пищеварительного тракта. Время биологического полувыведения двухфазное: 35 и 189 дней, выделение через кишечник или почки 55 и 40-45%, соответственно. В почках и головном мозге количество метилртути составляет 50 и 10% соответственно от всего количества в организме. Основной путь поступления неорганической ртути - ингаляционный. Накопление происходит в почках и мозге с периодами полувыведения 60 и 23 дня. В модели не учитывались возможные метаболические превращения ртути в организме.

В настоящее время принято считать, что в биологических системах метилирующими агентами являются три кофермента:  $\beta$ -аденозилметионин,  $N^5$ -метилтетрагидрофолаты и производные витамина  $B_{12}$ -метилкорриноиды. Все они переносят метильную группу в виде катиона  $Me^+$  однако только метилкорриноиды могут генерировать её также в виде аниона  $Me^-$  и радикала  $Me'$  и обладают способностью метилировать соли ртути. Относящийся к классу метилкорриноидов метилкобаламин содержится в микроорганизмах и теплокровных и образует метил- и диметилртуть ферментативным и неферментативным путями. С производными фенилртути метилирование идет ещё легче и, вероятно, любая форма ртути превращается в метилртуть в водной среде /4/.

Доступность ртути из загрязненных донных осадков микробиологическому метилированию рассмотрена в статье М.Бермана и Р.Берта

/37/, которые показали, что в условиях эстуария Берри Крэк (восстановительная обстановка, высокое содержание сульфидов в осадках) ртуть недоступна для метилирования. Они рассмотрели также механизм диспропорционирования монометилртути в присутствии серо водорода, в результате которого образующаяся диметилртуть испаряется в атмосферу.

Имеющиеся в мировой практике примеры свидетельствуют о роли вновь создаваемых и старых водохранилищ как накопителей химических элементов. Так, после постройки Асуанской плотины и наполнения водохранилища, количество выносимых в море тяжелых металлов (меди, кадмия, тинка, железа) уменьшилось в 10 раз /38/. В таких водоемах могут создаваться предпосылки для накопления ртути гидробионтами. В рыбе, выловленной в проточной воде концентрация ртути была в 8 раз меньше, чем в рыбе из непроточных водоемов /31/.

В недавно созданных водохранилищах отмечают Д.Кох и др./39/ где отсутствует поступление сточных вод, в рыбах обнаруживаются высокие содержания ртути, что связано с повышенными содержаниями её в почве и с увеличением темпов метилирования сразу после затопления почв. Не исключено, что подобная картина может наблюдаться и после заполнения Катунского водохранилища.

Таким образом, эколого-геохимический прогноз возможного поведения ртути в водах Катунского водохранилища сводится к следующему.\*)

В водах реки Катунь и её притоков, протекающих по районам, характеризующимся повышенной ртутной минерализацией, отмечены высокие концентрации ртути, которая после строительства водохранилища может концентрироваться в нем. В образующихся донных осадках, обогащенных ртутью и органическим веществом, не исключено протекание процессов метилирования неорганической ртути, в результате чего неизбежно повышение её концентрации в воде водо-

\*) Данный прогноз основан на недостаточной информации и носит дискуссионный характер. Для более обоснованного заключения необходимы широкие комплексные исследования, которые и проводятся в настоящее время в СО АН СССР. - Примеч. ред.

хранилища в легко усваиваемом биотой виде.

Несмотря на развитую сульфидную минерализацию ложа будущего водохранилища связывание ртути сульфидами, описанное в /37/, весьма проблематично. Для этого требуется восстановительная обстановка, которую трудно ожидать в водах Катунского водохранилища. Соследимся на работы, по изучению формирования гидрохимического режима Братского водохранилища, имеющего много общего с проектируемым Катунским гидроузлом.

Сколько-нибудь заметного накопления органики у дна, несмотря на значительное количество затопленной растительности, в водах Братского водохранилища не наблюдалось. Влияние ложа на содержание кислорода в гиполимнуме оказалось не столь существенным, о чем свидетельствовали достаточно высокие концентрации кислорода во всей толще вод /40/.

Вместе с тем, в летний период при увеличении в воде органических веществ и температуры до величин, не свойственных р.Ангаре до зарегулирования, происходило интенсивное размножение всей группы сапротитов, в том числе факультативных анаэробов, кишечной палочки, а также значительное увеличение протеолитической и уреазной активности /4/. Возможно, что аналогичные процессы на Катуни могут привести к интенсификации процессов метилирования ртути.

В этой связи необходимо детальное исследование условий накопления и переноса ртути в бассейне р.Катуни во всей трофической цепи, с обязательным привлечением специальных медицинских исследований и статистическим анализом заболеваний.

## Литература

1. Копылова Ю.Р. Гидрогеохимические условия ртутно-рудных зон западной части Алтас-Саянской области в связи с поисками месторождений ртути: Дис. ... канд. геолого-минералогических наук. - Томск, 1977. - 238 с.
2. Karauan A.F., Karauan P.A., Tan O.E. Total mercury in water and sediments from the Honda Bay area in Palawan // Philipp. J. Sci. - 1982, - Vol. 111, N 3-4. - P. 135 - 144.
3. Непеина Л.А., Оболенский А.А. Ртуть в грунтовых и речных водах Акташского месторождения (Горный Алтай) // Геология и геофизика. - 1970. - № 9. - С. 106 - 110.
4. Прокофьев А.К. Химические формы ртути, кадмия и цинка в природных водных средах // Успехи химии. - 1981. - Т. 50, № 1. - С. 54 - 84.
5. Dissanayake C.B., Tobschally H.I., Palne H. e.a. The abundance of some major and trace elements in highly polluted sediments from the Rhine River near Mainz, West Germany // Sci. Total Environ. - 1983. - Vol. 29, N 3. - P. 243 - 260.
6. Mikac N., Ricer M. Mercury distribution in a polluted marine area. Concentrations of methylmercury in sediments and some marine organisms // Sci. Total Environ. - 1985, - Vol. 43, N 1 - 2. - P. 27 - 39.
7. Mikac N., Ricer M., Stegnar P., e.a. Mercury distribution in a polluted marine area, ratio of total mercury, methylmercury and selenium in sediments, mussels and fish // Water Res. - 1985. - Vol. 19, N 11. - P. 1387 - 1392.
8. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на 98% в геохимии. - Новосибирск: Наука, 1981. - 247 с.
9. Термические константы веществ: Справочник / Ред. Глушко В.П. - Вып. 6, ч. 1. - М.: ВИЭНТИ, 1974. - С. 127 - 130.
10. Каравайко Г.И., Голощкин А.И., Репиченко Е.С. Труды

ние микробиологических окислительных процессов на Дегтерском медно-колчеданном месторождении // Изв. АН СССР. Сер. биол. - 1967. - № 3. - С. 386 - 395.

11. Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Вемоханова Т.К. и др. Исследование состояния микроэлементов в поверхностных водах // Геохимия природных вод. Тр. II междунар. симп., Ростов-на-Дону, СССР. 17 - 22 мая 1982 г. - Л.: Гидрометеоиздат, 1985. - С. 205 - 215.

12. Ramamoorthy S., Kushner D.J. Heavy metal binding sites in river water // Nature. - 1975. - Vol. 256. - P. 399-401.

13. Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А. Очерки геохимии ртути. - М.: Наука, 1972. - 132 с.

14. Карапайко Г.И., Кузнецов С.И., Голощик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. - М.: Наука, 1972. - 248 с.

15. Дяликова Н.Н. Роль микроорганизмов в образовании и разрушении сульфидов в рудных месторождениях // Геология рудных месторождений. - 1970. - № 1. - С. 63 - 72.

16. Айдиньян Н.Х. Некоторые данные о переходе ртути в раствор при взаимодействии киновари, металлической ртути и сульфида ртути с дистиллированной и природной водой // Тр. ИГЕМ. - 1960. - Вып. 46. - С. 109 - 111.

17. Мур Д.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. - М.: Мир, 1987. - 288 с.

18. Козлова С.И., Земскова Ю.В. Зависимость содержания ртути в реке Дунай от сезона и гидрологических условий // Тез. докл. 2-го междунар. симп. по геохимии прир. вод СССР, г. Ростов-на-Дону, 17 - 22 мая 1982 г. - Ростов-на-Дону, 1982. - С. 120 - 121.

19. Benes P., Gjessing T., Steinnes E. Interactions between humus and trace elements in fresh water // Water Res. - 1976. - Vol. 10. - P. 711 - 716.

20. Егоров В.Н., Козлова С.И., Кулебакина Л.Г. Кинетические закономерности концентрирования и обмена ртути взвешенным веществом // Докл. АН СССР. - 1983. - Т. 271, № 6. - С. 1488 - 1491.

21. Кулматов Р.А., Рахматов У., Кист А.А. Формы миграции

- ртути, цинка и кисальта в природных водах // ЖАХ. - 1982. - Т. 37, № 3. - С. 393 - 398.
22. Кулматов Р.А., Рахматов У., Кист А.А., Савенко В.С. О физико-химическом состоянии ртути, кадмия и цинка в поверхностных водах аридной зоны СССР // Докл. АН СССР. - 1983. - Т. 272, № 5. - С. 1226 - 1228.
23. Ramamoorthy S., Massalski A. Analysis of structure-localized mercury in Ottawa River sediments by scanning electron microscopy / energy-dispersive X-ray microanalysis technique // Environ. Geology. - 1979. - Vol. 2. - P. 351 - 357.
24. Bilinski H., Jusufi S. Model studies of the solubility of inorganic mercury in the polluted coastal marine environment // Croat. Chem. Acta. - 1980. - Vol. 53, N 1. - P. 93 - 99.
25. Gambreil R.P., Khalid R.A., Patrick W.H. Chemical availability of mercury, lead, and zinc in Mobile Bay sediment suspensions as affected by pH and oxidation-reduction conditions // Environ. Sci. and Technol. - 1980. - Vol. 14, N 4. - P. 431 - 436.
26. Reimers R.S., Krinkel P.A. Kinetics of mercury adsorption and desorption in sediments // J. Water Pollut. Control Federation. - 1974. - Vol. 46. - P. 352 - 365.
27. Mottett N.K., Shaw C.M., Burbacher T.M. Health risks from increases in methylmercury exposure // Environ. Health Perspect. - 1985. - N 63. - P. 133 - 140.
28. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1986. - 272 с.
29. Варшал Г.М., Еуачидзе Н.С. Исследование существующих форм ртути (!) в поверхностных водах // ЖАХ. - 1963. - Т. 38, № 12. - С. 2155 - 2167.
30. Cappon C.J., Smith J.C. Mercury and selenium content and chemical form in fish muscle // Arch. Environ. Contam. Toxicol. - 1981. - Vol. 10, N 3. - P. 305 - 319.
31. Комаровский Ф.Н., Полищук Л.Р. Ртуть и другие тяжелые металлы в водной среде: миграция, накопление, токсичность

для гидроионтов // Гидробиология. - 1981. - Т. 17, № 5. - С. 71 - 83.

32. Harada M. Congenital Minamata desease: intersuterine methylmercury poisoning // Teratology. - 1978. - Vol. 18. - P. 285 - 288.

33. Нишимура Х. Наблюдение за поражением рыб ртутью в заливе Минамата и анализ путей ее проникновения // Комплексный глобальный мониторинг Мирового океана. Тр. I Междунар. симпозиума. СССР, Таллинн, 2 - 10 октября 1983 г. - Т. 2. - Л.: Гидрометеоиздат, 1985. - С. 415 - 419.

34. Рамирез Д.Д.Э., Герреро Э., Порлески Э., Растрепо М. Исследование воздействия загрязнения ртутью морской среды на население, живущее в заливе Картахена // Комплексный глобальный мониторинг Мирового океана. Тр. I Междунар. симпозиума. СССР, Таллин, 2 - 10 октября 1983 г. - Т. 2. - Л.: Гидрометеоиздат, 1985. - С. 262 - 273.

35. Nishimura H., Kumagai M. Mercury pollution on fishes in Minamata Bay and surrounding water: analysis of pathway of mercury // Water, Air and Soil Pollut. - 1983. - Vol. 20, N 4. - P. 401 - 411.

36. Metabolic models for methyl and inorganic mercury // Health Phys. - 1984. - Vol. 46, N 3. - P. 695 - 699.

37. Herman M., Bartha R. Control of the methylation process in a mercury-polluted aquatic sediment // Environ. Pollut. (Ser. B). - 1986. - Vol. 11. - P. 41 - 53.

38. El-Rayis A.O., Saad H.A.E. // 7 Journées étud. pollut. mar. méditerranée, Lucerne, 1984. - 1985. - P. 200 - 209.

39. Cox J.A., Carnahan J., DiNunzio J., Meister J. Source of mercury in fish in new impoundments// Bull. Environ. Contamin. Toxicol. - 1979. - Vol. 23. - P. 779 - 783.

40. Верболова Н.В. Формирование гидрохимического режима Братского водохранилища // Формирование планктона и гидрохимия Братского водохранилища. - Новосибирск: Наука, 1973. - С. 78 - 118.

41. Кибалчич И.А., Артемова Т.З. Санитарное состояние Братского водохранилища в первые годы его заполнения (1962 - 1964 гг.) // Формирование природных условий и жизни Братского водохранилища. - М.: Наука, 1970. - С. 213 - 225.

Глава 3  
ПОВЕДЕНИЕ РТУТИ В ВОДОХРАНИЛИЩАХ И ОЗЕРАХ  
(по данным наблюдений и исследований на  
конкретных объектах СССР и зарубежных стран)  
А.Г.Кочарян, И.К.Морковкина, К.И.Сафронова

Невысокие концентрации ртути, наблюдаемые в природных водах (средние содержания в водах зоны гипергенеза составляют  $9 \cdot 10^{-4}$  мг/л, океана -  $3 \cdot 10^{-5}$  мг/л), объясняются несколькими причинами. Прежде всего, это низкий клари ртути в литосфере ( $8,3 \cdot 10^{-6}\%$ ) и высокая устойчивость главного гипогенного минерала - киновари в условиях зоны окисления. Образующиеся в зоне окисления ртутных месторождений соединения ртути с сульфат-ионом нестойки, ртуть восстанавливается, образуя самородную форму. Концентрация ионных форм ртути контролируется процессами гидролиза, произведение растворимости гидрокислов ртути составляет  $3 \cdot 10^{-26}$  при pH осаждения, равном 7. Однако максимальное содержание ртути в водах рудных месторождений может достигать 0,08 мг/л. Оценивая миграционную способность ртути, надо отметить, что в слабокислых водах наблюдается её энергичная миграция, а в нейтральных и щелочных водах миграционная способность уменьшается до уровня слабой.

Ртуть является типичным элементом-комплексообразователем и мигрирует в виде комплексных соединений с такими лигандами как  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ , органические соединения  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ . Для ионов ртути характерно комплексообразование с низкомолекулярными органическими соединениями, имеющими молекулярную массу менее 10 тыс. При pH=6 доминирующими формами миграции ртути в водах являются гидроксокомплексы, хлоридные комплексы, лимониокислые комплексы и фульватные комплексы. При повышении pH роль комплексообразования возрастает. При этом образуются в основном гидрокси и карбонатные комплексы с фульвокислотами. Ряд относительной тенденции ионов ртути к комплексообразованию при pH=6:  $SO_4^{2-} < CO_3^{2-}$

$\text{Cl}^- \text{ и } \text{OH}^- \text{ в } \text{Cit}^{3-}$  (лимонная кислота)  $\leq \text{ФК}^{2-}$  и  $\text{pH}=9 : \text{S}\text{O}_4^{2-} \text{ и } \text{Cl}^- \approx \text{CO}_3^{2-} \text{ и } \text{Cit}^{3-} \text{ в } \text{OH}^- \text{ и } \text{ФК}^{2-}$  иллюстрирует эту мысль /1/. Кроме того, с ростом pH увеличивается степень ионизации гумусовых полимеров. Для пресноводных фульвокислот при изменении pH от 4 до 6 количество комплексообразующих центров, приходящихся на молекулу фульвокислоты, возрастает примерно в 4 раза. При этом степень закомплексованности ртути не зависит от её аналитической концентрации, а всецело от концентрации фульвокислот. Уменьшение миграционной способности от энергичной до слабой при изменении pH объясняется контролем процесса гидролиза, а также усилением процессов адсорбции.

Исследования стока химических элементов в речных системах показали, что 99,8% суммарного стока ртути переносится в воде в виде взвеси. Взвеси в значительной степени накапливаются в озерах и водохранилищах, а элементы, с ней связанные, в той или иной форме вовлекаются в процессы миграции и могут переходить в воду и биоту этих водных объектов.

Природные источники ртути в водах. Благодаря процессам денудации и эрозии ртуть с частицами почвы и породы в рассеянном виде попадает в водную среду, откладывается в аллювиальных отложениях и выносится в океаны. Среднее содержание ртути в речной взвеси составляет  $9 \cdot 10^{-5}\%$  и 0,41 мкг/л. В целом речной взвешенный сток в океан составляет  $2,8 \cdot 10^3$  т /2/. Для сравнения приводится содержание ртути в поверхностных континентальных породах -  $1,6 \cdot 10^{-4}\%$ . К сожалению, такие важные вопросы, как распределение ртути в гранулометрическом спектре взвесей и донных отложений изучены слабо. Брактически отсутствуют сведения о формах её миграции во взвесях. В районах расположения месторождений ртути во взвесях содержится киноварь, которая откладывается в донных отложениях и служит хорошим признаком для поисков сульфидных месторождений ртути методами шлихового анализа. Растворимая ртуть сорбируется, и в определенных условиях может начаться процесс десорбции, однако основные закономерности этих процессов изучены пока недостаточно полно.

Важным источником поступления в воду взвешенных и растворенных форм ртути являются сульфидные месторождения. Главным гипогенным минералом является киноварь, все другие минералы ртути

(теллуриды и селениты ртути, швантокты) принадлежат к категории очень редких. Характерной особенностью месторождений ртути является их малая обогащенность другими сульфидными минералами. В ртутно-сурьмяных месторождениях, наряду с ртутью, в водах встречается и сурьма. Киноварь устойчива в зоне окисления. При наличии ионов хлора в водах киноварь легко растворяется, однако такие специфические условия редки (месторождение Терлингуга в Техасе) /3/. И хотя, как уже указывалось выше, содержание ртути в родничных водах может достичь 0,08 мг/л, ореолы рассеяния ртути в водах имеют очень незначительную величину.

Ртуть поступает в атмосферу в результате дегазации земной коры, для континентальных шельфов это поступление составляет  $49 \cdot 10^{-6}$  г/м<sup>2</sup> в год, а для океанов и полярных районов эта цифра значительно ниже -  $4,6 \cdot 10^{-6}$  г/м<sup>2</sup> в год /4/.

По данным Национальной Академии наук США глобальное поступление ртути в воду из природных источников оценивается в 1300 т/год, в том числе 200 т/год для США /4/.

В последние годы накоплен материал, свидетельствующий о постоянном присутствии многих тяжелых металлов в атмосфере. В связи с тревогой по поводу загрязнения окружающей среды, некоторые ученые связывают это явление с производственной деятельностью. Причем, если большинство металлов, участвующих в атмосферной миграции, содержится в аэрозолях, то ртуть наряду с сурьмой, мышьяком и селеном находится в виде паров. Происходит обогащение атмосферных осадков ртутью по сравнению с водами океана. В атмосферных осадках над океаном содержание ртути достигает 10 мг/л.

Достоверных данных относительно того, какая часть ртути, принимающей участие в атмосферном круговороте, имеет антропогенное происхождение, пока что нет. В ряде работ показано, что доля антропогенной ртути в глобальном атмосферном цикле может быть очень значительной (до 50%) /4/.

Изучение химического состава атмосферных осадков в Московской области показало, что содержание в них ртути колеблется от 0,1 до 1,1 мкг/л, достигая в среднем 0,67 мкг/л. В промышленных районах Европейской территории Союза среднее содержание ртути в атмосферных осадках ниже - 0,25 мкг/л. Если сравнивать эти цифры с содержанием ртути в океанских водах (0,03 мкг/л), можно убе-

диться, что коэффициент обогащения атмосферных осадков очень высок: 22,3 и 8,3, соответственно.

Содержание ртути в снеговом покрове и дождевых водах изучалось на территории Финляндии в 1963-1964 гг. /5/. Отборы проб снега проводились в апреле-мае на территории 54 станций, расположенных вдали от промышленных районов. Концентрация ртути колебалась от 10 до 50 нанограмм. При этом около половины образцов показали результаты менее 10 нг/л. В городских и промышленных районах верхний предел поднимался до 70 нг/л. В атмосферных осадках в городских районах содержание ртути достигало 20-30 нг/л и снижалось до уровня 10 нг/л и ниже в сельской местности. В южной Финляндии, где сосредоточено основное производство страны, содержание ртути в снеге и дождевых водах несколько выше, чем в центральной и северной. Таким образом, можно констатировать, что содержание ртути в осадках Финляндии значительно ниже, чем в Московской области или в промышленных районах ССР.

Проведенное исследование на леднике Актру на Алтае показало повышенное содержание ртути в снеге и льде соответственно 25 и 21 мкг/л, что вызывает сомнения в правильности методики отбора, пробоподготовки и анализа отобранных образцов /6/.

В полярных льдах Гренландии пределы колебания ртути составляют 0,009-0,013 мкг/л /4/. Таким образом, можно говорить о наличии естественного механизма обогащения атмосферной влаги парами ртути, весьма вероятном влиянии антропогенной составляющей и необходимости учитывать атмосферную составляющую при изучении балансов ртути в природных водоемах.

Антропогенные источники загрязнения ртути. Ртуть и её соединения (сульфиды, хлориды, оксиды) находят широкое применение в народном хозяйстве. Прежде всего это использование ртути в качестве катализаторов в производстве различных полимеров, в производстве электроприборов, в электролитическом производстве хлорной и каустической соды, в металлургии, в производстве красок, бумаги, косметики, медицинских препаратов, фунгицидов и инсектицидов и т.п. В сточных водах этих производств, поступающих в природные водоемы после очистки, содержатся незначительные концентрации ртути, однако последствия могут приобретать весьма значительный масштаб. К примеру, Карагандинский завод СК в г. Темир-Тау

сбрасывает 170 тыс. м<sup>3</sup>/сут условно чистых вод с концентрацией ртути от 0,02 до 0,1 мг/л в Самаркандское водохранилище и 37 тыс. м<sup>3</sup>/сут сточных вод с концентрацией от 0,1 до 1,5 мг/л в р. Нуру. В следующем разделе будет показано, какие последствия эти сбросы вызывают.

Значительное диффузионное загрязнение вызывает сжигание угля, а также отходы горнодобывающей промышленности, шахтные воды, цементное производство.

Мировое производство металлической ртути 8-10 тыс. т. Около половины этого количества теряется. Около 4 тыс. т ртути выделяется в атмосферу при выплавке руд цветных металлов, при сжигании угля и производстве цемента. Есть даже оценка потерь ртути из разбитых термометров - около 60 т ежегодно.

Слабо изучен вопрос о формах нахождения ртути в сточных водах. Есть предположения, что ртуть попадает в природные воды в виде двухвалентных ионов и в комплексе с неорганическими лигандами (сульфат-карбонат-, хлорид-ионами), а также в виде ацетата фенилртути. По некоторым данным, сточные воды, содержащие ртуть и органику, на которой интенсивно развивается микрофлора, создают особо благоприятные условия для метилирования ртути //7/.

### 3.1. Миграция и трансформация ртути в водах и донных отложениях

Содержание растворенной ртути в незагрязненных внутренних пресных водах колеблется в достаточно широких пределах 0,01-0,3 мкг/л. В сточных водах концентрация ртути резко повышается и может достигать нескольких миллиграммов в литре. Отсюда в достаточно широких пределах колеблется концентрации растворенной ртути в водах тех рек, куда поступает ртутьсодержащие стоки.

О формах ртути, поступающих в водоемы из природных и антропогенных источников коротко сказано выше. В настоящее время вопрос этот изучен явно недостаточно.

В то же время формы миграции ртути определяют механизм её связывания с взвешенным веществом, детритом и степень биодоступности для гидробионтов. Сорбция взвешенными частицами с их последующей седиментацией и поверхностью донных отложений играет

важную роль в удалении ртути из водной толщи. Опыты с  $HgCl_2$  и  $Hg(NH_3)_2$  в системе вода-ил показали, что через 110 дней после внесения соединений ртути донными отложениями поглощается 28-49% всей ртути, причем равновесие наступает через 60 дней. В грунте ртуть концентрируется в тонкой окисленной пленке и слабо мигрирует в нижние слои. При интенсивном перемешивании грунта с водой уже через 2 часа почти вся ртуть переходит в грунт. Отмечается слабое влияние pH и окислительно-восстановительных условий на этот процесс /3/. Мур и Рамамурти считают, что степень взаимодействия ртути с твердыми частицами зависит от pH, солености, присутствия органических лигандов. Коэффициент концентрирования ртути на поверхности частиц размерами 20-0,45 мкм составляет по данным лабораторных исследований, 1,34-1,88·10<sup>5</sup>. Интенсивность сорбции донными отложениями зависит от таких факторов, как содержание органических веществ, размеры частиц, их ионообменная способность и т.д. /4/. Отмечается, что эффективная глубина поглощения ртути песчаными донными отложениями составляет всего 1 мм /9/.

Наглядным примером образования сорбционного потока рассеяния ртути в аллювии служит картина загрязнения донных отложений реки Нуры ниже г. Темир-Тау. Выше говорилось о масштабе поступления в реку ртути со сточными водами Карагандинского завода СК. Поток рассеяния ртути прослеживается на 80-90 км ниже сброса сточных вод в слое глубиной 1,2 м. При этом запасы ртути в донных отложениях достигли 100 т, а в пределах первых 22 км - 60 т. Концентрация ртути в пределах первых 22 км от источника загрязнения достигает местами 490 мкг/г.

В Самаркандском водохранилище донные отложения накапливают 0,7 мг/кг ртути, при фоновом содержании 0,02 мг/кг.

Интересная работа по изучению накопления ртути в донных отложениях 13 озер была проведена в Финляндии /10/. Сбросы сточных вод в этих озерах отсутствуют. Было показано, что донные отложения озер в южной части страны содержат ртуть в пределах 0,17-0,55 мг/кг, в центральной - 0,2-0,24 мг/кг, в северных горных озерах Лапландии - 0,02-0,05 мг/кг. Изучение распределения содержания ртути по глубине показало, что поверхностные слои значительно обогащены ею по сравнению со слоями на глубине 30-50 см.

Коэффициенты накопления ртути в верхних слоях донных отложений достигают 3,9–6,6. При этом концентрации ртути хорошо коррелируются с содержанием органического вещества в донных отложениях. Рассчитывалась скорость аккумуляции ртути: в южных районах Финляндии  $25\text{--}50 \text{ мкг}/\text{м}^2\cdot\text{год}$  и  $10 \text{ мкг}/\text{м}^2\cdot\text{год}$  – в северных районах. В озерах с низким pH донные отложения более богаты ртутью (коэффициент корреляции  $Z = -0.697$ ) и органическим веществом (коэффициент корреляции  $Z = -0.773$ ). Делается вывод о том, что в кислых водах лучше протекают процессы седиментации гумусовых соединений.

Благодаря изучению распределения изотопа  $\text{Rb}-210$  было найдено, что повышение концентрации ртути в донных отложениях началось с 1920–1930 гг., что подтверждается и работами шведских и канадских исследователей /II, 12/. Интересно, что рост концентрации ртути в донных отложениях английского озера Уиндермир начался в XVI столетии. Такое повышение концентрации ртути связывается с глобальным загрязнением атмосферы и обогащением ртутью дождевых вод. В этой же работе прослеживается влияние осушения богатых торфом бассейнов озер на формирование химического состава донных отложений. В этих озерах идет значительный вынос обогащенной органикой суспензий и взвешенного органического вещества, что увеличивает общую нагрузку ртути на водоемы. К примеру, в озере *Pikku Nakojärv* нагрузка ртути составила  $370 \text{ мкг}/\text{м}^2\cdot\text{год}$ , причем до 32% территории его бассейна подверглось осушению. Концентрации ртути в поверхностных горизонтах донных отложений подобных озер понижены за счет процесса разубоживания органическим материалом.

Особенностью миграции гетерофазно-неконсервативных веществ является то, что их максимальные концентрации в водах наблюдаются не обязательно при минимальных расходах рек. Так, содержание ртути, кобальта, железа и др. металлов в водах р.Москвы повышается с увеличением расходов и достигает максимума на пике половодья.

Интересные данные были получены при изучении потоков расщепления ртути в аллювиальных отложениях реки Кусковки в штате Аляска /13/. В бассейне реки до 1972 г. разрабатывалось крупное месторождение киновари. В результате эрозии шахтных отвалов обра-

зовался поток рассеяния ртути длиной до 5 км, ниже по течению происходит разубоживание потока рассеяния. При этом изучалась дистанция переноса различных фракций взвешенных веществ и длина ореолов ртути в фильтрованных водах. Было показано, что в водах содержание ртути может достичь в среднем 0,34 мкг/л, а в донных отложениях - 3,9 мг/кг. При этом киноварь концентрировалась в тяжелых фракциях в виде зерен, крупность которых соответствовала крупности песчаных фракций. Это и обусловило обогащение ртутью только крупных фракций донных отложений. Пример этот не-плохо иллюстрирует эффект воздействия сульфидных месторождений ртути на речную систему. Образуется механический поток рассеяния ртути, процессы сорбции - десорбции здесь играют очень незначительную роль.

Процессы сорбции - десорбции начинают играть значительно более активную роль в тех случаях, когда образование ореолов и потоков рассеяния в донных отложениях водоемов и рек связано с антропогенной деятельностью и поступлением ртути в окружающую среду в растворенном состоянии. Сорбция и последующая седимента-ция являются одним из механизмов удаления ртути из водных масс. Переход сорбированных соединений ртути в водную массу зависит от гидравлики потока, особенностей процесса размыва и взмучивания, форм нахождения ртути в растворе и особенностей её связывания с твердым скелетом грунта. Имеет значение также наличие и характер органических соединений в донных отложениях. В городских водоемах в донных отложениях значителен процент ртути, который может быть подвергнут процессам десорбции. В меженный период основным механизмом выноса является механизм молекулярной диффузии из почвового раствора различных соединений ртути. Изучение кинетики десорбции ртути из донных отложений показало, что порядок десорбции метилртути и хлоридов ртути был следующим: I:10 песков, I:100 для глин, а в целом очень незначительным /14/. Обработка донных отложений растворами *NaSC* и НТК - поверхностно-активного соединения и сильного хелатирующего агента в бытовых детергентах показала, что эти растворители выщелачивают ртуть в количествах, согласующихся с константами устойчивости этих соединений с ртутью /4/. Это указывает на вероятность активизации выноса ртути из донных отложений при значительном поступлении сточных вод, содер-

жалих значительные концентрации хлоридов и детергентов. Особенно интересны данные, свидетельствующие о том, что менее 1 % ртути десорбируется при выщелачивании фульвокислотами. Изучение распределения метилртути в донных отложениях показало, что менее 1% общего содержания ртути находится в связанным с органикой соединениях /4/. Отмечается микробиологическая деградация метилртути в загрязненных ртутью донных отложениях водоемов и рек.

В последние годы началось изучение химического состава поверхностных слоев воды толщиной до 10 мкм. Установлено, что в этих слоях наблюдается резкое повышение содержания ртути и многих других элементов - цинка, кадмия, меди и т.п. Однако простая констатация факта обогащения поверхностных слоев вод водоемов, рек и океанов тяжелыми металлами не дает объяснения причин этого явления, а отдельные правдоподобные объяснения лишены доказательности /15/.

### 3.2. Уровни содержания и миграции ртути по пищевым цепям

Поступление ртути в природные водоемы вызывает закономерное ее накопление в экосистеме. Эта закономерность присуща очень многим тяжелым металлам. В связи с загрязнением окружающей среды многими металлами, их глобальным расселением, интерес к биогеохимии металлов в водной среде в последние годы возрос. Существует определенная зависимость между концентрациями химических элементов и их физико-химическими свойствами. А... Виноградов впервые обратил внимание на наличие связи между количеством элемента в составе живых организмов и его атомным номером /16/. Позднее С.А.Патин установил, что содержание элементов в морской воде и в планктоне пелагии океана экспоненциально убывает по мере возрастания их атомного номера /17/. В настоящее время исследованиями Н.П.Морозова и С.А.Петухова доказано, что существует корреляционная связь между концентрацией элементов в водной биоте (фитопланктон, ихтиофауна) и его ионным потенциалом /18/.

Одной из важных закономерностей миграции подавляющего большинства металлов в биоте является представление о том, что их содержание в ряду фитопланктон-микрозоопланктон-макрозоопланктон-

-планктоноядные рыбы-хищные, рыбы-млекопитающие уменьшается /18/. Однако ртуть составляет исключение и закономерно накапливается по пищевой цепи. К примеру, для открытых районов Северной Атлантики содержание ртути в гидробионтах характеризуется следующими величинами: фитопланктон - 0,005 мг/кг, эзогланктон - 0,01 мг/кг, мальки рыб - 0,01 мг/кг, взрослые рыбы планктофаги - 0,1 мг/кг, кальмары - 0,24 мг/кг, меч-рыба - 0,05-4,9 мг/кг, акула - 0,16-0,7 мг/кг, тунец - 0,1-1,26 мг/кг, синий марлин - 0,35-14,0 мг/кг. В телах морских птиц содержание ртути в 7-13 раз выше, чем у рыб, служащих им пищей /19/.

Ртуть относится к элементам, имеющим значительный коэффициент накопления ( $\beta_{\text{рт}} = 2-4$ ). Накопление элементов в организмах связывается с их биологической активностью. Однако биологическая активность ртути невелика, она стимулирует фагоцитарную активность лейкоцитов. Способность ртути к накоплению объясняется её способностью заменять другие элементы. Ртуть вытесняет из биомакромолекул практически все другие металлы, образуя очень стойкие ртутьорганические комплексы. С этим свойством и связано необратимое увеличение её концентраций при переходе по пищевой цепи от организмов низших трофических уровней к высшим /18/. На накопление ртути организмами влияет и форма её нахождения в воде. Метилртуть значительно более липофильна, чем ртуть в ионной форме, поэтому она аккумулируется в основном в липоидной фракции тканей.

Надо сказать, что несмотря на большое количество литературных данных, четкого представления о зависимости коэффициентов накопления ртути и других тяжелых металлов от различных факторов получить не удается. Причиной этого является прежде всего отсутствие унификации при определении коэффициентов накопления, а также факт очень значительной вариабельности концентрации металлов, в том числе и ртути, на протяжении разных этапов жизненного цикла в различных органах рыб.

Общие закономерности могут проявляться в следующих тенденциях в этом процессе: поглощение элементов с пищей на единицу массы снижается по мере роста мальков; общая интенсивность обмена, скорость выведения элементов из организма растет. Это свидетельствует о ведущей роли пищи в накоплении тяжелых металлов

/18/. Материалы, посвященные изменчивости микроэлементного состава рыб свидетельствуют об отсутствии единого мнения по этому вопросу /20/.

Ртуть составляет исключение, для неё наблюдается хорошая корреляционная зависимость между накоплением и размерами, массой всех изученных видов пресноводных и морских рыб, их возрастом. Значительные концентрации ртути в тканях рыб, особенно в тканях хищников, наблюдаются при отсутствии ртутных загрязнений, при незначительных её концентрациях в воде. Эта очень важная особенность ртути и её сильная токсичность вызывает необходимость принимать неотложные меры по ограничению поступления ртути в окружающую среду – атмосферу и водную среду – и потребления человеком в пищу рыбы.

Период полуыведения ртути из организма рыб оценивается месяцами и в ряде случаев – годами. По мнению Н.П.Морозова и С.А.Петухова, при накоплении ртути в организме рыб выделяются две основные разнонаправленные тенденции: увеличение с возрастом концентрации ртути в результате общего количества потребленной пищи при очень длительном периоде выведения её из организма; снижение концентрации в результате увеличения общей массы тела. Первая тенденция во всех случаях опережает вторую /18/.

Наблюдается хорошая корреляция между концентрацией ртути в водах и её содержанием в тканях рыб. При этом обнаруживается интересная особенность – коэффициенты накопления ртути для рыб в пресных водоемах существенно выше, чем для морских рыб тех же отрядов. При этом ртуть в отличие от других металлов в основном накапливается в мышечной ткани. Объясняется это высоким сродством ртути к функциональным группам белков –  $-SH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$ , а также повышенным содержанием белка в мышцах по сравнению с другими тканями.

Отмеченные выше закономерности накопления и миграции в водных экосистемах можно иллюстрировать конкретными примерами. Подобные исследования проводились на многих озерах и водохранилищах, находящихся в различных географических условиях.

На примере двух рек, протекающих на территории Воронежского биосферного заповедника, показаны особенности аккумуляции ртути и ряда других тяжелых металлов некоторыми видами беспозвоночных

в зависимости от их содержания в иловых отложениях. Отмечен ступенчатый характер аккумуляции ртути, что позволило авторам подойти к проблеме буферной емкости пресноводных экосистем по отношению к ртути /21/. Выше уже говорилось о последствиях сброса ртути с содержащих вод в Самаркандское водохранилище. В водах Самаркандского водохранилища концентрация ртути колебалась в пределах 0,2 мкг/л - 0,4 мкг/л, в донных отложениях накапливалось около 0,7 мг/кг, в тканях карасей весом 100-150 г содержалось ртути в пределах 0,32 мг/кг - 2,8 мг/кг.

В водохранилище Паузел на р. Колорадо ежегодно поступает около 800 кг ртути. Обнаружено, что в нефильтрованных водных образцах концентрации ртути составили 0,01 мкг/л. Столь низкий уровень содержания ртути объясняется тем, что в питательной водохранилище р. Колорадо также ниже 0,1 мкг/л. В донных отложениях средняя концентрация ртути составила 30 мкг/кг, в почвах - 10 мкг/л, а у плотины - 49 мкг/кг. Уровень содержания ртути в высших водных растениях (листьях) - 30 мкг/кг, остатках растений - 145 мкг/кг, фитопланктоне - 28 мкг/кг, перифитоне - 30 мкг/кг, ракообразных 10 мкг/кг, в мясе форели - 84 мкг/кг, карпа - 252 мкг/кг окуня - 314 мкг/кг, белоглазки - 427 мкг/кг. Наблюдается возрастание содержания ртути по звеньям пищевой цепи, а в рыбах - с увеличением массы тела. Так, в мускулах окуня весом 0,5 кг накапливается около 200 мкг/кг ртути, а весом 2 кг - около 500 мкг/кг. Те же закономерности отмечаются и для уровней содержания ртути и в печени рыб. Для белоглазки 1,5 кг весом уровень содержания ртути составил 300 мкг/кг, весом 2,5 кг - 650 мкг/кг, весом 3,5 кг - 760 мкг/кг. Уровни содержания ртути в различных органах рыб, по сравнению с содержанием в мускулах, следующие (в %): мускулы - 100, печень - 50, сердце - 43, почки - 36, желудок - 20, мозг - 16, гонады - 14, чешуя - 13, жабры - 12, кости - 7 /22/.

Начатые в 1972 г. работы по энергетическому использованию водных ресурсов р.Ля Гранд-ривер в Канаде включают создание пяти водохранилищ, трех гидростанций, переброски части стока рр.Ист-мейн, Оринаке и Каниаписко в бассейн Ля Гранд, что позволит увеличить её сток вдвое. Для оценки перемен в окружающей среде, связанных с таким строительством, создана сеть экологических наблюдений. Наблюдения начались с 1974 г., т.е. за два года до заполнения

нения водохранилища, и продолжались до 1964 г. Проверялись исследования посвящения токсических веществ, и, в частности, поведения ртути. Проанализировано 3679 образцов рыб.

Было обнаружено, что в естественных условиях концентрация ртути в телах таких рыб, как сиг, головль ниже 0,2 мг/кг (разрешенная для продажи норма содержания ртути в рыбе в Канаде - 0,5 мг/кг). У хищных рыб (дорада, щука) уровень содержания ртути выше (см. табл. I) /23/.

Таблица I /23/

Динамика концентраций ртути в телах рыб,  
обитающих в водохранилищах р.Ля Гранд-ривер  
в мг/кг

Виды рыб	Концентрация ртути в телах рыб в мг/л в разные годы			
	1978	1981	1982	1984
сиг	0,13	0,48	0,52	0,59
головль	0,12	0,41	0,66	0,70
дорада	0,8	1,42	2,21	2,96
щука	0,48	-	1,32	2,66

Данные табл. I свидетельствуют о том, что в молодых водохранилищах наблюдается рост содержания ртути как у рыб, питающихся планктоном, так и у хищных рыб. У первых максимум концентрации ртути в теле наблюдается через 5 лет, у вторых - через 7 лет. Высказывается предположение, правда ничем не подкрепленное, что через 10-15 лет содержание ртути в мясе рыб, питающихся планктоном, снизится до уровней, наблюдавшихся в естественных условиях. Для хищных рыб это произойдет через 15-20 лет /23/.

Интересные работы по изучению поглощения ртути высшей водной растительностью были проведены Ц.Эриксоном и Д.Мортимером. Через 3-4 суток половина внесенной в воду ртути поглощалась подводной частью растений и верхним слоем ила (2-3 мм). При внесении ртути в грунт (0,06-0,34 мг/кг) наиболее высокий уровень её наблюдался в корнях растений /24/.

Исследование поведения ртути в водохранилищах Американских водопадов, штат Айдахо, показало, что среднее содержание в поверх-

ностных водах колеблется в пределах 0,1-1,0 мкг/л, в подземных - 0,02-0,07 мкг/л, содержание в донных осадках колебалось в пределах 0,32-0,53 мг/кг. В 1970 г. у 30% рыб обнаружены повышенные содержания ртути (выше официального стандарта США, равного 0,5 мг/кг). В 1971 г. среднее содержание ртути у радужной форели - 0,3 мкг/кг, а максимальное - 0,91 мкг/л. Содержание ртути в рыбе в этих водохранилищах не коррелируется с массой рыбы, её длиной или возрастом. Делаются справедливые выводы о том, что нельзя вводить единый стандарт на уровень содержания ртути в водах и биоте для всех водоемов /25/.

Исследование качества воды с момента создания водохранилища Гуантинг в 1972 г. показало, что в первые годы содержание ртути в приплотинной части повысилось до 2 мкг/л, по сравнению с фоном (0,1 мкг/л), а к 1983 г. снизилось до 0,5 мкг/л /26/.

Сравнительный анализ содержания ртути во внутренних органах птиц, зимующих в загрязненной лощине Марано в Италии показал, что на протяжении времени зимовки концентрация ртути в печени черношееей поганки возрасла в 6, в мозге - в 5, в почках - в 4, а в остальных тканях в 2-3 раза /27/.

Исследования, проведенные на трех водохранилищах, расположенных на юго-востоке США (штат Южная Каролина) показали, что в недавно заполненном олиготрофном водоеме накопление ртути в мускулах большеротого окуня значительно выше, чем в более эвтрофном и старом водоеме (табл. 2, /28/).

Таблица 2/28/  
Содержание ртути в водохранилищах Южной Каролины в мг/кг

Водохранилища	Год заполнения	Содержание ртути в окуне различной длины				Мутность
		230 мм	231-340 мм	341-380 мм	380 мм	
Хартвелл	1962	-	0,38	0,39	0,68	14,0
Кьеви	1970	0,34	0,58	0,66	3,99	8,0
Джокасса	1973	2,08	1,87	3,99	4,49	9,0

Анализы рыбы проводились в 1973-1975 гг. Обнаружена прямая зависимость между длиной, весом и уровнем содержания ртути окуня /28/.

В другом водохранилище в южном Иллинойсе, где также отсутствуют источники антропогенного загрязнения ртути, был изучен уровень концентрации ртути в теле большеротого окуня. В водах его содержание составляет 0,01 мкг/л (табл. 3).

Таблица 3 /29/  
Концентрация ртути в теле большеротого окуня  
водохранилища Цедар

Длина рыбы, см	Пределы колебания концентрации, мг/кг	Среднее содержание ртути, мг/кг	Количество экземпляров, шт.
15-25	0,14-0,31	0,27	3
25-35	0,11-0,81	0,49	11
35-60	0,49-1,2	0,67	4

В донных отложениях содержание ртути от нуля до 0,02 мг/л /29/. Авторы считают, что источником поступления ртути в воду и в биоту является почва и донные отложения.

Водохранилище Лахантан, построенное в 1915 г. на реке Карсонривер, загрязняется ртутьсодержащими сточными водами золотых и серебряных шахт. Фоновые содержания ртути в донных отложениях реки (в слое 7 см) составили 0,1 мг/кг; а ниже места поступления сточных вод содержание ртути в воде поднимается до 20 мг/л. К сожалению, в статье не приводятся данные по содержанию ртути в воде, донных отложениях и пищевых цепях самого водохранилища. Однако данные, приведенные в статье, представляют определенный интерес.

В табл. 4 /30/ показана концентрация ртути в отдельных видах рыб различного веса, а также в их органах.

Таблица 4 /30/  
Содержание ртути в различных видах рыб водохранилища Лахантан

Виды рыбы	Органы	Вес рыбы, г	Содержание ртути в 1 кг сырого веса, мг
I	2	3	4
Черная рыба сакраменто	мускулы	41	0,81

Окончание т а б л . 4

I	2	3	4
Карп	мышцы	52	0,44
	- " -	88	0,84
	- " -	104	1,92
	- " -	291	0,80
	сердце	-	0,19
	мышцы	37	0,74
	- " -	97	0,71
	- " -	II46	2,34
Желтый окунь	сердце	-	0,17
	печень	-	2,62
	мышцы	10	0,30
	- " -	17	0,23
	- " -	67	1,14
	- " -	80	2,83
	- " -	101	2,81
	- " -	III	1,67
Белый окунь	сердце	-	1,8
	печень	-	2,45
	мышцы	48	0,34
	- " -	56	2,22
	- " -	98	1,66
	- " -	420	3,40
	- " -	673	3,19
	сердце	-	2,07
	печень	-	8,25

Карп и черная рыба сакраменто являются всеядными рыбами, их основная пища - детрит, водоросли, наземные и водные насекомые, зоопланктон и т.п.

Желтый окунь также питается растительным материалом, однако предпочитает животных, составляющих более высокий трофический уровень. Это отражается в более высоком уровне накопления ртути в мышцах и печени. Рыба обычно составляет диету белого окуня. Хищник накапливает самый значительный запас ртути, осо-

бению в печени. И во всех видах уровень содержания ртути растет с весом /30/.

Целая серия работ посвящена проблеме миграции и накопления в биоте ртути в Финляндии.

В водохранилищах и озерах северной части Финляндии изучалось накопление ртути в рыбе и волосах людей, ею питающихся. Было установлено, что в водохранилищах уровень содержания ртути был выше, чем в контрольных озерах (табл. 5 /31/).

Таблица 5 /31/

Содержание ртути в мясе рыб из водохранилищ  
и озер северной Финляндии

Водохранилища и озера, вид рыбы	Содержание ртути в мг/кг			
	щука	окунь	плотва	белорыбица
Водохранилища:				
Локка	0,32(0,09- -0,7)	0,24(0,02- -48)	-	-
Партипата	0,5(0,1- -0,83)	0,32	0,32(0,3- -0,33)	0,2(0,007- -0,3)
Кеми-ярви	0,38(0,18- -0,75)	0,15(0,12- -0,17)	-	0,07(0,06- -0,08)
Озеро Луиро- ярви	0,04	-	0,2(0,14- -0,24)	0,05(0,03- -0,08)

Представляет интерес исследование содержания ртути в волосах населения, которое живет на берегу этих водоемов и питается местной рыбой. Было найдено, что в волосах людей, живущих у водохранилищ, уровень ртути в 3 раза выше, чем у живущих по берегам озер. В среднем содержание ртути достигало в волосах 15мг/кг при максимальном значении в 30 мг/кг. Содержание ртути у мужчин было в 1,8 раза выше, чем у женщин. Ртуть накапливается у людей среднего возраста, достигая максимума в 54 года. Была найдена положительная корреляция между содержанием ртути в рыбе и в волосах у людей, живущих по берегам водохранилищ. Такой корреляции не было у населения, живущего по берегам озер. Согласно финскому лимиту безопасности, рыбку, содержащую от 0,5 до 1,0 мг/кг

можно употреблять в пищу не более 500 гр в неделю /31/.

Корреляцию между параметрами качества вод и содержанием ртути в северной щуке изучали в 35 лесных озерах и 10 водохранилищах, расположенных в центральной части Финляндии /32/. Было установлено, что концентрация ртути в щуке колеблется от 0,21 до 1,02 мг/кг в озерах и от 0,42 до 1,80 мг/кг в водохранилищах. Авторы считают, что в водохранилищах главным поставщиком ртути в экосистему являются растворенные органические вещества, поступающие из залитых почв. Корреляционный анализ показал несомненную положительную связь между органическим материалом и уровнем содержания ртути в телах щуки. Коэффициент корреляции между ртутью в мясе щуки и показателями качества вод в осенний период был следующим: ХПК - 0,7; цветность - 0,52; высокомолекулярные соединения органического вещества - 0,52; низкомолекулярные соединения органического вещества - 0,59; pH - (-0,51); фосфор - 0,49; общий азот - 0,44 /32/.

К сожалению, не были изучены формы миграции ртути и её нахождение по пищевым цепям. Поэтому неясно, какая часть ртути попадает в рыбу с пищей, а какая с водой. Применение регрессионного анализа все же не позволило объяснить причин колебания ртути в теле щуки.

В другой работе, посвященной этой проблеме, показаны уровни накопления ртути в рыбе, выловленной в новых и старых водохранилищах. Как правило, в новых водохранилищах уровень накопления ртути в рыбе выше. Однако в одном из них наблюдается уменьшение уровня содержания ртути в щуке и окуне. Пределы колебания ртути в мясе щуки - 0,32-2,1 мг/кг, в окуне 0,35-1,4 мг/кг, в плотве 0,13-0,79 мг/кг. Найдена хорошая корреляционная связь между возрастом водохранилища (коэффиц. корреляции =-0,717), ХПК (коэффиц. корреляции = 0,565) и pH (коэффиц. корреляции =-0,558). Эксперименты с залитыми почвами показали возможность выноса ртути из них /33/. В статье говорится также о высоких содержаниях ртути в эпипланктоне (выше 20 мг/кг сырого веса), что вероятнее всего и приводит к накоплению ртути в мясе рыб. Отсутствует количественная оценка роли питания и потребления воды в процессе поступления ртути в организм рыб.

### 3.3. Токсичность ртути

Ртуть остротоксична для многих гидробионтов при концентрации выше I мкг/л. Так, исследования, проведенные на *Daphnia magna* как модельном организме при оценке токсичности тяжелых металлов, показали, что в острых токсичных тестах в 2-х дневных опытах ЛК<sub>50</sub> Hg составила 0,0038 мг/л. В порядке уменьшения токсичности изучаемые металлы располагались следующим образом:

Hg > Ag > Cu > Cd > Co > Cr > Pb > Ni > Sn /34/.

Изучение влияния тяжелых металлов на планктонных ракообразных озер Квебека также свидетельствовало о большей токсичности ртути, хотя было установлено, что смесь металлов токсичнее, чем каждый в отдельности /35/. Установлено, что из целого ряда тяжелых металлов ртуть оказывает наиболее токсичное действие на фитопланктон Белого моря /36/.

Острая токсичность хлорида ртути для морских и пресноводных беспозвоночных была констатирована при определении ЛК<sub>50</sub> в течение 48, 72 и 96 часов действия. Было показано, что ртуть токсичнее меди в 64 и цинка - в 49 раз для половозрелых особей креветок *Metapenaeus opsoni*, а для ювенильных - в 42 и 30 раз, соответственно /37/.

В /4/ указывается, что все соединения ртути высокотоксичны для водных растений, морских и пресноводных беспозвоночных, а также рыб.

В результате исследований влияния хлорида ртути на водные растения установлено, что этот катион оказывает действие на рост /4,37-42/, пигментный состав водорослей /43/, изменение лаг-фазы /41/, вызывает повреждение листьев /44/. Так, в опытах с *Zostera marina* определяли накопление тяжелых металлов и их влияние на рост растений. Инкубирование растений в морской воде до 19 суток при концентрации металлов 0,1; 0,5; 5,5·10<sup>-3</sup> М свидетельствовало, что ртуть накапливается в основном в корнях, а по способности аккумулироваться в стеблях и листьях металлы располагаются в порядке Zn > Cu > Cd > Hg > Pb. Содержание металлов в течение опытов увеличилось в растениях в 1850 раз, что значительно ингибировало их рост /40/.

В /45/ в экспериментах с зеленой водорослью *Seaweeds*

*quadricanda* установлено, что медь и ртуть, причем последняя в большей степени, влияют на длительность лаг-фазы роста, увеличивая ее до 12–16 суток. Однако это не мешает культуре водорослей к концу эксперимента иметь численность клеток, мало отличающуюся от контроля, т.е. не изменяет конечной биомассы этого вида водорослей. Напков и Шидловская, исследуя влияние тяжелых металлов (в том числе и ртути) на популяции массовых видов морского фитопланктона, выявили различия в устойчивости водорослей экологически близких групп к токсикантам. По реакции на присутствие в водной среде тяжелых металлов выделены 2 группы водорослей: первая – продукция которых не изменялась даже при колебании их численности в 2–3 раза, и вторая – продукция которых возрастала или уменьшалась пропорционально их численности. Этим авторы объясняют тот факт, что продукция фитопланктона при добавлении в среду сублетальных концентраций металлов иногда остается близкой к контролю. В то же время эти металлы вызывают значительные изменения структурных характеристик сообщества в сторону увеличения численности более устойчивых мелких форм водорослей /46/.

В /44/ показано, что действие ртути на *Hydrozoa verticillata*, *Pistia stratiotes* и *Salvinia molesta* в концентрациях 1–1000 мкг/л в течение 1,3 и 5 часов проявлялось не только в повреждении листьев, но и в сокращении содержания хлорофилла и уменьшении фитомассы. Причем положительную связь между индексом повреждения листьев и концентрацией ртути для плавающих растений предложено использовать для биомониторинга.

Некоторые факторы среди могут изменять токсичность соединений ртути для водорослей. Например, в /47/ приводятся данные о совместном воздействии на организмы ртути и кадмия, ртути и цинка. В зависимости от концентрации металлов наблюдается их синергизм или антагонизм. Последний обнаружен при совместном действии ртути (25 мкг/л) и кадмия (25–100 мкг/л) на фитопланктон Белого моря /36/. Влияние ртути уменьшается в присутствии органических хелатов и взвешенных частиц /48,49/. Так, в опытах по определению действия тяжелых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ) на скорость ассимиляции  $^{14}\text{C}$  естественными сообществами фитопланктона установлено, что наличие в воде хелатов типа НТА,

Гуминовых кислот и взвешенных веществ приводит в большинстве случаев к восстановлению ассимилирующей способности в результате снижения токсичности металлов за счет связывания их в комплексы или адсорбции на поверхности взвеси. Последнее особенно характерно для ртути. В то же время ртуть в присутствии НТА становилась более токсичной для фитопланктона, представленного в основном диатомовыми водорослями *Pseudosira flosculosa*, *Synechocystis* sp. и *Asterionella formosa* /49/. Токсичность ртути для растений часто коррелирует с величиной pH и содержанием фосфатов и кальция в водной среде /4,50,51/. Тем не менее, однозначно утверждать, что понижение значения pH приводит к увеличению токсичности ртути нельзя, так как имеются противоположные результаты /52/. По-видимому, можно полагать, что влияние pH определенным образом оказывается на механизме проникновения различных форм металла через клеточные мембранны водных организмов /51/.

Большое внимание исследователей уделяется изучению вопросов взаимодействия тяжелых металлов с пресноводными и морскими беспозвоночными, что связано с четко выраженными эффектами токсичности, а также возможностью использования этих организмов в качестве тестобъектов.

Острая токсичность соединений ртути для пресноводных и морских беспозвоночных зависит от их видовой принадлежности /53-55/, стадии развития /35,37,56-58/, а также таких параметров среды, как pH, температура, жесткость, соленость и других факторов /16,50,51,59-63/.

В /53/ проводилось изучение влияния на сообщество инфузорий (19 видов) катионов ртути, свинца и цинка. Действие ртути исследовалось при концентрации от 0,2 до 10 мкг/л в течение 21 дня. Было установлено, что отдельные виды пресноводных имеют различную выживаемость. Вместе с тем, для солоноводных инфузорий *Stylonychia mytilis* и *Euplotes* в условиях длительного культивирования (до 2х месяцев) даже максимальные концентрации Hg<sup>2+</sup> не приводили к гибели популяций инфузорий /55/.

В значительной степени влияние ртути зависит от величины особей, их пола и возраста. Так, для пресноводного краба получена статистически достоверная прямая связь LC<sub>50</sub> с размером особей: крупные особи оказались устойчивей к опытам, в которых сам-

цов и самок *Oxistelphusa senex senex* весом 10 и 20 г подвергали действию ацетата ртути в концентрации 100–800 мкг/л. Кроме того, было установлено, что скорость диффузии токсиканта во внутренние органы самок меньше, чем у самцов. Видимо, этим можно объяснить, что величина ЛК<sub>50</sub> для самок выше. Связанная с полом зависимость в большей степени проявлялась для крупных особей /56/.

Исследования по влиянию хлорида ртути на личинок креветок, проведенные при температуре 25–27°, pH 7,8–8,5, солености 12% и концентрации CaCO<sub>3</sub> 400 мг/л показали, что наиболее чувствительны к токсиканту личинки I стадии. Минимальная пороговая летальная концентрация (МПЛК) для них составляла 0,041 мг/л, для личинок II стадии МПЛК повышалась до 0,1 мг/л, а для постоляров она доходила уже до 0,325 мг/л. Предполагается, что низкие значения МПЛК на ранних стадиях развития личинок связаны с более частыми линьками в этот период развития и сравнительно тонкой кутикулой личинок /57/. Такие же закономерности были получены в экспериментах с первичножаберными моллюсками *Crepidula foersteri*: ЛК<sub>50</sub> хлорида ртути при 96 ч экспонирования составила для личинок 60 и для взрослых особей – 330 мкг/л /58/.

Как указывалось выше, много исследований посвящено вопросам влияния различных параметров среды на токсичность тяжелых металлов.

В /61–64/ обобщены литературные и экспериментальные данные по состоянию тяжелых металлов в природных водах, рассмотрены их доминирующие формы, и показана роль абиотических факторов водной среды, наиболее влияющих на токсичность ионов металлов (адсорбция назвешенных частицах, гидролиз, комплексообразование, pH, жесткость и щелочность воды).

При изучении влияния pH на химическую форму нахождения металлов и их токсичность для водной биоты, установлено, что уменьшение величины pH от 7 до 4 вызывает увеличение адсорбции бактериями ртути и свинца в отличие от других тяжелых металлов /50/. В работе /51/ показано, что в результате подкисления среды новышается доступность  $\text{Hg}$  для водной биоты. Выявлено также существенное различие в токсичности ртути, имеющей разную степень окисления: по степени токсичности  $\text{Hg}^{2+} > \text{Hg}_2^{2+} > \text{Hg}^0$  /65/. Влияние температуры на токсичность ртути свидетельствуют эксперименты,

проведенные с *Ceripidotea ferricata*. Определась выживаемость моллюсков при 48-час. экспозиции в растворах с концентрацией ртути 200, 400; 800, 1200 и 1600 мкг/л после 13, 57 и 114 суток содержания при разной температуре. В результате установлено, что при температуре 13,5°C 48-часовая ЛК<sub>50</sub> составила 1100 мкг/л, при 9°C (адаптация в течение 13 суток) и 6°C (адаптация в течение 57 суток) - 1200 и 1600 мкг/л, соответственно. При 3°C и адаптации в течение 114 суток моллюски не погибали ни при одной из исследованных концентраций /59/.

Увеличение жесткости воды снижает токсичность соединений ртути для пресноводных беспозвоночных.

Сравнение токсичности ртути для *Proteropodus prasinus mexicanus*, обитающих в двух загрязненных с высокой жесткостью воды озерах и в одном чистом с низкой жесткостью, свидетельствовало, что культура, изъятая из последнего, более чувствительна к действию ртути. Однако следует отметить, что влияние жесткости воды на токсичность ртути проявляется для этого токсиканта в меньшей степени, чем для других тяжелых металлов.

Олсон и Харел /63/ установили, что ЛК<sub>50</sub> ртути для эстуарных двусторчатых моллюсков увеличивается при солености воды 5,5 и уменьшается при 22%.

Органические соединения ртути считаются более токсичными, чем неорганические, причем, токсичность металлоорганических соединений в значительной степени зависит от количества и природы органических групп. Чем длиннее углеводородная цепочка, тем выше токсичность ртути /66-71/. Особое место в токсилогических исследованиях уделяется металлоорганическим соединениям ртути. Большая токсичность органических соединений ртути для водных организмов объясняется их лучшей усвоемостью /67/. Установлено, что креветки *Crangon crangon*, получившие в корм моллюсков, собранных в загрязненных ртутью водах, накапливают 4% неорганической и 75% органических соединений ртути, причем, скорость аккумуляции последних была в 30 раз больше, чем первых. У хищных креветок, собранных в воде, содержащей ртуть, 73% от общего количества этого металла находилось в органической форме /67/.

Вместе с тем, показано /68/, что при помещении двусторчатых моллюсков *Mytilus edulis* в среду, длительное время подвергав-

шуюся загрязнению ртутью, они накапливают ртуть в процессе роста (в течение 3-х месяцев). Время полуыведения ртути у животных, находившихся в постоянно загрязненной воде, составляло 293 дня, а у обитавших в воде с периодическим поступлением соединений ртути - 53 дня. В обоих случаях ртуть находилась в моллюсках в неорганической форме.

В табл. 6 и 7 суммированы некоторые сведения о токсичности соединений ртути для пресноводных и морских беспозвоночных /4/.

Наиболее важным механизмом повреждающего действия тяжелых металлов служит отравление системы ферментов, который в основном зависит от концентрации токсикантов /79-82/.

При изучении влияния хлорида ртути на кислую и щелочную фосфатазы в гепатопанкреасе, желудке, мышце, жабре и мозге пресноводной креветки *Mastigodactylus latipes* Мурти и Шукле обнаружили происходящее во всех тканях животных ингибирование активности обоих ферментов, увеличивающееся при росте концентрации токсиканта. Причем, максимальное снижение активности кислой фосфатазы наблюдалось в гепатопанкреасе (48%) /81/. Элькина и Ильчук установили, что хлорид ртути в малых дозах вызывает активность пирватдегидрогеназы в тканях мидий, а при высоких - наоборот угнетает этот процесс /79/.

В /80/ показано, что заметное действие ртуть оказывает на пирватдегидрогеназу и сукцинатдегидрогеназу жабер и печени говяд, при этом степень влияния металла на ферменты жабер выше.

Ртуть, имея высокое сродство с амино- и сульфогидрильными группами, блокирует многие реакции и функции организмов, в связи с чем этому вопросу уделяется большое внимание различных исследователей /83-94/.

Так, в /88/ проводилась оценка биохимических изменений субклеточных фракций и получены данные о влиянии тяжелых металлов (в том числе и ртути) на синтез ДНК, РНК и АТФ, на биохимию миозом, рибосом, а также на мембранны эндоплазматического ретикулума.

Установлено значительное усиление фагоцитоза в клетках крови моллюсков при концентрации ртути 0,1 мг/л /44/. Исследование влияния хлорида ртути (концентрации 0,038; 0,076; 0,095) на содержание гликогена в различных тканях пресноводных креветок и на

Таблица 6/4/

Острая токсичность соединений ртути для некоторых пресноводных беспозвоночных

Вид	Токсичность, мг/л	Темпера- туратура °C	pH	Общая жест- кость мгэкв/л.	Литератур- ный источ- ник
1. <i>Vorticella convallaria</i> (простейшие)	0,005(50% смертности, 12 ч) <sup>1</sup>	25	7	-	72
2. <i>Paramecium caudata</i> (простейшие)	0,62(75% смертности, 1 ч) <sup>2</sup>	-	-	-	73
3. <i>Philodina acuticornis</i> (коловратки)	0,7-0,8(ЛК <sub>50</sub> , 96 ч) <sup>3</sup>	20	7,4-7,9	25	74
4. <i>Tubifex tubifex</i> (олигофеты)	0,058(ЛК <sub>50</sub> , 48 ч) <sup>3</sup>	20	6,3	81	74
	0,066(ЛК <sub>50</sub> , 48 ч)	20	6,8	0,1	75
	0,082(ЛК <sub>50</sub> , 48 ч)	20	7,2	34,6	"
	0,100(ЛК <sub>50</sub> , 48 ч)	20	7,3	34,2	"
5. <i>Nais sp.</i> (олигочеты)	1000(ЛК <sub>50</sub> , 96 ч) <sup>3</sup>	17	7,6	261,0	"
6. <i>Arimicola</i> (брюхоногие моллюски)				50	66
яйцеклетка	2,1(ЛК <sub>50</sub> , 96 ч) <sup>3</sup>	17	7,6	50	"
взрослые особи	0,08(ЛК <sub>50</sub> , 96 ч)	17	7,6	50	"
7. <i>Bacattarius sp.</i> (амфиоподы)	0,01(ЛК <sub>50</sub> , 96 ч) <sup>3</sup>	17	7,6	50	"
8. <i>Etheostomus sp.</i> (двукрылье)	0,02(ЛК <sub>50</sub> , 96 ч) <sup>3</sup>	17	7,6	50	"

Таблица 7/4/

Острая токсичность соединений ртути для некоторых морских беспозвоночных

Вид	Токсичность, мг/л	Температура, °С	pH	Солёность, %	Литературный источник
1. <i>Capitella capitata</i>	0,1(ЛК <sub>50</sub> , 96 ч) <sup>3</sup>	-	7,8	-	76
2. <i>Neathes aegaeodentata</i> (полихеты)	0,1(ЛК <sub>50</sub> , 28 дн) <sup>3</sup>	-	7,8	-	-"-
3. <i>Rangia cuneata</i> (двухстворчатые моллюски)	5,1(ЛК <sub>50</sub> , 96 ч) <sup>3</sup> 10,0(ЛК <sub>50</sub> , 96 ч) <sup>3</sup> 8,7(ЛК <sub>50</sub> , 96 ч) <sup>3</sup>	24 24 24	-	I 5,5 22	63 -"- -"-
4. <i>Meretrix meretrix</i> (двухстворчатые моллюски)	0,015(ЛК <sub>50</sub> , 12 дн) <sup>3</sup>	25	-	24	77
5. <i>Brassostrea virginica</i> (устрицы)	0,012(ЛК <sub>50</sub> , 12 дн) <sup>3</sup>	25	-	24	-"-
6. <i>Brassostrea gigas</i> (устрицы)	0,006(ЛК <sub>50</sub> , 48 ч) <sup>3</sup>	20	8,1	33,8	72
7. <i>Cancer magister</i> (крабы)	0,021(ЛК <sub>50</sub> , 48 ч) <sup>1</sup> 0,007(ЛК <sub>50</sub> , 48 ч)	20 20	8,1 8,1	33,8 33,8	-"- -"-

1 - нитрат ртути, 2 - ртутьнитратфенил, 3 - двуххlorистая соль ртути.

уровень глюкозы в гемолимфе показало, что токсикант вызывает уменьшение содержания гликогена в гепатопанкреасе, мышцах, жабрах, кишечнике, причем, наибольшее снижение гликогена наблюдалось в гепатопанкреасе /47/.

В /87/ обнаружена обратно пропорциональная зависимость изменения уровня гликогена в тканях двустворчатых моллюсков при сублетальных концентрациях ртути и содержания молочной кислоты, что объясняется индукцией ртутью тканевой гипоксии.

В /86/ описан процесс последовательного нарушения физиологических функций яичников креветок в результате влияния хлорида ртути в концентрации от 0,004786 мг/л (96 ч экспозиция) до 0,009121 мг/л (24 ч экспозиция): увеличение вакуолизации осенитов с последующим разрушением оолеммы и слиянием соседних осенитов. Ртуть действует и на ряд функций клеточных мембран, нарушая в частности их проницаемость для сахаров и аминокислот. Имеются данные о влиянии сублетальных концентраций ртути на подавление ацетилхолина с одновременным накоплением ацетилхолинэстеразы в пресноводном моллюске *Rattaysia bugase*, что, по-видимому, связано с блокированием ртутью активных центров энзимов /93/. Наличие ртути (от 0,25 до 1,0 мг/л) вызывает изменение гемолимфы и осморегуляции у зеленого краба *Carcinus tenuis*/82/, влияет на уровень серотина в педальных ганглиях моллюсков /92/, нарушают чувствительность к химическому раздражению нейронов при концентрации  $10^{-6}$  м/л, что предположительно связывают с изменением структуры рецепторов /92/, подавляет потребление кислорода моллюсками, которое снижается в зависимости от содержания металла (от 1,0 до 10,0 мкг/л) на 4-46% /89/.

Процессы комплексообразования имеют большое значение не только для детоксикации ионов тяжелых металлов непосредственно в водной массе, но и в случае попадания в организм животных /59, 95-99/. Так, при исследовании влияния ртути на мидий на 1-7-й день экспозиции наблюдали накопление низкомолекулярных белков, связывающих металл /95/. Доминирующая форма белков представляла димер, в котором субъединицы были связаны дисульфидными связями. В работе /96/ приводятся данные по образованию комплексов между ртутью и высокомолекулярными белками, а также металлотионинами, и низкомолекулярными белками. При изучении состава ртуть-связан-

вающих белков из жабр мидий установлены две разновидности белков - с молекулярной массой 20-25 и 10-12 кД /99/.

Для рыб, также как и для других гидробионтов, токсичность ртути зависит от их видовой принадлежности, стадии развития и условий окружающей среды. Рыбы наиболее подвержены ртутной интоксикации на ранней стадии развития:  $LC_{50}$  (168 ч) неорганической ртути для икринок, мальков и смолта нерки равны 4, 180 и 220 мкг/л.

Органические соединения ртути также более токсичны для рыб, чем неорганические. Так,  $LC_{50}$  при 24 ч экспозиции для фингерлингов радужной форели составляют для хлорида метилртути и хлорида ртути 0,125 и 0,90 мг/л, соответственно /4/. Рост температуры и снижение содержания кислорода в воде могут увеличивать гибель рыб за счет ртутного загрязнения воды и поллютантов. При этом установлено, что рыбы с жаберным дыханием менее стойки к воздействию ртути. В более жесткой воде токсичность ртути для рыб проявляется в меньшей степени, однако в начальной стадии токсикоза влияние жесткости незначительно /4/.

Токсичное действие ртути на молекулярном уровне связано с нарушением клеточного метаболизма в результате блокирования биохимических реакций, а также обменных процессов. К ним относится:

- ингибирование синтеза ферментов и протеинов в печени, почках, головном мозге. Причем установлено, что ионы ртути не в состоянии проникнуть в мозг и поэтому их токсичность проявляется в любом органе, кроме мозга. Вместе с тем, метилртуть может растворяться в жирах, в результате чего накапливается в мозге, вызывает снижение активности фосфотазы.

Токсическое действие на тип ртути проявляется в следующих явлениях:

- структурные изменения эпидермальной слизи рыб;
- снижение жизнеспособности спермы, задержка эмбриогенеза и уменьшение выживаемости второго поколения мальков;
- ухудшение обонятельной функции, зрения, дыхания;
- уменьшение времени регенерации плавников рыб;
- ухудшение способности к саморегуляции.

Все это приводит к снижению способности рыб к воспроизводству и выживанию, а также может вызывать перенисLeodенные измене-

ния и в последующих поколениях /4, 18/.

Для радужной форели острое воздействие неорганической ртути в начальный период проявляется в морфологических изменениях жабер, что приводит к гибели рыб от асфиксии. К летальному исходу могут приводить ацидоз и несбалансированность содержания хлоридов и лем. Кроме того, влияние ртути вызывает нарушение почечных канальцев и в поджелудочной железе форели.

Известно, что под действием ртути тормозится активность более 100 ферментов при блокировании в них сульфидильных групп (-SH) токсиантом.

Средство катионов тяжелых металлов к сульфидильным группам пропорционально нерастворимости сульфидов металлов и пропорционально их токсическому действию. По этим признакам металлы выстраиваются в ряд:  $Hg > Ag > Cu > Pb > Cd > Ni > Zn > Fe > Mn$ . Эксперименты по определению токсичности этих металлов, проведенные на икре рыбы *Fundulus heteroclitus*, а также рыбах гуппи и колибри показали, что между ЛК<sub>50</sub> и произведением растворимости сульфидов указанных токсиантов существует четко выраженная обратная зависимость (коэффициенты корреляции от -0,82 до -0,92) /18/.

Проведенные эксперименты на икре и личинках кеты и кижуча свидетельствуют, что под действием ртути в условиях повышенной концентрации токсианта повышается общая сопротивляемость популяции. Это объясняется гибеллю на ранних стадиях онтогенеза наиболее слабых особей, а также одновременным приспособлением рыб к токсическому влиянию не только на популяционном, но и на организационном уровне. Присутствие в организме рыб сравнительно высоких концентраций тяжелых металлов и их выживаемость в этой ситуации приводят к выводу, что в организме гидробионтов существуют специфические системы гемоостаза, нейтрализующие токсическое действие металлов. Установлено, что откликом организма животных на присутствие токсиантов является интенсификация синтеза металлотионеинов, которые выполняют защитную функцию детоксикации избыточных количеств тяжелых металлов. По-видимому, при поступлении во внутренние органы рыб тяжелых металлов их детоксикация происходит за счет уже имеющихся сульфидильных связей. При исчерпании этого резерва начинается биосинтез металлотионеина.

В настоящее время при исследовании биохимических процессов метаболизма ртути в организме водных животных были обнаружены низкомолекулярные металлопротеины, отличающиеся по структуре от металлотионеинов, но также выполняющие функцию детоксикации. Однако основную роль в снижении токсического действия ртути играет металлотионеиновая система.

## Литература

1. Набиванец Б.Н., Линник Н.Н., Калабина Л.В. Физико-химические основы биотестирования металлов в природных водах // Методы биомониторинга и биотестирования природных вод / Госкомгидромета СССР; Гидрохимический институт. - Л.: Гидрометеоиздат, 1987. - Вып. I. - С. 48 - 58.
2. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии / Отв. ред. Богданов Ю.А.; АН СССР. Институт океанологии. - М.: Наука, 1983. - 159 с.
3. Смирнов С.С. Волна скиозания сульфидных месторождений / Отв. ред. Бетехтин А.Г.; АН СССР. Отделение геолого-географических наук. - М.; Л.: Изд. АН СССР, 1955. - 330 с.
4. Мур Дж.В., Раматурти С. Тяжелые металлы в природных водах. - М.: Мир, 1987. - С. 162 - 168.
5. Rekolainen S., Verta M., Järvinen O. Mercury in snowcover and rainfall in Finland 1983 - 1984 / Water Research Institute, National Board of Waters, Finland. - 1986. - N 65. - 310 p.
6. Коркина Н.М., Жук Л.И., Филициан Е.С. Химические примеси в леднике Актуру на Алтае // Материалы гляциологических исследований. - 1983. - Вып. 47. - С. 211 - 216.
7. D'Itri F. Mercury in the aquatic ecosystem - Bioassay // Techn. and Environ. Chem. Ann. - Arbor, 1973. - P. 3 - 70.
8. Miller R. The role of humic acids in the uptake and release of mercury by freshwater sediments // Verh. Int. Verein. Theoret. und Angew. Limnol. - 1975. - N 19. - P. 2082 - 2086.
9. Kudo A., Hart J. Uptake of inorganic mercury by bed sediments // J. of Environ. Qual. - 1974. - Vol. 3. - P. 273 - 278.

10. Rekolainen S., Verta M., Dichu A. The effect of air-borne mercury and peatland drainage on sediment mercury contents in some Finnish forest lakes // Water Research Institute, National Board of Waters, Finland. - 1986. - N 65.
11. Johansson K. Mercury in sediment in Swedish forest lakes // Verh. Internat. Verein. Limnol. - 1985. - Vol. 22. - P. 2359 - 2363.
12. Ouallat M., Jones H. Historical changes in acid precipitation and heavy metals deposition originating from fossil fuel combustion in eastern North America as revealed by lake sediment geochemistry // Wat. Sci. Tech. - 1976. - Vol. 45. - P. 115 - 130.
13. Nelson R., Larsen B., Jenne E., Sorg D. Mercury Dispersal from Lode Sources in the Kuskokwim River Drainage, Alaska // Science. - 1977. - Vol. 198, N 4319. - P. 820 - 824.
14. Reimers R., Krenkel P. Kinetic of mercury adsorption and desorption in sediments // J. Water Pollut. Control Federation. - 1974. - Vol. 46. - P. 352 - 365.
15. Морозов Н.Н., Петухов С.А. Концентрация микроэлементов в поверхностной иленике морских и океанических вод // Тихоокеанский XIV научный конгресс: Тез. докл. - Хабаровск, 1979. - С. 62 - 63.
16. Виноградов А.Н. Химический элементный состав организмов и периодическая система Д.И. Менделеева // Труды биогеохимической лаборатории. - 1955. - Т. 3. - С. 5 - 30.
17. Латин С.А. Некоторые особенности распространяемости металлов в экосистеме пелагиалий океанов // Океанология. - 1973. - Т. 13, № 2. - С. 255 - 259.
18. Морозов Н.Н., Петухов С.А. Микроэлементы в промышленной ихтиофауне Мирового океана. - М.: Агропромиздат, 1986. - 159 с.
19. Peterson C., Klaue W., Sharp G. Mercury in tunas: a review // Fish. Bull. - 1975. - Vol. 71, N 3. - P. 603 - 613.
20. Topping G., Graham W. Mercury levels in ling. Dogfish and blue whiting in relation to lenght, weight and sampling area // JCMS. C. I. - 1978. - Vol. E. - P. 34.

21. Никаноров А.М., Жулидов А.В., Покаржевский А.Д. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1985. - 144 с.
22. Potter L., Kidd D., Standiford D. Mercury levels in lake Powell // Environ. Sci. and Technol. - 1975. - Vol. 9, N 1. - P. 13 - 15.
23. Guertin G. Incidences sur l'environnement du projet d'aménagement hydro-électrique de la baie James // Colloque international sur l'incidence des grands projets d'aménagement hydraulique sur l'environnement. - Paris, 1986. - P. 1 - 34.
24. Eriksson C., Mortimer D. Mercury uptake in rooted higher aquatic plants // Verh. Int. Ver. theor. und angew. Limnol. - 1975. - Vol. 19, N 3. - P. 2087 - 2093.
25. Kent J., Johnson D. Mercury, arsenic and cadmium in fish, water and sediments of Amerikan Falls Reservoir, Idaho, 1974 // Pesticides Monitoring Journal. - 1979. - Vol. 13, N 1. - P. 35 - 40.
26. Jinghua W. Water quality in Gaunting reservoir // Water, air and soil Pollut. - 1986. - Vol. 29, N 2. - P. 149.
27. Leozio C., Fossi C., Focardi S. Heavy metals and selenium variation in a migratory bird wintering in mercury-polluted lagoon // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1986. - Vol. 2, N 37. - P. 219 - 225.
28. Abernathy A., Cumbie P. Mercury Accumulation by bass in recently impounded reservoirs // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1977. - Vol. 17, N 5. - P. 595 - 601.
29. Cox J., Carnahan J., DiNunzio. Source of mercury in fish in new impoundments // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1979. - Vol. 23. - P. 779 - 783.
30. Cooper J. Total mercury in fishes and selected biota in Lahontan reservoir, Nevada: 1981 // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1983. - Vol. 31. - P. 9 - 17.
31. Lodenius M., Seppänen A., Herranen E. Accumulation of mercury in fish and man from reservoirs in Northern Finland // Water, Air and Soil Pollut. - 1983. - Vol. 19. - P. 237 - 246.
32. Mannic J., Verta M., Kortelainen P., Rekolainen S.

The effect of water quality on the mercury concentration of northern pike in finnish forest lakes and reservoirs / Water Research Institute; National Board of Water. Finland. 1986. - N 65. - P. 30 - 43.

33. Verta M., Rekolainen S., Kinnunen K. Causes of increased fish mercury levels in finnish reservoirs / Water Research Institute; Nation Board of Water. Finland. - 1986. - N 65. - P. 44 - 58.

34. Khaugarot B.S., Ray P.K., Chandra H. Daphnia magna as a model to assess heavy metal toxicity: comparative assessment with mouse system // Acta hydrochim et hydrobiolb. - 1987. - Vol. 15, N 4. - P. 427 - 432.

35. Labande H., Pinel-Alloul B. Toxicite des metaux lourds sur les crustaces planctoniques des lacs du Québec // Sci. et tech. eau. - 1984. - Vol. 17, N 5. - P. 253 - 259.

36. Шидловская Н.А., Тришина О.А., Кајков В.И. Влияние тяжелых металлов на фитопланктон Белого моря // Проблемы изучения рационального использования и охраны природных ресурсов Белого моря: Тез. докл. регион. конференции. - Архангельск, 1985. - С. 193 - 194.

37. Sivdasan C.R., Nambisan P.N.K., Damadaran R. Toxicity of mercury, copper and zinc to the prawn *Metapenaeus depsoni* // Curr. Sci. (India). - 1986. - Vol. 55, N 7. - P. 337 - 340.

38. Hariss R.C., White D.B., Macfarlane R.B. Mercury compounds reduce photosynthesis by plankton // Science. - 1970. - P. 736 - 737.

39. Hildebrand S.G., Straud R.H., Huckabee. Mercury accumulation of fish and invertebrates of the North Fork Holston River, Virginia and Tennessee // J. Environ. Qual. - 1980. - Vol. 9. - P. 393 - 400.

40. Zyngby J.E., Brix H. The uptake of heavy metals in eelgrass *Zostera marina* and their effect on growth // Ecol. Bull. - 1984. - Vol. 36. - P. 81 - 89.

41. Сайсума В.К. Воздействие свинца и ртути на зоопланктон Рижского залива в эксперименте *in situ* // Экспериментальная подводная токсикология. - 1987. - № 12. - С. 36 - 51.

42. Цыллов С.И., Ткаченко В.И. Использование одноклеточных водорослей для биологического анализа токсичности загрязняющих веществ // Биотестирование природных и сточных вод. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. - С. 17 - 30.
43. Куликова И.Р. Раздельное и совместное воздействие тяжелых металлов на пигментный состав водорослей в контролируемой экосистеме *in situ* // Экспериментальная водная токсикология. - 1987. - № 12. - С. 52 - 67.
44. Mhafre G.N., Chaphekar S.B. The effect of mercury on some aquatic plants // Envir. Pollut. - 1985. - Vol. A39, N 3. - P. 207 - 216.
45. Осокина О.Б., Гапочка Л.Д., Заидова У.Г., Дрожжина Т.С. Токсичность меди и ртути для зеленой водоросли // Науч. докл. высш. школы. Сер. Биол. науки. - 1984. - № 9. - С. 61 - 64.
46. Капков В.И., Шидловская Н.А. Оценка влияния субletalльных концентраций тяжелых металлов на морской фитопланктон // 5 съезд Всесоюзного гидробиологического общества, Тольятти, 15 - 19 сентября 1986 г.: Тез. докл. - Ч. 2. - Куйбышев, 1986. - С. I96 - I97.
47. Stratton G.W., Corke C.T. The effect of mercuric cadmium and nickel ion combinations on a blue-green alga // Chemosphere. - 1979. - Vol. 8. - P. 731 - 740.
48. Hollibaugh J.T., Seibert D.L., Thomas W.H. A comparison of the acute toxicities of ten heavy metals to phytoplankton from Saanich Inlet. - Canada // Estuar. and Coast. Marine Sci. - 1977. - Vol. 10. - P. 93 - 105.
49. Hongve D., Skogheim O.K., Hindar A., Abrahamsen H. Effects of heavy metals in combination with NTA, humic acid and suspended sediment of natural phytoplankton photosynthesis // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1980. - Vol. 25, N 4. - P. 594 - 600.
50. Cambell P.G.C., Stokes P.M. Acidification and toxicity of metals to aquatic biota // Can. J. Fish. and Aquat. Sci. - 1985. - Vol. 42, N 12. - P. 2034 - 2049.
51. Stokes Pomela M., Bailey R.C., Groulx G.R. Effects of acidification on metal availability to aquatic biota - with

special reference to filamentous algae // Environ. Health. Perspect. - 1985. - N 63. - P. 79 - 87.

52. Freedman M.L., Cunningham P.M., Schindler J.E., Zimmerman M.J. Effect of lead speciation on toxicity // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1980. - Vol. 25, N 3. - P. 389 - 393.

53. Fernandez-Leborans G., Antonio-Garcia M.T., Corpas Vasquez. Les effets de trois cations (plomb, zinc, mercure) sur une communauté de protozoaires ciliés. Dynamique les populations et capacité bioindicatrice // Ann. Sci. natur. Zool. et biol. anim. - 1986. - 1987. - Vol. 8, N 3. - P. 173 - 189.

54. Surma-Aho K., Paasivirta J., Rekolainen S., Verta M. Organic and inorganic mercury in food chain of some lakes and reservoirs in Finland // Chemosphere. - 1986. - Vol. 15, N 3. - P. 353 - 372.

55. Гроzdов А.О. Адаптация инфузорий к тяжелым металлам // Физиология и биохимия гидробионтов. - Иркутск, 1987. С. 121 - 127.

56. Victoriamme P.C., Radhakrishnaiah K. Size and sex-related tolerance to mercury in the freshwater crab, *Oziotelphusa senex senex* // Compar. Physiol. and Ecol. - 1986. - Vol. 11, N 3. - P. 127 - 130.

57. Piyan B.T., Law A.T., Cheah S.H. Toxic levels of mercury for sequential larval stages of *Macrobrachium rosenbergii* // Aquaculture. - 1985. - Vol. 46, N 4. - P. 353 - 359.

58. Thain J.E., Effects of mercury on the prosobranch mollusc *Crepidula fornicata*: acute lethal toxicity and effects on growth and reproduction of chronic exposure // Mar. Environ. Res. - 1984. - Vol. 12, N 4. - P. 285 - 309.

59. Harrison F.L., Wetheress A., Malson D.A., Miller J.E., Calabrese A. Mercury - binding proteins in the slipper limpet, *Crepidula fornicata*, exposed to increased soluble mercury // Estuaries. - 1987. - Vol. 10, N 1. - P. 73 - 83.

60. Ho Ming-Shan, Zubkoff P.L. The effects of mercury, copper and zinc on calcium uptake by larvae of the clam, *Mulinia lateralis* // Water, Air and Soil Pollut. - 1982. - Vol. 17, N 4. - P. 39 - 414.

61. Линник П.Н. Формы миграции тяжелых металлов и их действие на гидробионтов // Экспериментальная водная токсикология. - 1986. - № II. - С. 114 - 154.
62. Lalande M., Pinel-Aloul B. Acute toxicity of Cd, Cu, Hg, Zn to *Tropocyclops prasinus mexicanus* from three Quebec lakes // Environ. Toxicol. and Chem. - 1986. - Vol. 5, N 1. - P. 95 - 102.
63. Olson K.R., Harrel R.C. Effect of salinity on acute toxicity of mercury, copper and chromium for *Rangia cuneata* (Pelecypoda, Mactridae) // Contrib. in Marine Sci. - 1973. - Vol. 17. - P. 9 - 13.
64. Личник П.Н., Набиеванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1986. - 268 с.
65. Nelson J.D., Blair W., Brineman F.E. et al. Bio-degradation of phenylmercuric acetate by mercury-resistant bacteria // Appl. Microbiol. - 1973. - Vol. 26, N 3. - P. 321 - 326.
66. Rehwoldt R., Laeko C., Shan C., Wirhowski E. The acute toxicity of some heavy metal ions toward benthic organisms // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. - 1973. - Vol. 10. - P. 291 - 294.
67. Hansulrik Riisgard, Per Famm. Accumulation of inorganic and organic mercury in shrimp *Crangon crangon* // Mar. Pollut. Bull. 1986. - Vol. 17, N 6. - P. 255 - 257.
68. Riisgard H.U., Rierboc T., Mchlenberg F., Drabek J. Accomulation, alimination and chemical speciation of mercury in the bivalves *Mytilus edulis* and *Macoma balthica* // Mar. Biol. - 1985. - Vol. 86, N 1. - P. 55 - 62.
69. Кобзев В.А. Взаимодействие загрязняющих почву тяжелых металлов и почвенных микроорганизмов // Тр. Ин-та эксперим. метеорологии. - 1980. - Вып. IO (86). - С. 51 - 56.
70. Fagerström T., Jernelov A. Some aspects of the quantitative ecology of mercury // Verh. int. Ver. theoret. und angew. Limnol. - 1972. - Vol. 6, N 10. - P. 1193 - 1202.
71. Langley D.G. Mercury methylation in an aquatic environment // J. Wat. Pollut. Control Fed. - 1973. - Vol. 45, N 1. - P. 44 - 51.

72. Sartory D.P., Lloyd E.Y. The toxic effects of selected heavy metals on unadapted populations of *Vorticella convallaria* var. *Similis.*, 1976 // Water Research. - 1976. - N 10. - P. 1123 - 1127.
73. Mills W.L. Water quality bioassay using selected protozoa // J. Environ. Sci. and Health All. - 1976. - N 1. - P. 491 - 500.
74. Buikema A.L., Cairns J.J., Sullivan G.W. *Philodina acuticornis* (Rotifera) as a bioassay organism for heavy metals // Water Resour. Bull. - 1974. - N 10. - P. 648 - 651.
75. Carr R.A., Jones M.A., Russ E.R. Anomalous mercury in near bottom water of a mid-Atlantic Rift Valley // Nature. - 1974. - N 251. - P. 89 - 90.
76. Reish D.L., Martin J.M., Filtz F.M., Word J.G. The effect of heavy metals on laboratory populations of two polychaetes with comparisons to the water quality conditions and standards in southern California marine waters // Water Res. - 1980. - N 10. - P. 299 - 301.
77. Calabrese A., MacInnes D., Nelson D.A., Miller I.E. Survival and growth of bivalve larvae under heavy-metal stress // Mar. Biol. - 1977. - Vol. 41. - P. 179 - 182.
78. Glichstein N. Acute toxicity of mercury and selenium to *Crassostrea gigas* embryos and *Cancer magister* larvae // Mar. Biol. - 1978. - Vol. 49. - P. 113 - 117.
79. Злыкина В.А., Ильчук Т.С. Интенсивность биосинтеза белка и энергетических процессов в тканях черноморских мидий при воздействии солей ртути и других токсиканов // Материалы научной конференции молодых ученых Одесского университета. Одесса, 16 - 17 мая 1985 г. Сер. Биология. - Одесса: ОГУ, 1987. - С. 38 - 44.
80. Иванова Л.Н., Костылев Э.Ф., Петров С.А. К изучению влияния ртути на углеводородный обмен черноморских мидий // Биологические ресурсы водоемов в условиях антропогенного воздействия. - Киев, 1985. - С. 93 - 96.
81. Kurti Ram.Omkar, Shukla G.S. In vitro effect of mercuric chloride on acid and alkaline phosphatase activity of a freshwater prawn // Arch. Hydrobiol. - 1988. - Vol. 107, N 3. - P. 371 - 374.

82. Bjerregaard P., Vislie T. Effect of mercury on ion and osmoregulation in the shore crab *Carcinus meatus* // Comp. Biochem. and Physiol. - 1985. - Vol. C82, N 1. - P. 227 - 230.
83. Cheng Thomas C., Sullivan J.T. Effects of heavy metals of phagocytosis by molluscan hemocytes // Mar. Environ. Res. - 1984. - Vol. 14, N 1 - 4. - P. 305 - 315.
84. Shukla G.S., Murti Omkar Ram. Mercuric chloride intoxication in fresh water prawn. 1: Effect on carbohydrate metabolism // Ecotox. and Environ. Safety. - 1984. - Vol. 8, N 3. - P. 284 - 288.
85. Balogh L., Salanki J. The Dynamics of mercury and cadmium uptake into different organs of *Anodonta cygnea* // Water Res. - 1984. - Vol. 18, N 11. - P. 1381 - 1387.
86. Sarojini R., Victor B. Toxicity of mercury on the ovaries of the caridean prawn, *Caridina rajadhari* (Bauvier) // Curr. Sci. (India). - 1985. - Vol. 54, N 8. - P. 398 - 400.
87. Lakshmanan P.T., Nambisan P.N.K. Tissue lactic acid and glycogen level of molluscs exposed to Cu and Hg // Curr. Sci. (India). - 1985. - Vol. 54, N 10. - P. 478 - 479.
88. Viarengo Aldo. Biochemical effects of trace metals // Mar. Pollut. Bull. - 1985. - Vol. 16, N 4. - P. 153 - 158.
89. Baby K.V., Menon N.R. Oxygen uptake in the brown mussel, *Perna indica* (Kuriakose Nair) under Sublethal stress of Hg, Cd, Zn // Indian J. Mar. Sci. - 1986. - Vol. 15, N 2. - P. 127 - 128.
90. Нилов В.И., Развитие *Daphnia carinata* King в условиях загрязнения тяжелыми металлами: Деп. рук. - 1986. - II с. - Гидробиол. журн. - 1986. - II с. - (Рук. деп. в ВИМНТИ 16.07.86, № 5132-В).
91. Rózsa Katalin, Salánki J. Effect of heavy metals on the chemosensitivity of neuronal somata of *lymnaea stagnalis* // Heavy Metals Water Organ. - Budapest, 1985. - P. 387 - 399.

92. Hiripi Z., Salánki J., Stefano G.B., Assanah P.A. Heavy metal pollution influences serotonin level and dopamine-stimulated adenylate cyclase activity in the ens of molluscs // Heavy Metals Water Organ. - Budapest, 1985. - P. 387 - 399.
93. Reddy T. Ravinder, Charu N. Influence of copper and mercury on Ach and Ach E of a freshwater mussel, *Parysia rugosa* (Gmelin) // Geobios. - 1979. - Vol. 12, N 3 - 4. - P. 151 - 153.
94. Челомин В.Н., Бусев В.И. Влияние тяжелых металлов на эритроциты морского двустворчатого моллюска *Scapharca broughtoni*: Деп. рук. / Тихоокеанский институт ДВНИЦ АН СССР. - Владивосток, 1986. - 16 с. (Рук. деп. в ВИНИТИ 6.03.86, № 1541-В).
95. Roesijadi G. Enhanced metal tolerance and relationship to metal-binding proteins in the marine mussel // Metallothionein 2. Proc. 2 nd Int. Meet. Metallothionein and Low Mol. Weight Metal-bind. Proteins, Zürich, Aug. 21 - 25, 1985. - Basel - Boston, 1987. - P. 720.
96. Nolan L., Duke E., Lorenson G., Sabbioni E., Marafante E. Heavy metal uptake and intracellular binding in isolated gill preparations of *Mytilus galloprovincialis* // Sci. Total Environ. - 1984. - Vol. 40. - P. 83 - 92.
97. Tisek-Znidarič M., Škreblin M., Pavičić J., Suhar A., Stegnar P. Celluar distribution of Hg in selected organs of the marine mussel, *mytilus calloprovincialis* // Heavy Metals Environ. Int. conf., Athens, Sept. 1985. - Vol. 1. - Edinburgh, 1985. - P. 730 - 732.
98. Nelson A., Donkin P. Processes of bicaccumulation the importance of chemical speciation // Mar. Pollut. Bull. - 1985. - Vol. 15, N 4. - P. 164 - 169.
99. Roesijadi G. Mercury-binding proteins from the marine mussel, *Mytilus edulis* // Environ. Health. Perspect. - 1986. - Vol. 65. - P. 45 - 48.

Глава 4  
РТУТНАЯ ПРОБЛЕМА В ВОДОХРАНИЛИЩАХ  
С.А.Сухенко

Наиболее интенсивно исследования по ртутной проблеме в 1970-80 гг. проводились в США и Канаде /1/. Их результаты позволяют уверенно утверждать, что ртутная проблема - довольно типичное явление при создании водохранилищ. На Северо-Американском континенте она возникала в районах, довольно сильно различающихся по своим географическим и климатическим особенностям. Так, на полуострове Лабрадор (Канада), наиболее высокие концентрации ртути отмечались в рыбе, отловленной из искусственных водоемов. Эта же картина типична и для многих других регионов континента (провинции - Саскачеван, Манитоба; штаты - Аризона, Иллинойс, Южная Каролина, Юта, Айдахо, Миссисипи и др.) /1-2/. Зачастую при этом содержание ртути в абиотических компонентах водных экосистем (вода,звешенные частицы, донные отложения) находятся на нормальном фоновом уровне. Первые сообщения о высоких содержаниях ртути в рыбе, обитающей в водохранилищах, относятся к середине 70-х годов (до 7 мг/кг сырого веса в одном из водохранилищ штата Юта, США /3/). Эта величина существенно превышает как канадскую предельную коммерческую норму (0,5 мг/кг, такое же значение имеет и ПДК в СССР), так и американскую (1 мг/кг). В ходе дальнейших работ было выяснено, что ртутная проблема существует главным образом для недавно заполненных водохранилищ, как правило, мелких и обладающих слабым водообменом.

Сравнительное изучение трех водохранилищ разного возраста (от 1 года до 12 лет), расположенных в пределах одного водохрежа (Южная Каролина, США) /4/, показало, что уровень содержания ртути в рыбе был наиболее высоким (3 мг/кг) в самом молодом олиготрофном водоеме и самым низким в наиболее старом, более эвтрофном водоеме (0,5 мг/кг). Высокое содержание ртути в рыбе из самого молодого водохранилища (до 5 мг/кг в отдельных экземплярах

наблюдалось при сравнительно невысоких её концентрациях в воде 0,06 мкг/л, причем отмечено существенное уменьшение содержания ртути в рыбе в этом водохранилище с течением времени. Поэтому, по мнению авторов работы /4/, повышенное содержание ртути в таких водоемах – явление временное, продолжающееся 3-5 лет. При этом основным источником ртути являются затопленные почвы (хотя в данном случае концентрация ртути в них невелика, 0,08 мг/кг). По мере увеличения возраста водоема поток ртути со дна ослабевает, с другой стороны, повышение его трофического статуса увеличивает эффективность поглощения ртути из воды вавессю с высоким содержанием органики. Осаждение последней на дно очищает воду, так как при восстановительных условиях (дефиците кислорода), характерных для лож старых водохранилищ, ртуть в донных отложениях сильно связывается с соединениями серы и органикой, что делает её недоступной для гидробионтов.

К аналогичным выводам приходят авторы работы /5/ на основе сопоставления содержания ртути в донных отложениях водохранилища Цедар (Иллинойс, США) и окружающих его почвах. В донных отложениях отмечаются более низкие концентрации, чем в почвах вокруг водоема. В работе выдвинуто предположение, что после затопления почвы усиливаются темпы метилирования, ртуть переходит в более растворимые формы и поступает в водоем. По мере промывания верхнего слоя почв этот поток ртути снижается, и через пять лет уровень содержания ртути в рыбе становится нормальным.

В пользу такого прогноза о временной непродолжительности существования ртутной проблемы в водохранилищах говорит отсутствие этой проблемы в давно созданных водоемах, удаленных от крупных источников поступления ртути. Так, в водохранилище Американ Фоллз (р. Снейк, Айдахо, США, возраст - 35 лет), несмотря на высокую концентрацию ртути в воде (0,7-1,0 мкг/л), её содержание в рыбе в среднем не превышает 0,5 мг/кг, хотя в отдельных крупных экземплярах хищных рыб и достигает 1,2 мг/кг /6/. Сходная картина наблюдалась в крупном горном водохранилище Лейк Пауэлл на р. Колорадо (США, объем - 18 км<sup>3</sup>), заполнение которого началось в 1963 г. Исследования, проведенные в середине 70-х годов, показали, что содержание ртути как в воде (0,01 мкг/л), так и в рыбе в целом невелико. Лишь отдельные крупные экземпляры

хищных рыб содержали более 0,5 мг/кг ртути /7/.

В острой форме с ртутной проблемой столкнулись при реализации проекта крупного гидротехнического комплекса в районе залива Джеймса на Среднем севере провинции Квебек (Канада), предусматривавшего создание пяти водохранилищ на реке Ля Гранд /8/. Исследования, проведенные на водоемах территории залива Джеймса перед заполнением, выявили сравнительно невысокий уровень содержания ртути - коммерческая норма 0,5 мг/кг достигалась только некоторыми хищными видами (дорада, щука). После заполнения водохранилищ отмечено резкое возрастание содержания ртути - в 5-6 раз за 6 лет (1978-1984), для отдельных видов (щука, голавль) превышение коммерческой нормы стало обычным явлением.

Это потребовало разработки специальной научно-исследовательской программы по ртути, а также введения определенных мер по контролю за выловом и потреблением рыбы. В качестве возможных причин данного явления были выдвинуты следующие: 1) изменение качества воды (рН воды уменьшилось от 6,5 до 6,0) после заполнения; 2) затопление большой массы растительности, накопившей ртуть; 3) повышенное содержание органики в ложе созданных водохранилищ, что могло способствовать усилению жизнедеятельности микроорганизмов, метилирующих ртуть /1/. Анализ собранных на территории залива Джеймса данных, а также данных, полученных на других водоемах Канады, позволил экспертам фирмы "Идро-Квебек" (осуществляющей данные гидротехнические работы) выдвинуть гипотезу о том, что нехищные виды рыб достигают максимума в содержании ртути через 5 лет после заполнения водоемов, а хищные - через 7 лет. Развращение к естественным условиям, по их мнению, должно произойти через 10-15 лет для нехищных видов, и через 20 лет - для хищных /8/. К сожалению, в цитируемой публикации не приведены обоснования этих сроков, а сообщений о современном состоянии проблемы пока еще не поступало.

Обширный материал по ртутному загрязнению при гидротехнических мероприятиях накоплен и продолжает поступать в ходе реализации еще одного крупного канадского проекта - переброски вод реки Черчилл в реку Нельсон (Северная Манитоба) для увеличения её дебета и получения электроэнергии /1-2, 9/. Осуществление проекта началось в 1976 году, в ходе работ был повышен уровень

ряда водоемов, что привело к значительному затоплению почв. Во всех водоемах через 2-3 года после повышения их уровня было отмечено высокое содержание ртути в рыбе, в то время как в других водоемах провинции, не затронутых проектом, оно осталось на прежнем уровне. Для трех озер имелись данные по ртути в рыбе до начала работ - последующие исследования показали резкое увеличение её содержания, которое коррелировало с площадью затопления земель. Так, в водоемах, площадь которых возросла на 282%, хищные рыбы содержали в среднем 1,15-2,90 мг/кг ртути, при увеличении площади на 31-37% уровень ртути составил 0,60-1,53 мг/кг, наименьший уровень (0,45-1,03 мг/кг) был отмечен в озерах, площадь которых увеличилась на 13-21%. Как уже отмечалось, рост содержания ртути в рыбе происходил в течение первых 2-3<sup>х</sup> лет, затем он стабилизировался на достигнутом высоком уровне. Через 5-8 лет признаков его снижения не обнаружено, за исключением одного из видов хищных рыб в озере со сравнительно небольшой площадью дополнительного затопления (21% от прежней), где это снижение отмечено, хотя прежний уровень ещё не достигнут (через 6 лет после начала затопления).

Предварительные итоги исследований, которые интенсивно продолжаются и в настоящее время /1/, позволяют сделать предположение, что источником ртути в рыбе водоемов провинции Северная Манитоба являются затопленные почвы. Верхний горизонт этих почв содержит несколько более высокие концентрации ртути (0,1 мг/кг), чем более нижние. Приведенное выше значение соответствует среднему содержанию ртути в почвах Земли (кларк ртути в почвах). Понятно, даже при таком довольно низком, кларковом содержании перевод ртути в форму метилртути создал наблюдаемую в настоящее время картину. Интересно, что концентрация ртути в воде водоемов, попавших в зону влияния проекта, чрезвычайно низка, в среднем - ниже 0,005 мкг/л. Невелико содержание на взвесях (0,20 мг/кг) и в донных отложениях (0,04 мг/кг). То, что при таких сравнительно низких концентрациях ртути в абиотических компонентах данных экосистем отмечается высокие концентрации ртути в рыбе (минимальный коэффициент биоаккумуляции ртути для щук составил  $6 \cdot 10^5$ ), также косвенным образом свидетельствует о протекании после затопления процессов метилирования, резко повысивших био-

доступность ртути.

Фоновые (кларковые) содержания ртути в верхнем слое почв, подлежащих затоплению, были отмечены и при создании водохранилища Куксон в провинции Саскачеван /1/. Через три года после его затопления некоторые хищные виды рыб содержали более 0,5 мг/кг ртути. Исследователи данного объекта подчеркивают, что если их вывод о почвах, как главном источнике ртути, справедлив, то в будущем следует ожидать снижения её содержания в рыбе. Конечно, такое предположение оправдано, если создаваемый искусственный водоем удален от других, более локализованных источников ртути, главным образом, антропогенного происхождения.

В литературе отмечены ситуации, когда водохранилища расположены вблизи таких локализованных источников. Так, в большом водохранилище на р.Карсон (Невада, США), созданном еще в 1915 году, отмечаются очень высокие содержания ртути в рыбе - до 10 мг/кг в хищных особях /10/. В данном случае источником ртути выступают донные отложения, загрязненные деятельностью рудника по добыче золота и серебра, функционировавшего до начала века. Современное содержание ртути в донных отложениях по-прежнему высоко - до 20 мг/кг. По объему первичной продукции водоем классифицируется как автотрофный. По мнению авторов работы /10/, планируемые экологические мероприятия, направленные на сокращение поступления питательных веществ в водоем, должны снизить микробиальную активность метилирующих бактерий, что, в конечном итоге, должно привести к понижению содержания ртути в рыбе. В другом водохранилище (штат Невада), расположенном в зоне добычи угля открытым способом, наиболее крупные экземпляры рыб превышают значение 0,5 мг/кг (до 10% отловленных щук) /11/. Такая ситуация типична для многих естественных водоемов и не представляет серьезной опасности. Поэтому в работе делается вывод о том, что в настоящее время влияние горнодобывающих предприятий на экологическую обстановку водоема минимально. Однако предлагаемое расширение производства может создать серьезную ртутную проблему в данном районе.

Помимо США и Канады, интенсивные работы по выяснению причин повышенного содержания ртути в водохранилищах проводятся в настоящее время и в Финляндии /12-15/. Водохранилища Финляндии имеют

свои особенности, связанные с доминирующим влиянием затопленных почв на качество воды. Как правило, это небольшие мелкие водоемы с сильно регулируемым уровнем, накапливающие в весенне-летний период воду и сбрасывающие её зимой /14/. Концентрация ртути в рыбе максимальна в недавно созданных водохранилищах, а также в некоторых старых, сильно зарегулированных водоемах с высокой концентрацией органического вещества в воде и низкими значениями pH. Большое количество органики в воде и её повышенная кислотность (pH изменяется от 5,0 до 6,7 в 20 изучаемых водоемах) обусловлена составом почв, попавших в зону затопления, содержащих в данном регионе большое количество гуминовых веществ (как правило, это торфяники).

Статистическая обработка результатов измерений содержаний ртути в рыбе (шуга весом в 1 кг) позволила установить регрессионные соотношения, связывающие концентрацию ртути в мышечной ткани рыб с некоторыми параметрами водоемов /14/. Оказалось, что в наибольшей степени содержание ртути в рыбе коррелирует с возрастом водохранилищ (в логарифмической шкале), а также с концентрацией органических веществ в воде (оцениваемой по перманганатной окисляемости воды). По мере увеличения возраста водоема содержание ртути в килограммовой щуке падает (в 2 раза через 10-15 лет, более медленно, чем отмечалось для ряда американских водохранилищ /4-5/), при одинаковом возрасте более высокое содержание отмечается в рыбе из водоемов, содержащих больше растворенных органических веществ.

В ходе медико-биологических исследований /12/ выявлена значительная разница в содержании ртути в волосах людей, проживающих в районах новых водохранилищ (4,9 мг/кг) и естественных водоемов (1,6 мг/кг). Максимальные концентрации (30 мг/кг) выявлены у лиц среднего возраста, обитающих на берегах водохранилищ и потребляющих большое количество рыбы.

Интересно, что в финских водохранилищах не обнаружено корреляции между содержаниями ртути в рыбе и в затопленных почвах, однако содержание ртути в рыбе коррелирует с типом затапливаемых земель. Концентрация ртути в почвах в районах исследованных водоемов примерно одинакова и изменяется в пределах 0,1-0,3 мг/кг. В воде водохранилищ отмечаются низкие концентрации ртути, как

правило, ниже предела обнаружения в 0,01 мкг/л, лишь в отдельных случаях достигались значения до 0,05 мкг/л. В настоящее время нет сомнений, что повышенные содержания ртути в рыбе финских водохранилищ связаны с её поступлением из затопленных почв. Это подтверждается как корреляцией между уровнем ртути в рыбе и качеством воды, так и экспериментальными исследованиями по затоплению образцов почв /14-15/.

Однако вопрос о механизме метилирования и биоаккумуляции ртути в водохранилищах остается в значительной степени открытым /14/. Окончательно не установлено, протекает ли метилирование биотическим путем; неизвестно, происходит ли оно в почвах, подлежащих затоплению, уже в затопленных почвах или в водной толще в присутствии большого количества гуминовых веществ /13, 16/. Бессспорно, что большое количество растворенных в воде органических веществ существенно способствует поступлению ртути из затопленных почв. Корреляция между концентрацией ртути в воде и её перманганатной окисляемостью была выявлена как в лабораторных, так и в натурных исследованиях. Это связано с высокой способностью ртути образовывать устойчивые комплексы с растворенной органикой (как правило, фульво- или гуминовыми кислотами). Фульвокислоты и другие гуминовые вещества, поступающие в воду из затопленных почв или с притоками со всего бассейна, эффективно действуют извлечению ртути из почв в финских мелководных водохранилищах. В этих водоемах, как правило, вода имеет характерный темный цвет из-за высокой концентрации гуминового материала /13/. Увеличению биологической доступности также способствуют низкие значения pH воды, отмечаемые в исследованных водохранилищах /14/.

Исследования в Финляндии, где ртутная проблема, как и в соседней Швеции /17/, приняла угрожающие размеры, в настолдее время продолжаются. Национальной службой здравоохранения Финляндии введен ряд мер по предотвращению опасности: так, рекомендованы ограничения на потребление в пищу рыбы из тех водохранилищ, где среднее содержание ртути в рыбе превышает 0,5 мг/кг и введен полный запрет на продажу рыбы из водохранилищ с содержанием ртути в рыбе выше 1 мг/кг /14/.

Таким образом, резюмируя высказанное, можно утверждать,

что повышенное содержание ртути в рыбе - довольно типичное явление для водохранилищ, особенно в первые годы после их затопления. В большинстве случаев это обусловлено интенсивным поступлением в водоем ртути из верхнего, гумусного слоя затопленных почв, наиболее обогащенного ртутью. При этом содержание общей ртути (органической и неорганической) в абиотических компонентах экосистем может быть невелико, на таком уровне, который обычно считается фоновым или даже ниже фонового. Даже при таком "естественном" содержании ртути её количества, поступающего из почв, достаточно для существенного накопления в гидробионтах, если она переходит в форму метилртути /1,7,14/.

Метилртуть (монометилртуть) обладает несравненно более высокой способностью к биоаккумуляции и более сильным токсическим действием, чем неорганические соединения ртути. Поэтому даже при фоновых содержаниях ртути в элементах окружающей среды интенсивное протекание процессов метилирования может создать серьезную экологическую опасность, не говоря уже о районах, находящихся в зоне повышенного содержания ртути неорганического происхождения. По всей видимости, в водохранилищах после их создания могут складываться условия, благоприятные для метилирования (за счет затопления большого количества органического материала, служащего субстратом для микроорганизмов), что и создает в конечном итоге ртутную проблему. Причину повышенного содержания ртути в рыбе водохранилищ следует искать в причинах возникновения благоприятной обстановки для жизнедеятельности микроорганизмов, метилирующих ртуть, или, что менее вероятно, в появлении возможности эффективного метилирования абиотическим путем /1,14/.

Мировой опыт изучения загрязнения ртутью водоемов позволяет в настоящее время обосновывать и предлагать практические мероприятия, направленные на предотвращение или снижение ртутной опасности /1/. Ряд из них может быть рекомендован и для водохранилищ, проектируемых или уже созданных. Прежде всего необходимы серьезные научные исследования, направленные на выявление предполагаемых источников ртути.

Если в ходе таких исследований будет выявлено, что ожидаемое или существующее загрязнение носит временный, переходящий характер, то рекомендуется просто ограничиться введением контроля

за содержанием ртути в рыбе и за её выловом (вплоть до полного запрета на потребление рыбы из данного водоёма).

В более серьезных случаях рекомендуется полное удаление растительного покрова, а при необходимости и верхнего, обогащённого ртутью гумусного слоя почв в зоне затопления. В свете нынешних знаний, это, по-видимому, наиболее радикальный способ предотвращения возникновения ртутной опасности в водохранилищах при отсутствии других источников ртути.

Для уже существующих водоёмов с высоким содержанием ртути в рыбе существенно улучшить ситуацию можно с помощью добавок в воду соединений селена. Образующийся при этом селенид ртути ( $HgSe$ ) нерастворим, отличается высокой устойчивостью в водной среде, поэтому такие добавки делают ртуть практически недоступной для гидробионтов (в т.ч. и для метилирующих бактерий) /18/. В настоящее время в Швеции проводится научная программа по исследованию практических сторон возможности использования добавок селена (в форме  $Na_2SeO_3$ ) для снижения содержания ртути в рыбе /18/. Предварительные результаты показывают высокую эффективность данного способа: увеличение содержания селена в воде от 0,4 до 2–4 мкг/л в течение периода с 1984 по 1986 год способствовало снижению содержания ртути в рыбе (щука и окунь) в 2–3 раза.

Возможно, что этот метод окажется хорошим дополнением к предлагаемому Шведской службой по охране окружающей среды для окисляющихся водоёмов в рамках программы "Известь-ртуть". В Швеции рыба из примерно 9400 озер содержит ртуть в количестве, превышающем 1 мг/кг /17, 18/. Вероятная причина этого – отмечаемое в последнее время снижение pH воды в данных водоёмах за счет выпадения кислотных дождей. Биодоступность ртути при понижении pH резко увеличивается /1, 18/, поэтому ртутная проблема во многих водоёмах мира является одним из следствий общей проблемы ухудшения качества воды. В рамках программы "Известь-ртуть" исследуется возможность снижения концентрации ртути в рыбе путем понижения кислотности воды (повышения pH) при помощи добавок извести в воду. Предполагается, что в ходе научных работ удается создать эффективный способ комплексного решения как ртутной, так и более общей проблемы качества поверхностных вод /18/.

Способ, основанный на результатах натурных наблюдений /19/,

применим в случае незагрязненных ртутью донных отложений. Интенсивное искусственное взмучивание в этом случае может служить эффективному удалению растворенной в воде ртути благодаря процессам её адсорбции на взвешенных частицах и их последующей седиментации. Однако этот метод не пригоден в тех условиях, когда ртутная опасность существует не столько в связи с высокими концентрациями ртути в воде, а главным образом из-за протекания процессов метилирования. А именно с этим, как правило, связана ртутная проблема при создании водохранилищ.

И наконец, в качестве дополнительной меры рекомендуется введение контроля за переработкой берегов водохранилищ и принятие мер по его предотвращению. Размыв почв, происходящий при такой переработке, способен существенно увеличить поступление ртути в воду и усугубить опасность /1/.

По мнению специалистов из Института по исследованиям окружающей среды Университета г.Торонто при проектировании водохранилищ необходимы тщательные исследования, не только по гидрологии или гидрофизике, но и по гидрохимии и геохимии (особенно почв, подлежащих затоплению), включающие определение содержания ртути в почвах, растительном покрове, представителях животного мира /1/. В качестве биоиндикаторов протекания процессов метилирования рекомендуется использовать рыб. Только такие тщательные исследования позволят оценить масштаб возможной ртутной проблемы и её временную продолжительность. В тех случаях, когда предварительные долговременные исследования проводить уже поздно, рекомендуется широко использовать информацию о ртутной проблеме в водоемах - аналогах /1/.

## Литература

1. Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment (SCOPE 31) / Ed. ' Hutchinson T.C., Meera K.M. - Wiley and Sons, Chichester et al., 1987. - 360 p.
2. Bodaly R.A., Hecky R.E., Fudge R.J.P. Increases in fish mercury levels in lakes flooded by the Churchill river diversion, Northern Manitoba // Can. J. of fish. and Aquat. Sci. - 1984. - Vol. 41, N 4. - P. 682 - 691.
3. Smith F.A., Sharma R.P., Low J.B. Mercury and selected pesticide levels in fish and wild life of Utah: Levels of mercury in fish // Bull. environ. toxicol. - 1974. - Vol. 12, N 1. - P. 153 - 157.
4. Abernathy A.R., Cumbie P.M. Mercury accumulation by large mouth bass (*Micropterus salmoides*) in recently impounded reservoirs // Bull. Envir. Contamin. Toxicol. - 1977. - Vol. 17, N 5. - P. 595 - 602.
5. Cox J.A., Carnahan J.D., DiNunzio J., McCoy J., Meister J. Source of mercury in fish in new impoundments // Bull. Environ. Contamin. Toxicol. - 1979. - Vol. 23, N 6. - P. 779 - 783.
6. Kent J.C., Johnson D.W. Mercury, arsenic and cadmium in fish, water and sediment of American Falls Reservoir, Idaho, 1974 // Pesticides monitoring Joernal. - 1979. - Vol. 13, N 1. - P. 35 - 40.
7. Potter L., Kidd D., Standiford D. Mercury levels in lake Powell. Bioamplification of mercury in man-made desert reservoir // Environ. Sci. and Technol. - 1975. - Vol. 9, N 1. - P. 41 - 46.
8. Guertin J. Incidences sur l'environnement du projet d'amenagement hydro-electrique de la baie James // Colloque international sur l'incidence des grands projets d'amenage-

ment hydraulique sur l'environnement. - Paris, 1986. - P. 1 - 14.

9. Newbury R.W., McCullough G.R., Hecky R.E. The Southern Indian Lake impoundment and Churchill River diversion // Can. J. of Fish. and Aquat. Sci. - 1984. - Vol. 41, N 4. - P. 548 - 557.

10. Cooper J.J. Total mercury in fishes and selected biota in Lahontan reservoir, Nevada. 1981 // Bull. Environ. Contamin. Toxicol. - 1983. - Vol. 31, N 1. - P. 9 - 17.

11. Phillips G.R., Lenhart T.E., Gregory R.W. Relation between trophic position and mercury accumulation among fishes from the Tongue river reservoir, Montana // Environmental Research. - 1980. - Vol. 22, N 1. - P. 73 - 80.

12. Lodenius M., Seppänen A., Herranen M. Accumulation of mercury in fish and man from reservoirs in Northern Finland // Water, Air and soil Pollut. - 1983. - Vol. 19, N 3. - P. 237 - 246.

13. Surman-Aho K., Paasivirta Ja., Rekolainen S., Verta M. Organic and inorganic mercury in the food chain of some lakes and reservoirs in Finland // Chemosphere. - 1986. - Vol. 15, N 3. - P. 353 - 372.

14. Verta M., Rekolainen S., Kinnunen K. Causes of increased fish mercury levels in finnish reservoirs // Publications of the Water Research Institute, National Board of Waters, Finland. - 1986. - N 65. - P. 44 - 58.

15. Manio Ja., Verta M., Kortelainen P., Rekolainen S. The effect of water quality on the mercury concentration of northern pike (*Esox Lucius*, L.) in finnish forest lakes and reservoirs // Publications of the Water Research Institute, National Board of Waters, Finland. - 1986. - N 65. - P. 32 - 43.

16. Nagase H., Ose Y., Sato T., Ishikawa T. Methylation of mercury by humic substances in an aquatic environment // Sci. Total Environ. - 1982. - Vol. 24, N 2. - P. 133 - 142.

17. Hakanson L., Nilsson A., Anderson T. Mercury in fish in swedish lakes // Environ. Pollut. - 1988. - Vol. 49, N 2. - P. 145 - 162.

18. Björnberg A., Hakanson L., Lundbergh K. A theory on the mechanisms regulating the bioavailability of mercury in natural waters // Environ. Pollut. - 1988. - Vol. 49, N 1. - P. 53 - 61.

19. Rudd J.W., Turner M.A., Furukami A., Swick A.L., Townsend E.E. The English - Wabigoon River System. A synthesis of recent research on the English - Wabigoon River System with a view towards mercury amelioration // Can. J. Fish. and Aquat. Sci. - 1983. - Vol. 40, N 12. - P. 2206 - 2217.

Глава 5  
ПРОБЛЕМА МЕТИЛИРОВАНИЯ РТУТИ  
В ДОННЫХ ОСАДКАХ И В ТОЛЩЕ ВОДЫ  
В.А.Смирнов, С.Н.Двуреченская, Е.Ю.Юферева

Образование метилртутных соединений в воде и в донных осадках происходит в результате биохимических, химических и фотохимических процессов.

Биохимическое метилирование ртути в водоемах реализуется с участием водных организмов или продуктов их жизнедеятельности (корриноиды, метилтрансферазы, трансметилазы) в определенных условиях среды ( $\text{pH}$ ,  $t^\circ$ ,  $e\ell$  и др.) при наличии ионов ртути и доноров метильных радикалов /1/. Фотохимическое метилирование осуществляется при условии, что на компоненты реакции метилирования воздействует свет с определенной длиной волны и необходимым уровнем энергии /2/.

Значение явления метилирования ртути в природе определяется тем, что в результате этого процесса возрастает лабильность ртути и возможность её миграции, так как монометилртуть включается в живые организмы, а диметилртуть, являясь летучим соединением, испаряется в атмосферу /3/. В специальных экспериментах было установлено, что биохимическое метилирование ртути при прочих благоприятных условиях может начаться при концентрации металла 0,1 мкг в 1 г грунта или почвы. В то же время в пресной воде при содержании ртути 74 мг в литре наблюдается выраженный эффект подавления синтеза метилированных форм ртути, а при концентрации ртути ниже 0,1 мг в литре образование метилртути прекращается /4/. В грунтах и почвах, помещенных в аквариум, биохимическое метилирование ртути установлено для следующих солей:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{HgNO}_3$ . В природных водах ртуть встречается в форме  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}^{II}$ ,  $\text{Hg}^{III}$ . При этом в хорошо аэрируемых водах ( $e\ell > 0.5\text{B}$ ) преобладает  $\text{Hg}^{II}$ , а в восстановительных условиях -  $\text{Hg}^0$ . В связи с тем, что ионные формы ртути образуют со многими

соединениями ковалентные связи и активно взаимодействуют с твердыми частичками взвешенного материала, они аккумулируются в донных осадках, где их концентрация может быть в  $10^5$  раз выше, чем в воде /5/.

Исходной базой метильных радикалов является метан, который повсеместно распространен в природе, но остается незамеченным, так как не имеет запаха /6/. Широкое распространение метана обусловлено многообразием процессов, приводящих к его образованию (см. табл. I).

Т а б л и ц а I /6/  
Генезис метана

Тип генезиса	Источники метаногенеза
Микробиологический	а) деструкция органических веществ в грунтах, почвах, кишечнике животных; б) синтез из углекислоты и водорода; в) деструкция нефти и нефтепродуктов.
Органотермокатаенный и органотермокаталитический	а) рассеянное органическое вещество в породах; б) из углей и горючих сланцев; в) из нефти в глубокопогруженных залежах;
Органо-радиационнохимический	органическое вещество, при действии радиоактивных излучений
Органо-механохимический	при воздействии процессов тектогенеза и землетрясений
Метаморфический и мантийный	а) при высокотемпературной метаморфизации органического вещества осадочных пород; б) синтез в верхней мантии на основе углекислоты и воды;
Космогенный	захват метана при акреции из протопланетного облака в процессе формирования Земли

В водной толще кислородсодержащей зоны водоемов метан либо отсутствует, либо содержание его не превышает 1 мл в литре воды /7-9/. В зонах термоклина и гиполимниона меромиктических озер концентрация метана увеличивается, достигая в придонных горизонтах 100 мл в литре воды. Это объясняется тем, что в континентальных и морских водоемах основная масса метана сосредоточена в донных осадках, где он синтезируется специфическими бактериями из водорода, углекислоты, формиата, окиси углерода, ацетата, метанола и метиламина, которые выделяются в процессе микробиальной деструкции органических веществ в бескислородных условиях среды (см. табл. 2).

Таблица 2 /12/  
Метанообразующие бактерии и потребляемые ими субстраты

Бактерии	Потребляемые субстраты		
	Водород углекислота формиат	Метиламины метанол	Ацетат
<i>Methanobacterium</i>	+	-	-
<i>Methanobrevibacter</i>	+	-	-
<i>Methanococcus</i>	+	-	-
<i>Methanomicrobium</i>	+	+	-
<i>Methanospirillum</i>	+	-	-
<i>Methanogenium</i>	+	-	-
<i>Methanoplatus</i>	+	-	-
<i>Methanothermus</i>	+	-	-
<i>Methanotrix</i>	-	-	+
<i>Methanolobus</i>	-	+	-
<i>Methanococcoides</i>	-	+	-
<i>Methanospaerula</i>	+	+	+

Метанообразующие бактерии представляют высокоспециализированную группу прокариотных микроорганизмов, для которых реакция образования метана служит единственным источником энергии /13/. Эти микроорганизмы относятся к архебактериям – самым древним обитателям Земли /12/. Жизнедеятельность метанообразующих бактерий осуществляется в бескислородных условиях и ограничена от-

носительно узким интервалом рН среды (рН=6-8). Зато по отношению к температуре они занимают все возможные ниши, включая месотрофитование с температурой 55°, 70°, и даже около 100° (гидротермы). Большинство известных метанообразующих бактерий обнаружено в грунтах пресных водоемов, однако они распространены и в солоноватых, и в морских водоемах и могут развиваться в водной среде, содержащей свыше 100 г солей в литре. Пищевая специализация метанообразующих бактерий определяет их тесную связь с другими микроорганизмами, отличающимися характером метаболизма. В результате в грунтах стратифицированных водоемов формируются своеобразные метаногенные прокариотические сообщества, обладающие способностью превращать в метан фактически любое углеродосодержащее соединение, поддающееся анаэробному разложению. В связи с низкой растворимостью в воде (1-5 мг в л) метан удаляется из грунтов в газообразном состоянии в виде пузырьков /6/.

С метаногенными прокариотическими сообществами трофически тесно связаны метаноокисляющие бактерии, использующие метан в качестве источника энергии, а также микроорганизмы, для которых метан является источником углерода (см. табл. 3).

Таблица 3 /14/

Метаноокисляющие бактерии и микроорганизмы, использующие метан в качестве источника углерода

Бактерии	Потребляемые субстраты				
	метан	этан	пропан	бутан	другие органические вещества
I	2	3	4	5	6
Метаноокисляющие микроорганизмы					
<i>Methylomonas</i>	+	-	-	-	-
<i>Methylococcus</i>	+	-	-	-	-
<i>Methylosinus</i>	+	-	-	-	-
<i>Methylocystis</i>	+	-	-	-	-
Метаноиспользующие микроорганизмы					
<i>Bacterium</i>	+	+	+	+	+
<i>Pseudobacterium</i>	+	+	+	+	+

Окончание табл. 3 /14/

I	2	3	4	5	6
<i>Proactinomyces</i>	+	+	+	+	+
<i>Pseudomonas</i>	+	+	+	+	+
<i>Mycobacterium</i>	+	+	+	+	+

В меромиктических водоемах наибольшая численность метанокисляющих бактерий отмечается в придонных горизонтах над илом и в зоне термоклина. Здесь бактерии интенсивно окисляют метан, являясь эффективным биологическим фильтром в соответствующих водоемах, предотвращая попадание метана в атмосферу. Только в 10-метровом придонном слое воды разрушается 3/4 метана, поступающего в водную среду из грунта /14/.

Биохимические процессы метилирования и трансметилирования широко распространены среди всех представителей прокариотного мира. В результате этих реакций различные неорганические формы ртути, оказавшиеся в биотопах с метаногенными прокариотными сообществами, могут быть превращены в метилртуть /15, 16/. Важность процессов метилирования становится еще более очевидной, если сравнить поведение метилртути и неорганических форм этого металла.

Природные формы неорганической ртути почти нерастворимы в воде, так как ртуть является инертным элементом и характеризуется устойчивостью к окислению и образованию ионов. Эти соединения ртути очень слабо поглощаются организмами, а проникнув в них, концентрируются преимущественно в печени и почках, из которых выводятся с желчью, экскрементами и мочой, что существенно снижает токсическое воздействие.

В отличие от неорганических форм ртути метилртуть почти полностью поглощается живыми организмами и очень медленно в незначительных количествах выводится из них. Вследствие этого при попадании метилртути в организмы даже в очень малых количествах она накапливается в различных тканях и, обладая токсическими свойствами, вызывает тяжелые поражения, которые приводят к трагическим последствиям /17/.

В настоящее время установлено, что при биохимическом мети-

лировании соединений ртути важное место занимают процессы  $B_{12}$ -зависимого трансметилирования, выявленные у аэробных и анаэробных бактерий, актиномицетов, простейших, а также в тканях птиц и млекопитающих /18-24/ (см. табл. 4).

Таблица 4

Микроорганизмы, осуществляющие  $B_{12}$ -зависимое трансметилирование ртути

Микроорганизмы	Условия в местообитаниях	
	аэробные	анаэробные
<i>Pseudomonas</i>	+	-
<i>Escherichia</i>	+	+
<i>Enterobacter</i>	+	+
<i>Bacteroides</i>	-	+
<i>Streptococcus</i>	+	-
<i>Staphylococcus</i>	+	-
<i>Mycobacterium</i>	+	-
<i>Clostridium</i>	-	+
<i>Aspergillus</i>	+	-
<i>Neurospora</i>	+	-
<i>Geotrichopsis</i>	+	-
<i>Zaprolegnia</i>	+	-
<i>Myrothecium</i>	+	-

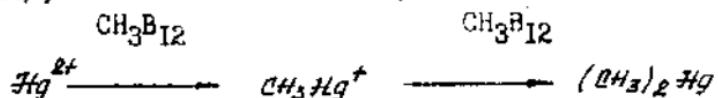
Оказалось, что эти реакции катализируются ферментом метилтрансферазой, простетической группой которого является метилкорриноид - вещество, содержащее витамин  $B_{12}$ . Из биологических коферментов, участвующих в переносе алкильных радикалов, метилкорриноид - единственный кофактор, который осуществляет перенос метильного радикала в виде  $\text{CH}_3$  /16/.

Метилкорриноид ( $\text{CH}_3\text{B}_{12}$ ) был выделен из нативных клеток *Methanobacillus kuznetsovii*, сбраживающей метанол с образованием метана и уксусной кислоты /25/. Выход  $\text{CH}_3\text{B}_{12}$  колеблется от 5 до 13% от суммы коферментных форм витамина  $B_{12}$ , синтезируемым этим микроорганизмом. Установленные величины превышают все из-

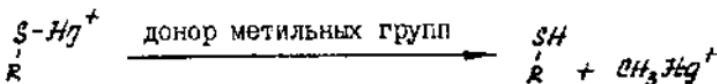
вестные данные по содержанию метилкорриноидов в нативных клетках и свидетельствуют о выдающейся роли метанообразующих бактерий, как источников биогенных метилкорриноидов в природе /1/.

Дальнейшие исследования показали, что метилкорриноид обнаруживается в биотопах, благоприятных для микробиального синтеза и накопления витамина  $B_{12}$ , а также было доказано его присутствие в тканях водных и наземных животных. Эти результаты подтверждают возможность метилирования ртути при отсутствии каких-либо ферментов, если в реакции метилирования участвует  $CH_3B_{12}$  /26, 27/.

Процесс метилирования ртути реализуется по различным механизмам /28/. Известны бактерии, которые превращают в метилртутьные соединения только соли ртути, не входящие в состав комплексов. Донором метильных групп в этих реакциях является метилкорриноид /29/.



С другой стороны, гриб *Neurospora crassa* метилирует соли ртути только после образования комплекса ионов ртути с гомоцистеином или цистином:



Эти реакции требуют в качестве донора метильных радикалов холина или бетаина (но не  $CH_3B_{12}$ ) и фермента трансметилазы /30/.

В последние годы обнаружено химическое метилирование ртути в темноте с участием гуминовых кислот и фульвокислот, которые являются донорами метильных радикалов в соответствующих реакциях. В суспензии гуминовой кислоты процесс метилирования ртути проходит в интервале pH от 0 до 14, но максимальное образование метиляртути наблюдается при pH 6–8, то есть в интервале, близком к нейтральной реакции. В этом случае реакция метилирования ртути при температуре  $4^\circ C$  не происходит, но завершается накоплением метилртутьных соединений в интервале  $20$ – $70^\circ C$ . В опытах с фульвокислотой образование метилртутьных соединений установлено при градиенте температур от 4 до  $70^\circ C$  /31/.

Метилртуть может образовываться химическим путем из хлористой ртути и уксусной кислоты в результате трансалькилирования с метилпроизводными олова /28/, а также фотохимически - под воздействием УФ-облучения или видимого света /32,33/. Для метилирования ртути химическим путем необходимо наличие в растворе неорганических ионов ртути  $Hg^{2+}$  и соединений - потенциальных доноров метильных групп. Многие биогенные конечные продукты, обнаруживаемые в водных системах, являются потенциальными агентами метилирования. Известны процессы фотохимического алкилирования (в частности, метилирования) ртути в присутствии уксусной, пропионовой кислот, метанола, этанола.

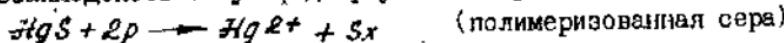
Процесс фотохимического превращения сульфида ртути в метилированную форму состоит из двух стадий: растворение сульфида ртути  $HgS$  под действием облучения - стадия, определяющая скорость всей реакции, в результате которой в раствор переходят ионы  $Hg^{2+}$ , и стадия собственно метилирования ионов  $Hg^{2+}$ , для чего необходимо присутствие в сфере реакции источников метильных групп. Исследование фотохимических превращений  $HgS$  показывает, что при облучении взвеси сульфида ртути в воде происходит его фотохимическое разложение, механизм которого можно представить в терминах электронно-дырочной проводимости. Известно, что сульфид ртути - полупроводник  $N$ -типа, и фототок обусловлен фото-дырями, инжектированными в сульфиде ртути при фотовозбуждении. Фактически, количество ионов  $Hg^{2+}$ , перешедших в раствор из сульфида ртути, точно соответствует фототоку.

Механизм фоторазложения сульфида ртути и последующего метилирования ионов  $Hg^{2+}$  можно представить следующим образом:

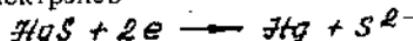
- генерация носителей заряда вследствие фотовозбуждения:



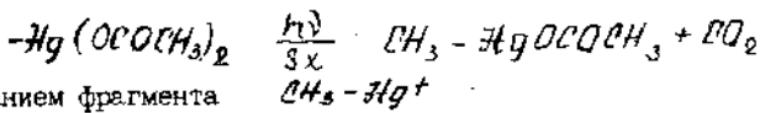
- взаимодействие сульфида ртути с "дыркой" и растворение



- захват электронов



Захват электронов может происходить на акцепторах ( $O_2$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и т.д.). Далее в растворе в присутствии, например, уксусной кислоты, происходит образование  $Hg(OOCCH_3)_2$  (в присутствии избытка ионов  $CH_3COO^-$  все ионы  $Hg^{2+}$  переходят в  $Hg(OOCCH_3)_2$ ) и его разложение.



В результате специальных исследований было установлено, что в донных отложениях озер и эстуариев, а также в почве и в водной среде происходит не только синтез метилпроизводных ртути, но и их деструкция, главным образом, при микробиологических и фотохимических процессах, которые завершаются образованием элементарной ртути и углеводородов /16, 34, 35/. При фотохимической деструкции образуются  $\text{Hg}^0$  и диметилртуть, которые менее токсичны чем монометилртуть и, обладая летучестью, удаляются в атмосферу. Таким образом, интенсивность образования и разрушения метилртутных соединений в водоемах зависит от большого числа разных факторов, среди которых наиболее важную роль играют: температура, pH,  $e\hbar$  среды, микробиологическая активность, воздействие света, концентрация ртутных ионов в воде и донных отложениях и наличие в них органических доноров метильных радикалов /5, 36/.

В связи с тем, что метилирование является ответственным за возрастание токсичности и геохимической подвижности ртути в водных системах, представляют интерес данные о кинетике этого процесса. Считается, что для того чтобы реализовалась любая из известных реакций метилирования, всегда необходимы доноры метильных радикалов и свободные ионы двухвалентной ртути.

Скорость образования метилата ртути зависит от произведения концентрации свободных и доступных для реакции  $\text{Hg}^{2+}$  и либо концентрации, либо скорости образования метилкорриноидов или других доноров  $\text{CH}_3^-$ . Точное значение величины порядка реакции не очевидно, так как конечный продукт может образовываться как в неферментативных, так и в ферментативных реакциях. В большинстве случаев кинетика ферментативно-катализируемых реакций может быть описана обобщенным кинетическим уравнением /37/:

$$K_d = [S]^n \left( \frac{\bar{V}_{max}}{v} - 1 \right) \quad , \text{ где } \quad (I)$$

$K_d$  — константа равновесия реакции

$[S]$  — концентрация субстрата или эффектора, моль/л

$\bar{V}_{max}$  — максимально возможная скорость реакции, времена<sup>-1</sup>

$\bar{v}$  — скорость реакции, времена<sup>-1</sup>

$n$  — порядок реакции

Уравнение (1) можно переписать в виде

$$\lg \bar{V} = n \lg [S] - \lg K_R + \lg (\bar{V}_{max} / \bar{V}) \quad (2)$$

В случае ферментативных систем, имеющих одно или несколько мест связывания фермента с субстратом, причем способность связывания не зависит от степени заполнения мест в единичной молекуле,  $n = 1$  (соотношение Михаэлиса-Ментен). Если  $n$  отличается от 1, то ферментативную систему можно отнести к классу регуляторных, а  $S$  следует считать молярной концентрацией субстрата или эффектора (ингибитора или промотора). Субстрат может выступать как в роли субстрата, так и аллостерического эффектора в одной и той же ферментативной системе (гомотропные системы). В гетеротропных системах субстрат обычно отличается от эффектора.

В ферментативных системах, в которых сульфидрильные группы не являются функционально-активными местами фермента, ионы ртути могут выступать в роли аллостерических эффекторов, аналогично тому, как модулятор (эффектор) действует в регуляторной ферментативной системе. Остается невыясненным, выступают ли ионы ртути в роли субстрата в ферментативно метилирующей системе, или же они представляют собой исключительно акцепторы метильных групп.

Как в случае гомотропной, так и в гетеротропной метилирующей ферментативной системе, когда  $Hg^{2+}$  выступает в роли модулятора, реакцию метилирования можно описывать уравнением, подобным уравнению (1), в котором  $\mathcal{V}$  предполагается равным  $Hg^{2+}$ .

В случае неферментативного метилирования также можно ожидать, что реакция будет описываться уравнением, аналогичным уравнению (1). В этих реакциях ферменты непосредственно не участвуют, однако метилкорриноиды образуются в ферментативно-катализических реакциях, а ионы ртути могут в таких реакциях выступать в роли аллостерического модулятора.

Если метилирование осуществляется одновременно неферментативным и несколькими ферментативными путями, то скорость такой реакции может быть выражена через концентрацию свободных ионов ртути, взятую в степени  $n$ . Можно считать, что при метилировании ртути скорость реакции  $\bar{V}$ , как правило, значительно меньше максимальной возможной скорости  $\bar{V}_{max}$ . Это позволяет заменить

$\lg(V_{max} - \bar{V})$  в уравнении (2) константой, равной  $\lg V_{max}$ . По мнению /29,30/ концентрация ионов ртути, необходимая для достижения максимально возможной скорости ферментативного метилирования, как правило, подавляет микробную активность и, соответственно, может затормозить или остановить реакции метилирования с участием микроорганизмов. В связи с тем, что от метаболической активности микроорганизмов зависит и скорость образования метилкорриноидов, и функционирование соответствующих ферментативных систем, скорость роста микроорганизмов необходимо учитывать в уравнениях кинетики метилирования наравне с концентрациями свободных ионов ртути и метильных радикалов или их доноров. Учитывая вышеизложенное, процесс метилирования ртути может быть описан следующим уравнением:

$$\bar{V}_e = \gamma (\bar{Hg}^{2+})^n \quad (3)$$

где  $\bar{V}_e$  - суммарная удельная скорость метилирования, вес  $(\text{CH}_3)\text{H}$  или  $\text{CH}_3\text{H}^+$  (в мкг) в пересчете на  $\text{Hg}$ ;

В (за день г/л)

$\gamma$  - коэффициент, зависящий от скорости роста микроорганизмов в системе;

$\bar{Hg}^{2+}$  - концентрация свободных ионов ртути, мг/л

$n$  - псевдо-порядок реакции

$B$  - мера биомассы, выраженная концентрацией сухого вещества в суспензии, г/л

Чтобы придать уравнению (3) более общий характер, вводится параметр  $\beta$ , равный отношению концентрации свободных ионов ртути к общей концентрации неорганической ртути. Подстановка  $\beta$  в (3) дает:

$$\bar{V}_e = \gamma (\beta \bar{Hg}_{общ})^n \quad , \text{ где} \quad (4)$$

$\bar{Hg}_{общ}$  - суммарная концентрация всех видов неорганических соединений ртути, мг/л

Уравнение  $\bar{V}_e = \gamma (\beta \bar{Hg}_{общ})^n$  было проверено в качестве математической модели для описания процесса метилирования в условиях эксперимента. Так как коэффициент  $\gamma$  функционально связан со скоростью микробного роста, его физический смысл выражает скорость образования ферментов и субстрата, поставляющих метильные радикалы. Множитель  $\beta$  является коэффициентом биохимической доступности неорганической ртути для процесса метилиро-

вания. Псевдопорядок реакции -  $\alpha$ , определяется типом конкретного механизма метилирования. Вид уравнения (4) позволяет определить порядок реакции без знания численных значений параметров  $\beta$  и  $\gamma$ , так как график зависимости (4) в логарифмических координатах является прямой линией, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный  $\lg(\gamma\beta^\alpha)$  и имеет наклон, равный  $n$ . Используя уравнение (4) в экспериментах, было показано, что среднее значение  $n$  для аэробных процессов равно 0,28, а для анаэробных, соответственно - 0,15. Это различие, очевидно, объясняется отличием основных механизмов метилирования, осуществляющихся в аэробных и анаэробных условиях /37/.

Несмотря на то, что метилирование ртути в естественных водоемах является более сложным процессом, основные параметры, использованные для описания скорости метилирования в условиях эксперимента, присутствуют и в большинстве природных экосистем. Следовательно, при определении этих параметров и коэффициентов уравнение  $V_e = \gamma (\beta H_{общ})^n$  может быть использовано и для оценки скорости процессов метилирования в природных биотопах. Метод определения необходимых параметров и коэффициентов в приложении к природным водоемам обсуждаются в работе /38/.

## Литература

1. Панцхава Е.С. Бактериальное метилирование // Роль микроорганизмов в круговороте газов в природе. - М.: Наука, 1979. - С. 220 - 240.
2. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988. - 400 с.
3. Wood J.M. // Science. - 1974. - Vol. 183. - P. 1049.
4. Jensen S., Jernelöv A. Biological Methylation of Mercury in Aquatic Organisms // Nature. - 1969. - Vol. 16. - P. 223.
5. Мур Д.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. - М.: Мир, 1987. - 286 с.
6. Воръкин Л.М., Суббота М.И., Стадник Е.В. Метан в нашей жизни. - М.: Недра, 1986. - 150 с.
7. Коуама Т. Gaseous metabolism in lake sediments and paddy soils and the production of atmospheric methane and hydrogen // J. Geophys. Res. - 1963. - Vol. 68. - P. 3971 - 3973.
8. Cappenberg Th.E. // Hydrobiologia. - 1972. - Vol. 40. - P. 471.
9. Беляев С.С., Дауриновичус Н.С., Иванов М.В. Определение интенсивности процесса микробиологического окисления метана с использованием  $^{14}\text{CH}_4$  // Микробиология. - 1975. - Т. 44. - С. 542 - 545.
10. Rudd W.M., Hamilton K.D., Campbell N.E. Measurement of microbial oxidation of methane in lake water // Limnol. and Oceanogr. - 1974. - Vol. 19. - P. 519 - 524.
11. Ivanov M.V., Beljaev S.S., Lautinavichus K.S. // Microbial production and utilization of gases. - Göttingen, 1976. - P. 113 - 119.
12. Заварин Г.А. Бактерии и состав атмосферы. - М.: Наука, 1984. - 193 с.

- I3. Заварзин Г.А. Литотрофные микроорганизмы. - М.: Наука, 1972. - 323 с.
- I4. Малащенко В.Р., Романовская В.А., Троценко Ю.А. Метаноокисляющие микроорганизмы. - М.: Наука, 1978. - С. 99 - 104.
- I5. Shin E.B., Krenkel P.A. Mercury uptake by fish and biomethylation mechanism // J. WPCE. - 1976. - Vol. 48. - P. 473 - 501.
- I6. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. - М.: Мир, 1982. - С. 159.
- I7. Эйхлер В. Яды - нашей пище. - М.:Мир, 1985. - 213 с.
- I8. Hatch F.T., Larrabee A.H., Catton R.E., Buchanan J.M. // J. Biol. Chem. - 1961. - Vol. 236. - P. 4094.
- I9. Guest J., Fridman S., Wood D.D., Smith E.L. // Nature. - 1962. - Vol. 195. - P. 340.
- I0. Couthen S.E., Pattison J.R., Lascelles J.J. // J. Biochem. - 1967. - Vol. 102. - P. 774.
- I1. Salem A.R., Foster M.A. // Biochem. J. - 1972. - Vol. 127. - P. 845.
- I2. Ohmori I., Sato K., Shinizu S., Fukui S. // Agric. Biol. Chem. - 1971. - Vol. 35. - P. 338.
- I3. Dickerman H., Redfield B., Bieri J. // J. Biol. Chem. - 1964. - Vol. 239. - P. 2545.
- I4. Laughlin R.E., Elford H.L., Buchanan J.M. // J. Biol. Chem. - 1964, - Vol. 239. - P. 2888.
- I5. Панцхава Е.С., Пчелкина В.В. // Докл. АН СССР. - 1968. - Т. 182. - С. 457.
- I6. Bertilsson L., Neujahr H.Y. Methylation of mercury compounds by methylcobalamin // Biochemistry. - 1971. - Vol. 10. - P. 2805 - 2808.
- I7. Imura N. et al. // Science. - 1971. - Vol. 172. - P. 3989.
- I8. Jernelöv A., Martin A.L. Ecological implications of metal metabolism by microorganism // Ann. Rev. Microbiol. - 1975. - Vol. 29. - P. 61 - 77.
- I9. Wood J.M., Kennedy F.S., Rosen C.G. Synthesis of

methyl-mercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium // Nature. - 1968. - Vol. 220. - P. 173 - 174.

30. Landner L. Biochemical model for the biological methylation of mercury suggested from methylation studies in vivo with *Neurospora crassa* // Nature. - 1971. - Vol. 230. - P. 452 - 454.

31. Nagase H., Ose Y., Sato T. et al. Methylation of mercury by humic substances in an aquatic environment // Sci. Total Environ. - 1982. - Vol. 24, N 2. - P. 133 - 142.

32. Akagi H., Sakagami Y. Studies on photochemical alkylation of inorganic mercury // J. Hyg. Chem. - 1972. - Vol. 18. - P. 19 - 24.

33. Akagi H., Miller D.R., Kudo A. Photo chemical Transformation of Mercury: Final Report of the Ottawa River Project National Research Council of Canada. Ch. 16. - 1977.

34. Furukawa K., Suzuki T., Tonomura K. Decomposition of organic mercurial compound by mercury-resistant bacteria // Rep. Ferment. Res. Inst. (China). - 1969. - Vol. 37. - P. 39 - 47.

35. Spangler W.J., Spigarelli J.L., Rose J.M., Fillip R.S., Muller H.H. Degradation of methylmercury by bacteria isolated from environmental samples // Appl. Microbiol. - 1975. - Vol. 25. - P. 488 - 493.

36. Зимаков И.Б. Химические факторы нахождения ртути в объектах окружающей среды // Вестн. с.-х. науки. - 1980. - № 3. - С. 127 - 131.

37. Bisogni J.J., Lawrence A.W. Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic environments // J. WPCF. - 1975. - Vol. 47. - P. 135 - 152.

38. Bisogni J.J., Lawrence A.W. Kinetics of Microbially Mediated Methylation of Mercury in Aerobic and Anserobic Aquatic Environments: Tech. Rept No. 63 / Cornell Univ. Water Resources and Marine Sciences Center. - Ithaka, N.Y., 1973.

Глава 6  
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ  
МЕТАЛЛОВ В ПРЕСНОВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ  
С.А.Сухенко

На современном этапе развития знаний прогресс во многих областях науки в заметной степени определяется все более возрастающим проникновением математических методов. Не стала исключением в этом плане и экология, причем центр тяжести их использования в экологии за последние десятилетия заметно сместился. Если раньше математические методы использовались в основном для обработки данных натурных наблюдений и экспериментов, то в настоящее время в связи с бурным развитием математического моделирования их мощный потенциал реализуется несравненно более эффективно.

Понятие "модель" в экологии применяется повсеместно, причем, как правило, в очень широком смысле этого термина. Обычно под ним понимают "набор количественных утверждений или положений, обобщающих информацию о всех важных процессах, происходящих в системе" /1/. Под такое широкое определение подпадают как простые регрессионные соотношения, учитывающие корреляцию измеренных экспериментально параметров, так и чрезвычайно сложные математические модели каких-либо природных явлений, использующие всю мощь современных ЭВМ. В широких пределах колеблются также области использования моделей. Одни из них позволяют понять сущность исследуемого явления, вскрыть его возможные механизмы, абстрагируясь от случайных наслоений. Другие, более сложные, учитывающие все наиболее важные причинно-следственные связи, способны делать определенные предсказания относительно поведения описываемых ими систем и служить целям управления этими системами.

Экологическое моделирование имеет свою специфику, связанную с большим многообразием и сложностью природных процессов. Функ-

ционирование экосистем практически в равной степени определяется совокупностью физических, химических и биологических факторов. Поэтому любая модель, претендующая на адекватное описание реальности, должна каким-то образом отражать совместное действие этих факторов. Каждый из них традиционно исследуется в рамках определенной научной дисциплины, причем степень использования методов математического моделирования в различных дисциплинах весьма неодинакова. Определенная сложность обусловлена и тем, что многие из природных процессов еще далеки от нашего полного понимания. В отличие от многих физических, химических (да и некоторых биологических) объектов природную экосистему, как правило, нельзя подвергнуть всестороннему исследованию путем внешнего воздействия на неё. Возможность исследования последствий такого воздействия дает только моделирование: хорошая адекватная модель позволяет проигрывать различные сценарии воздействия и изучать возможные отклики системы на эти воздействия. Поэтому так значителен интерес к этой области моделирования, хотя значительны и трудности, стоящие на этом пути.

В последнее время количество работ по экологическому моделированию бурно растет. С 1976 года выходит специализированный международный журнал *Ecological Modelling*<sup>1</sup>. Велико количество работ и по математическим моделям пресноводных экосистем /2-4/. Традиционно интенсивно развиваются модели трофического статуса водоемов, часто называемые моделями эвтрофикации, призванные рассчитывать формирование первичной продукции в зависимости от поступления питательных веществ и внешних климатических условий. Подробный обзор таких моделей можно найти в цитированных выше монографиях, а также в работах /5,6/.

Особое место в экологическом моделировании занимают модели поведения различных токсических веществ в водных экосистемах. Развитие и применение таких моделей в качестве средства контроля окружающей среды имеет важное значение в силу особой опасности загрязнения экосистем этими веществами. Поведение каждого класса токсикантов в водной среде, естественно, существенным образом зависит от их свойств, что, в свою очередь, влияет на характерные черты используемых моделей. В настоящем сбзоре речь пойдет лишь о моделях тяжелых металлов (в первую очередь, ртути), хотя

некоторые из них применимы и для более широкого круга токсических веществ. При отборе моделей учитывался фактор возможности их применения для прогнозирования поведения ртути и других тяжелых металлов в проектируемых водохранилищах, это в определенной мере сузило их круг. Так, например, мы ограничились лишь моделями пресноводных экосистем. По тем же соображениям за пределами рассмотрения оказались модели глобального транспорта тяжелых металлов, в том числе и ртути (см., например, /7,8/). Мы также не будем в основном касаться моделей эмпирического типа, поскольку в отличии от альтернативных им концептуальных моделей они нераэривно связаны с теми системами, для которых созданы. Такие модели можно использовать для предсказания возможного поведения системы в будущем (по её прошлому и настоящему), но никакой понятийной информации они не несут, какое-либо постижение закономерностей функционирования систем на их основе принципиально невозможно. Поэтому в данном обзоре мы ограничимся только детерминистическими концептуальными моделями, которые в большей или меньшей степени отражают реальные механизмы процессов (и наши знания о них), хотя зачастую попытки на детерминистическом уровне учесть все многообразие и сложность природных процессов наталкиваются на определенные трудности. В силу ограниченности объема мы также совершенно не будем касаться общих принципов построения экологических моделей и таких специальных вопросов, как калибровка и верификация моделей, хотя последние для каждой конкретной модели имеют жизненно важное значение. Литература по данным вопросам многочислена, достаточно полное их изложение можно найти в соответствующих главах коллективной монографии /5/.

Для систематизации изложения необходимо придерживаться определенной классификации моделей. Существует большое количество всевозможных вариантов такой классификации, проведенной по различным признакам: степени сложности /2/, масштабу пространственного переноса /1/ и т.д. Мы будем придерживаться следующей, на наш взгляд, наиболее конструктивной классификации: 1) физико-химические модели – модели, описывающие абиотические превращения загрязняющих веществ (без учета биологической компоненты экосистем); 2) модели трофических цепей – модели, призванные отразить миграцию токсикантов по пищевым цепям при их заданной концентра-

ции в абиотических компонентах (например, в воде); 3) комплексные экологические модели - модели, описывающие абиотические и биотические процессы и компоненты экосистем в их неразрывной связи и взаимовлияний.

Строго говоря, наиболее корректно описывать экосистемы возможно лишь на основании использования моделей третьего типа, модели первых двух типов уже при их создании подразумевают выполнение определенных приближений, в определенной мере упрощающих и огрубляющих поведение реальных систем. Для моделирования поведения тяжелых металлов и ряда других токсических веществ такое упрощение часто выглядит разумным и оправданным. Оно основано на том экспериментальном факте, что, как правило, в биологической компоненте находится лишь незначительная доля общего количества токсиканта в экосистеме. Поэтому при исследовании поведения таких веществ в первом приближении наличием и влиянием биологической компоненты можно пренебречь и рассматривать миграцию только по абиотическим компонентам (например, в системе "вода-взвесь-донные отложения"). Это достигается путем использования моделей первого типа. Затем при фиксированных заданных значениях содержания токсиканта в абиотических компонентах отдельно моделируется его движение по трофической цепи - модели второго типа. При таком подходе не учитывается влияние биологических процессов на физико-химические, однако он существенно упрощает общую задачу, сводя её к двум более частным.

В данный обзор вошли работы, вышедшие в свет в последние 10-12 лет. Детально описать все рассматриваемые модели, естественно, не представляется возможным, мы пытались отразить лишь их особенности, основные принципы их конструирования. Разные модели представлены с разной степенью полноты: подробно рассматриваются наиболее интересные, на наш взгляд, модели.

#### 6.1. Основные процессы, определяющие поведение тяжелых металлов в водных экосистемах

В основе моделирования распределения токсических веществ (в том числе и тяжелых металлов) в водных экосистемах и их влияния на биотические компоненты лежит использование определенных

представлений о протекающих в экосистемах процессах. Поэтому перед рассмотрением конкретных моделей мы коротко остановимся на описании этих процессов (более подробно см. /1,2/. Всю их совокупность (условно) можно разбить на три большие группы: 1) физические процессы; 2) химические процессы; 3) биологические процессы.

К первой группе в первую очередь следует отнести процессы, ответственные за пространственный перенос веществ и их физическое смешивание. Благодаря им происходит перемещение и рассеивание загрязняющих веществ в пространстве. Если говорить более детально, то к ним относятся такие процессы, как конвекция, молекулярная и турбулентная диффузия, седиментация и взмучивание. В основе математического описания этих явлений лежат уравнения переноса массы и импульса. К этой же группе можно отнести процессы испарения или улетучивания вещества через водную поверхность (им подвержены в заметной степени и некоторые тяжелые металлы, например, ртуть в элементарной форме или в форме диметилртути), а также процессы растворения вещества на границах раздела фаз (например, растворение в воде атмосферного кислорода). Как правило, эта группа природных процессов наиболее хорошо изучена и понята, их модели достаточно хорошо развиты, и зачастую лимитирующей стадией в их использовании являются математические трудности вычислительного плана, особенно при использовании трехмерных моделей.

Относительно менее изученными являются химические процессы, протекающие в природных водах. К ним относятся химические реакции различных типов: реакции диссоциации, гидролиза и фотолиза, окислительно-восстановительные реакции, реакции ионизации и комплексообразования и т.д. Особая роль среди них принадлежит процессам сорбции (адсорбции и десорбции), ответственным за распределение веществ в системе "вода-взвесь-донные отложения". К сорбции тесно примыкают также реакции ионного обмена. Тяжелые металлы являются компонентами химического состава поверхностных вод и включаются в указанные выше процессы /9/. В зависимости от условий среды они существуют в различных степенях окисления, входят в состав разнообразных органических и неорганических соединений (способных находиться в воде в растворенной или взве-

шенной формах), обуславливая тем самым их различную миграционную способность, доступность гидробионтам и токсичность. Поэтому так важно адекватное описание химических процессов, определяющих формы существования тяжелых металлов в водных системах. В настоящее время в большинстве моделей химические процессы считаются достаточно быстрыми по сравнению с другими, так что для их описания используется стационарное приближение и концентрации различных соединений выражаются через соответствующие константы равновесия. Такой подход существенно упрощает проблему, хотя в каждом конкретном случае требует обоснования.

Биологические процессы в водных экосистемах чрезвычайно многообразны по своим проявлениям. К ним относятся, например, большой круг явлений, связанных с жизнедеятельностью микроорганизмов – перевод металлов из одной формы в другую, резко отличающиеся токсическими свойствами (например, метилирование ртути), ферментативная деструкция органических соединений и т.д. Особый интерес вызывают процессы потребления гидробионтами токсических веществ и других ингредиентов природных вод и их выведение из организма. В той или иной форме эти явления находят отражение в различных моделях, описывающих движение токсикантов по звеньям пищевой цепи. Процессы метилирования в силу особой важности зачастую феноменологически включают в физико-химические модели, отвлекаясь от их реальной биологической сущности.

## 6.2. Физико-химические модели

Различные вещества, поступая из разнообразных источников в природные воды, претерпевают ряд химических превращений. Одни могут переходить в соединения, отличающиеся высокой летучестью и вследствие этого покидать рассматриваемую систему. Другие при определенных условиях образуют нерастворимые в воде соединения и выпадают в осадок. По степени такой химической подвижности все вещества часто разделяют на консервативные и неконсервативные. Нужно понимать, что такое деление не является абсолютным: многие вещества могут претерпевать химические превращения, однако иногда это не приводит к существенному изменению интересующих нас свойств, и с этой точки зрения их можно при моделировании считать

консервативными (например, радионуклиды с большим периодом полу-распада). Во многих случаях предположение о консервативности рассматриваемого вещества является лишь приближением, причем довольно грубым. Более развитые модели, которых мы коснемся ниже, свободны от таких допущений и в той или иной степени отражают химическую изменчивость реальных веществ.

Проблему моделирования загрязнения водоемов тяжелыми металлами можно рассматривать как часть более общей проблемы моделирования качества природных вод. В настоящее время существует большое количество таких моделей разного уровня универсальности и сложности (см., например, /5/). Ряд моделей, позволяющих достаточно просто и во многих случаях с приемлимой точностью описывать изменение концентрации в воде загрязняющих веществ (в первую очередь консервативных), рассмотрен в работе /10/. Они построены с учетом основных абиотических факторов, определяющих процессы формирования качества воды в малопроточных водоемах (включая и взаимодействие с подземными водами). Авторы ограничились рассмотрением так называемых нульмерных или камерных моделей. Их характерной чертой является представление водоема в виде набора связанных камер (таких камер может быть и одна – это так называемое приближение полностью перемешанного водоема), внутри каждой из которых учитывается только временная неоднородность описываемого явления и полностью на учитывается пространственная. Изменение концентрации примесей в камерах описывается на основе уравнений материального баланса, учитывающих совместное действие всех источников и стоков загрязняющих веществ. Особое внимание в данной работе уделяется оценке количества примесей, поступающих из почвенных растворов донных отложений и с подземными водами при их фильтрации через донные отложения и подстилающие их породы.

Отметим, что циркуляция вещества в системе "вода-донные отложения" зачастую является одним из определяющих факторов формирования качества поверхностных вод. Один из возможных упрощенных подходов к математическому моделированию этого процесса рассмотрен также в работе /11/, где приведен ряд таких моделей различной размерности (трехмерная, плановая, одномерные модели "водотока и водоема").

Вопрос о взаимодействии поверхностных и поровых вод донных отложений тесно связан с проблемой транспорта растворов через пористые среды. Он является весьма сложным и представляет собой отдельную самостоятельную проблему, обсуждение которой находится далеко за пределами нашей задачи. Количество литературы, посвященное ему, очень велико /12/. Исходя из целей данного обзора, мы в дальнейшем будем касаться только тех работ, которые содержат описания физико-химических моделей поведения тяжелых металлов в водной среде, созданных с учетом их специфики.

Один из простейших вариантов таких моделей представлен в работе /13/. Камерная модель предназначена для предсказания временного поведения концентрации цинка, хрома и никеля в воде озера Онондага (США) при известной антропогенной нагрузке в период термической стратификации. Исходя из морфометрии озера разбито на две части, северную и южную, каждая из которых, в свою очередь, разбивается термоклином на эпилимнион и гиполимнион. Параметры горизонтального и вертикального обмена между этими четырьмя камерами калибровались по результатам наблюдений за динамикой концентрации ионов хлора в различных частях озера (предполагается, что ионы хлора можно рассматривать как консервативный компонент состава воды). Модель оперирует общими концентрациями каждого из металлов в воде (без разделения на растворенные извещенные формы), неконсервативность этих веществ описывается феноменологически как некоторая эффективная "седimentация" по кинетике I-го порядка. Коэффициенты такой "седimentации" для каждого из металлов определялись калибровкой модели. Хотя модель и чрезвычайно упрощенно описывает действие факторов, определяющих поведение тяжелых металлов в водоемах, тем не менее её авторам удалось получить удовлетворительное соответствие между расчетными и измеренными концентрациями.

Во многом сходная с описанной выше модель предложена в работе /14/ для расчета циркуляции кадмия и свинца в регионе озера Байкал. Переменными модели являются общее количество каждого из металлов в почве водосборного бассейна ( $m_f$ ) и воде озера ( $m_{wf}$ ), подчиняющиеся следующей системе линейных дифференциальных уравнений

$$dm_f/dt = Q_f - m_f/c_f$$

$$d\text{mos}/dt = Q_{\text{B}} + \text{mos}/\tau_1 - (1/\tau_2 + 1/\tau_3)\text{mos} \quad (1)$$

где  $Q_{\text{B}}$  и  $Q_{\text{os}}$  - поступление каждого из металлов из природных и антропогенных источников в водохранилище и в озеро, соответственно;

$\tau_1$  - время выведения свинца и кадмия из почвы с речными стоками в Байкал;  $\tau_2$  - время выведения металлов из водной толщи в донные отложения;  $\tau_3$  - время выведения металлов со стоком реки Ангара. Полученные в работе оценки параметров модели (основанные на анализе экспериментальных и литературных данных) позволяют на основе решения системы (1) оценивать крупномасштабные изменения концентрации тяжелых металлов в воде озера при различных вариантах изменения мощности антропогенных источников. Предложенная модель, хотя и является чрезвычайно простой, тем не менее дает определенное представление о соотношении элементов баланса свинца и кадмия в регионе Байкала.

Интересный и хорошо разработанный вариант камерной физико-химической модели изложен в работе /15/. Остановимся на этой работе более подробно.

При описании поведения токсических веществ (в т.ч. и тяжелых металлов) в водной среде предполагается, что токсикант может находиться в двух формах: 1) растворенная (обычно понимаемая как все то, что проходит через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм); 2) взвешенная (токсикант, адсорбированный на твердостях в воде и в донных отложениях). Концентрации этих форм обозначим через  $C_d$  и  $C_p$ , соответственно. Тогда полная концентрация равна

$$C_t = C_p + \phi C_d \quad (2)$$

где  $\phi$  - пористость (доля объема воды в единице объема "вода-взвесь"). Вводя скорректированную на пористость концентрацию  $C_d = \phi C'_{\text{d}}$ , (2) можно записать в виде

$$C_t = C_p + C'_{\text{d}} \quad (3)$$

В описываемой модели предполагается, что процессы сорбции являются быстрыми по сравнению с другими, т.е. растворенную и взвешенную формы всегда можно считать находящимися в равновесии с коэффициентом распределения

$$\kappa' = \kappa/\phi = 2/C_d \quad (4)$$

где  $\kappa$  - концентрация токсиканта на твердых частицах (г токсиканта/г вещества в твердой фазе). Отсюда, зная концентрацию

взвешенных частиц в воде  $M$ , можно получить следующие выражения для доли растворенных и взвешенных форм токсиканта в воде:

$$f_d = C_d / C_T = (1 + \pi' M)^{-1} \quad (5)$$

$$f_p = C_p / C_T = \pi' M / (1 + \pi' M) \quad (5)$$

Аналогичные выражения можно записать и для пористых вод донных отложений (все величины, относящиеся к ним будем отмечать дополнительным индексом  $S$ ).

В основе модели лежат уравнения баланса масс для полной концентрации токсиканта в воде ( $C_T$ ) и в донных отложениях ( $C_{TS}$ ). Они имеют следующий вид (для полностью перемешанного водоема)

$$\begin{aligned} V(dC_T/dt) &= W_T - Q C_T + K_L [(f_d C_T)_S - f_d C_T] - \\ &- (K_d f_d + K_p f_p) V C_T + K_L A [C_g / H_e - f_d C_T] - \\ &- W_a f_p C_T + W_{es} A f_{ps} C_{TS} \end{aligned} \quad (6)$$

$$V_S (dC_{TS}/dt) = -K_L A [(f_d C_T)_S - f_d C_T] - (K_d f_d + K_p f_p)_S V_S C_{TS} + (7)$$

Первые два слагаемых в правой части (6) описывают действие источников и стоков токсических веществ. Третье слагаемое в (6) и первое (7) описывают диффузионный обмен между поровыми водами донных отложений и поверхностными водами ( $K_L$  – кинетическая константа этого обмена,  $A$  – площадь водоема). Следующие слагаемые (четвертое в (6) и второе в (7)) отражают возможность химических потерь токсиканта из системы, например, при его фото- или биоразложении ( $V$  и  $V_S$  – объем водоема и донных отложений, соответственно). Пятое слагаемое в правой части (6) описывает еще один источник потерь – испарение через свободную поверхность ( $C_g$  – концентрация токсического вещества в атмосфере,  $H_e$  – соответствующая постоянная Генри). Следующая пара слагаемых (два последних в (6) и третье – четвертое в (7)) определяют процессы осаждения взвеси ( $W_a$ ) и взмучивания ( $W_{es}$ ). Последнее слагаемое в (7) ответственно за уход токсикантов из активного слоя донных отложений путем его захоронения в более глубокие слои.

Приведенные выше уравнения необходимо дополнить балансовыми уравнениями на концентрации твердых частиц в воде ( $M$ ) и в донных отложениях ( $M_S$ ):

$$\begin{aligned} V(dM/dt) &= W_M - QM - W_a AM + W_{es} AMS \quad (8) \\ V_S (dM_S/dt) &= W_a AM - W_{es} AMS - W_S AMS \end{aligned}$$

где  $W_H$  - количество нанесений, поступающих в водоем в единицу времени;  $Q$  - объем воды, выходящей из водоема в единицу времени;  $W_Q$ ,  $W_{2s}$ ,  $W_S$  - константы скорости процессов осаждения, замучивания и захоронения твердыхзвесей.

Приведенные выше уравнения позволяют рассчитывать временную динамику токсических веществ в воде. Они легко могут быть решены численно, однако, по мнению авторов модели, такое решение не позволяет получить качественное понимание действия различных факторов, определяющих распределение токсикантов в водоеме. Для этой цели в работе подробно рассмотрено стационарное решение систем (6 - 8), которое можно получить в аналитическом виде. Так концентрация токсиканта в воде определяется следующим выражением

$$C_T = W_{Tq} / (q + W_n) \quad (9)$$

где  $W_{Tq} = W_T / A$  - приток токсиканта на единицу площади водоема,

$q = Q / A$  - расход воды на единицу площади,  $W_n$  - полная скорость "потерь" (возможна ситуация, когда  $W_n < 0$ ) токсиканта из системы на единицу поверхности, которая определяется взаимодействиями "вода-дно", "вода-атмосфера", а также его возможным распадом. Наиболее просто выражение для этой скорости можно записать при дополнительных предположениях об отсутствии распада токсиканта в донных отложениях и равенстве коэффициентов распределения (4) в поверхностных и поровых водах ( $\alpha = \alpha_s$ ). Тогда концентрация токсиканта на твердых частицах не зависит от того, находятся ли они в воде (в видезвеси) или в донных отложениях ( $z = z_s$ ). Это также означает одинаковую концентрацию растворенной формы токсиканта в водной толще и поровых водах донных отложений ( $C'_\alpha = C'_s$ ). В этом случае имеет следующее выражение

$$W_n = (K_p + K_d V / A) + q + W_m f_p \quad (10)$$

которое включает в себя как потери растворенной формы, так и потеризвешенной формы токсического вещества. Последний источник потерь определяется параметром  $W_m$ , который легко определить из стационарного решения уравнений баланса твердостей (8)

$$M = (W_m / A) / (q + W_n), \quad W_m = W_Q W_s / (W_{2s} + W_s) \quad (11)$$

Таким образом, в данном упрощенном варианте модели полученное решение (9 - 11) имеет простой и наглядный смысл. Концентрация токсиканта в воде (в растворенной извешенной формах)

определяется общим приходом  $W_{Mf}$  и потерями  $W_T$ , влияние которых зависит от гидрологических особенностей водоема - при больших скоростях водообмена ( $g \gg W_T$ ) концентрация токсиканта в воде водоема не меняется и равна исходной (т.е. концентрации в воде, поступающей в водоем). При замедлении водообмена механизмы потерь уже успевают срабатывать, и концентрация токсиканта  $C_T$  изменяется. Масштаб этого изменения определяется величиной параметра  $W_T$ , описывающего уход вещества из воды как в растворенной форме ( $K_f$  - улетучивание в атмосферу,  $K_d$  - химические превращения, биодеградация и т.д.), так и вместе со взвешенными частицами с их характерной скоростью оседания на дно  $W_M$ .

Описанный упрощенный вариант модели использовался для расчета степени загрязнения ряда озер различными веществами. Получено хорошее соответствие рассчитанной и наблюдаемой концентрации I,4-дихлорбензола в Цюрихском озере (Швейцария). Данное вещество находится преимущественно в растворенной форме, поэтому для него использование упрощенного варианта модели представляется оправданным. Этот же вариант был использован автором для оценки концентрации кадмия в озере Мичиган. Косвенным обоснованием этому послужили результаты работы /16/ по исследованию содержания тяжелых металлов во взвесях и донных отложениях в озере Онтарио, показавшие, что концентрации цинка, свинца, меди, никеля и кадмия во взвешенной форме в пределах порядка величин равны концентрациям этих металлов в поверхностном слое донных отложений. Кадмий, в отличие от дихлорбензола, характеризуется высокой сорбционной способностью к твердым частицам ( $X \approx 200000$ ), так что для него существенное значение играет взвешенная форма - концентрация кадмия в воде определяется объемом его поступления и потерями при осаждении взвесей (см. (9), где  $W_T = W_M f_p$  ввиду отсутствия заметных потерь растворенной формы). Полученная в работе оценка  $C_T$  примерно в два раза превосходит наблюдаемое в реальности значение концентрации кадмия, что можно считать вполне удовлетворительным соответствием, учитывая определенную грубость модели в её стационарном и упрощенном варианте.

Полный вариант модели с учетом временной динамики был ис-

пользован для описания поведения опасного органического токсиканта – полихлорированных бифенилов (ПХБ) в Великих Озерах, в частности, для расчета характерных времен реагирования водных систем на изменение объема поступления ПХБ /17/. Учитывались только крупномасштабные (годовые) изменения, поэтому каждое из озер рассматривалось как полностью перемешанный водоем (за исключением озера Эри, которое по морфометрическим соображениям разбивалось на три камеры) с учетом водообмена между ними. Концентрации взвешенных частиц в воде каждого из водоемов считались постоянными. Определяя экспериментально их значения и зная объем поступающих взвесей, из выражения (II) можно определить скорость потерь взвешенных частиц  $W_H$ . Последующая калибровка модели с использованием большого набора данных по загрязнению Великих Озер радиоактивным плутонием позволила определить другие важные параметры модели (такие, как константы скоростей осаждения,  $W_d$ , и взмучивания,  $W_{es}$ ).

Подобным же образом в работе /15/ рассмотрен другой тип водных систем – одномерный конвективный поток (без учета диффузионного перемешивания). Считая, что загрязняющее вещество попадает в такой поток в определенной точке ( $X = 0$ ) и что поток по своим характеристикам на рассматриваемом участке однороден, можно получить в стационарных условиях следующее выражение.

$$C_T(X) = (W_T/a) \exp [-(W_H/H)(x/u)] \quad (12)$$

описывающее зависимость концентрации токсиканта в воде от расстояния (где  $H$  – глубина потока,  $u$  – его скорость). Аналогичная экспоненциальная зависимость имеет место и для концентрации токсиканта в донных отложениях. Эта простая модель была использована для интерпретации экспериментальных результатов по тяжелым металлам (cadmий) в реке Шайо (Венгрия). При определенном выборе численного значения параметра  $W_H$  (которое представляется разумным) модель удовлетворительно описывает наблюдаемое падение концентрации кадмия в воде и донных отложениях по мере удаления от источника загрязнения.

Модель одномерного конвективного потока, упомянутая выше, весьма грубо и упрощенно отражает реальные процессы, происходящие в речных системах. Существует большое количество моделей

подобного рода. В качестве примера можно назвать модель, предложенную в работе /18/ для описания процессов русской миграции ртути. Переменными модели являются концентрация ртути в воде (растворенная форма) и на взвешенных частицах в условиях установившегося речного потока; модель позволяет определить распределение ртути по длине рассматриваемого участка реки (140 км) при её известной концентрации в донных отложениях с учетом процессов сорбции и осаждения взвесей.

В настоящее время разработан ряд моделей, более корректно учитывающих наиболее важные физико-химические процессы, протекающие при попадании химических веществ в речные системы. Их краткий обзор можно найти в работе /19/. В качестве примера такой развитой модели рассмотрим, в общих чертах, модель транспорта неконсервативных химических веществ, предложенную в работах /19,20/. По своей математической постановке она сводится к системе одномерных конвективно-диффузационных уравнений, содержащих пространственно распределенные источники и стоки загрязнения

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{m}}{dt} = & (d/dy)(D^* \vec{m}/dy) - \vec{m}/dy \\ & - \{c\} \vec{dS}/dt - \{g\} \vec{dq}/dt + \vec{f} + \vec{q} \end{aligned} \quad (13)$$

Вектор  $\vec{m}$  описывает поток химических веществ через сечение реки (число молей в единицу времени). Его составляющими являются компоненты водного раствора, т.е. группы ионов или молекул (например,  $Fe^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H^+$ ,  $O_2$  и т.д.), концентрации которых определяют химический состав воды. Первые два слагаемых в правой части отражают изменение за счет турбулентной диффузии и конвекции. Роль пространственной координаты в данном случае играет переменная  $y$  ( $dy = dx/u(x)$ ), где  $x$  - обычная координата вдоль течения реки,  $u(x)$  - локальная скорость, усредненная по поперечному сечению, имеющая разность времени и по смыслу являющаяся временем достижения заданной точки по течению частицей, движущейся в водном потоке. Параметр  $D^*$  - некоторый эффективный коэффициент турбулентной диффузии,  $D^* = D/u^2$ . Следующие два слагаемые описывают потери компонент из потока. Они могут быть связаны с тем, что различные компоненты в водной среде при определенных условиях

могут вступать в реакции друг с другом, результатом которых является образование твердых нерастворимых взвесей, способных выпадать на дно реки. Вектор  $\vec{s}$  представляет собой набор "линейных концентраций" (количество молей на единицу "длины"  $l$ ) этих осевых соединений,  $\{C\}$  - матрица стехиометрических коэффициентов, связывающих набор компонент раствора с набором осаждющихся соединений в соответствующих уравнениях реакций. Скорость осаждения ( $ds/dt$ ) можно считать пропорциональной "линейной концентрации" нерастворимых соединений в воде,  $\vec{s}$ , и в простейшем приближении описать следующим уравнением

$$ds/dt = \{k_s\} \vec{s} \quad (14)$$

где  $\{k_s\}$  - диагональная матрица констант скоростей оседания нерастворимых соединений.

Другим источником потерь из потока является адсорбция компонентов на поверхности дна с образованием новых соединений с "линейной концентрацией"  $\vec{g}$  ( $\{B\}$  - соответствующая матрица стехиометрических коэффициентов).

Последняя пара слагаемых в правой части отражает действие источников поступления компонентов в поток, разделяемых на активные и пассивные. Эффективность работы активного источника не зависит от текущего состояния воды в реке (например, сброс промышленных вод), а пассивного - зависит. В качестве примера действия пассивного источника можно привести растворение атмосферного кислорода в воде - скорость этого процесса существенно зависит от количества уже растворенного  $O_2$ .

Важной особенностью данной модели, напечатавшей свое отражение в формулировке (13), является предположение о "мгновенном" установлении равновесия в химической подсистеме. Сложность и многообразие химических процессов в природных водах не позволяет на современном этапе описать образование всевозможных нерастворимых соединений кинетически. Поэтому в качестве химической подмодели была использована программа расчета равновесного состава природных вод *MINE&4/21* с обширным банком термодинамических данных. Эта универсальная программа предназначена для расчета равновесных концентраций различных растворимых и нерастворимых соединений, образующихся в природных водах при попадании в них заданных количеств планообразных веществ. При

решении системы (13) на каждом шаге происходит обращение к химической подмодели, которая по известным концентрациям компонентов в данной точке пространства и времени рассчитывает их изменения под влиянием источников и стоков.

Данная модель успешно имитировала отклик природной системы (ручей, протекающий через заброшенный рудник и транспортирующий большое количество тяжелых металлов) на мощное внешнее воздействие. В определенной точке ручья в воду сбрасывалось большое количество гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ ), что вызвало резкое изменение величины pH воды (от 2 до 12) и соответствующее перераспределение тяжелых металлов между растворимыми и нерастворимыми формами. Система пунктов контроля, расположенных ниже по течению непрерывно регистрировала эти изменения. Следует отметить, что при таком воздействии происходит высвобождение большого количества ионов натрия ( $\text{Na}^+$ ), которые можно рассматривать как консервативный компонент водного раствора. Сравнение рассчитываемых моделью и наблюдаемых экспериментально картин движения ионов натрия вниз по течению позволило определить гидрологические параметры, входящие в модель. Откалиброванная таким образом модель успешно воспроизводила экспериментальную ситуацию.

Определенный интерес представляет модель транспорта кадмия в реке Шайо (Венгрия), описание которой приведено в работах /22,23/. Модель основана на одномерных диффузионно-конвективных уравнениях для трех форм загрязнителя: растворенный кадмий; адсорбированный взвесями и кадмий в донных отложениях. Учтены переходы между этими формами, параметры этих процессов были определены в ходе натурных и лабораторных исследований. Построенная модель активно использовалась для прогноза возможных изменений уровня загрязнения реки при изменениях её гидрологического режима и внешней нагрузки по кадмию.

В заключение данного раздела мы коснемся модели, при создании которой была сделана попытка отойти от традиционного предположения о мгновенном установлении равновесия между различными формами загрязняющего вещества в водной среде. Описанная в работах /24-26/ модель *NONE&UT* предназначена для расчета пространственного и временного распределения тяжелых метал-

лов в кислых ( $\text{pH} < 6,5$ ) мягких водах с учетом конечных скоростей протекания химических процессов. В таких условиях для большинства металлов можно пренебречь образованием неорганических соединений (комплексов), предполагая, что их ионы связываются только с органическими комплексообразователями, а также с частицами песка, глины, илистыми фракциями и т.д. По своим гидрологическим параметрам данная модель является камерной, между камерами осуществляется обмен металлами в закомплексованной и свободноионной формах и субстратами, на которых происходит адсорбция металлов (взвешенные и коллоидные частицы). Каждая камера представляет собой сферообразный реактор, в котором протекают процессы сорбции и ионного обмена, рассматриваемые кинетически. В основе их описания лежит понятие о максимальной емкости субстрата по отношению к данному металлу (количество граммов субстрата, необходимое для связывания одного грамма металла). Предлагается также учитывать зависимость скорости этих процессов от  $\text{pH}$  среды на основе эмпирических соотношений. Кроме этих процессов учитывается осаждение взвесей на дно и взмучивание, а также катионный обмен между поверхностными водами и поровыми ведами донных отложений.

В отличие от других тяжелых металлов ртуть в силу ряда своих специфических свойств требует определенной модификации модели. Для этого, кроме ионной формы  $\text{Hg}^{2+}$ , рассматривается также монометилртуть ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) и восстановленная форма  $\text{Hg}^0$ . Взаимопревращения этих форм определяются процессами "окисления-восстановления" и "метилирования-деметилирования", которые также предлагается описывать кинетически (процессы метилирования моделируются на основании результатов работы /27/ ).

В целом данная модель, по-видимому, способна достаточно детально отражать основные процессы, определяющие судьбу тяжелых металлов в воде с низкими значениями  $\text{pH}$ . Однако её применение для реальных природных систем требует знания колоссального количества различных параметров. Поэтому наиболее подходящий областью её использования, на наш взгляд, следует считать интерпретацию результатов различных исследований модельных систем с небольшим количеством ингредиентов и контролируемыми внешними условиями. Так, при соответствующей калибровке она довольно

успешно имитировала процессы в лабораторной системе, состоящей из водного раствора двух металлов (при их последовательном растворении) и одного субстрата (глины). Кроме того автор модели предлагает использовать её для оценки степени риска при различных воздействиях на природные объекты с применением техники Монте-Карло /26/. Для этого делается предположение, что все параметры модели подчиняются нормальному распределению с определенными заданными средними значениями и дисперсиями. Численные значения параметров в пределах распределения при каждой прогонке модели выбираются случайным образом. Конечный результат на выходе программы (например, концентрация особо токсичной формы какого-либо тяжелого металла в воде) сравнивается с предельно допустимым пороговым уровнем. Путем многочисленных прогонок с различными наборами параметров определяется искомая степень риска (путем деления числа прогонок с результатом, превышающим пороговый уровень, на общее число прогонок).

### 6.3. Модели движения токсических веществ по трофическим цепям

Очень часто при изучении экосистем возникает следующая задача: зная концентрацию токсикантов в воде, рассчитать степень заражения обитателей экосистемы, в первую очередь, рыбы как непосредственного звена на пути движения токсикантов к человеку. Эта часть более общей проблемы поведения загрязняющих веществ в окружающей среде также эффективно исследовалась средствами математического моделирования. Более узкая постановка вопроса делает возможным ограничиться лишь биологической компонентой экосистем, что позволяет более глубоко взглянуть в детали процесса биоаккумуляции токсикантов, учесть видовые и возрастные особенности его протекания.

В настоящее время существует ряд моделей, описывающих процесс накопления тяжелых металлов пресноводными организмами. Эти модели существенно отличаются по своей гибкости и степени сложности. Наиболее простые из них являются попыткой количественно описать связь между концентрацией токсиканта в воде и скоростью его накопления водными организмами на основе обработки данных

наблюдений при помощи регрессионного анализа. Так, в работе /28/ результаты экспериментов по прямому поглощению метилртути одним из видов рыб описываются на основании 7 различных моделей. Оказалось, что удовлетворительно описывают экспериментальные данные лишь наиболее сложные из них. В то же время сравнимую с ними точность дает простая гиперболическая форма зависимости концентрации токсиканта от времени, у которой есть свои преимущества в практическом использовании, например, меньшее количество подгоночных параметров (хотя и не имеющих наглядного смысла, в отличие от параметров сложных моделей).

Несомненно, более интересной представляется попытка количественно связать уровень токсиканта (в данном случае ртути) в рыбе с уровнем загрязнения среды и определенными свойствами водной экосистемы, от которых в наибольшей степени зависит процесс биаккумуляции /29/. По мнению автора данной работы, такими свойствами являются значения pH воды и трофический уровень водоема. Хорошо известно, что концентрация ртути в рыбе особенно велика в олиготрофных водоемах с низким значением pH воды. В качестве показателя загрязнения рыбы ртутью предлагается принять концентрацию метилртути в килограммовой щуке. Степень загрязнения ртутью водоема можно оценивать концентрацией ртути в верхнем сантиметровом слое донных отложений, активно взаимодействующем с водой. Трофический уровень водоема предлагается характеризовать так называемым индексом биопродуктивности, который на практике можно оценить по концентрации общего фосфора в воде или измерить экспериментально. На основании анализа большого количества данных по наличию ртути в рыбе озер Швеции предложена следующая формула

$$F(Hg) = 4.8 \cdot \lg [S(Hg)/200] / [(pH - 2) \lg BPI] \quad (15)$$

где  $F(Hg)$  - концентрация метилртути в однокилограммовой щуке (в мг/кг сырого веса),  $S(Hg)$  - средняя по площади концентрация ртути в односантиметровом слое донных отложений (в нг/г сухого веса), pH - среднее значение pH воды (с учетом сезонных изменений), BPI - индекс биопродуктивности водоема. Данная формула применима к водоемам, где верхний слой донных отложений формируется оседающими взвесями, и процессы транспорта и эрозии донных отложений незначительны. Её применение к ряду водо-

мов, проведенное в целях её проверки, показало хорошее соответствие наблюдаемых и рассчитанных величин (коэффициент корреляции неожиданно высок, около 0,8). Автор работы предлагает использовать данную формулу в качестве оперативного инструмента диагностики и прогноза уровня загрязнения водоемов, поскольку для её применения требуется небольшое количество информации, которая может быть сравнительно легко и быстро получена.

Приведенное выражение (15) было применено независимой группой исследователей для анализа уровня метилртути в рыбе ряда озер и водохранилищ Финляндии /30/. Оказалось, что наблюдаемые значения содержания ртути в рыбе в естественных водоемах в 1,5-2 раза превышают рассчитанные по формуле (15). Для водохранилищ это расхождение более значительно – в 5-8 раз, что, по-видимому, связано с особенностями формирования дна недавно созданных водоемов. В целом же следует отметить, что приведенное выражение в состоянии обеспечивать качественно верные результаты.

Существует ряд работ, в которых за основу взяты различные модели пищевой цепи, вдоль которой происходит движение токсиканта. В качестве примера можно назвать работу /31/ основанную на математической модели незамкнутой трофической цепи произвольной длины. Для получения аналитического решения авторами был сделан ряд упрощающих предположений, некоторые из которых (развешто нулю коэффициентов выведения токсиканта для всех трофических уровней; предположение о том, что все уровни, кроме первого, не получают токсикант непосредственно из воды) сомнительны, по крайней мере, для большого числа загрязняющих веществ. В результате, помимо исследования вопроса об устойчивости такой цепи, получено выражение для стационарных концентраций токсиканта в различных звеньях цепи ( $i$  – номер звена)

$$C_i = \beta_i C_1, \quad \beta_i = (\kappa_i \kappa_{i-1} \dots \kappa_2)^{-1}, \quad (i = 2, 3, \dots, n) \quad (16)$$

где  $\kappa_i$  – "к.п.д. переработки пищи"  $i$ -тым уровнем (та доля биомассы  $i$  – I уровня, которая при её употреблении в пищу  $i$ -тым уровнем идет на рост его биомассы), а  $C_1$  является известной функцией концентрации токсиканта в воде и поглощающих способностей первого трофического уровня. По мнению авторов, коэф-

факторы концентрации  $\beta_i$ , вычисленные по формуле (16), могут быть использованы для верхних оценок реальных коэффициентов накопления. На наш взгляд, такое утверждение представляется сомнительным. Помимо того, что спорны (а зачастую и просто несправедливы) сами предположения, на основе которых получены данные выражения, из (16) вытекает, что биоаккумуляция на каждом уровне определяется только свойствами самой цепи и совершенно не зависит от свойств токсиканта. Никакого разумного применения оценки типа (16), по-видимому, не имеют.

Более реалистичный подход к описанию движения токсикантов по пищевой цепи применен в работе /32/. Рассматривая трофическую цепь довольно общего вида, автор работы при разумных предположениях (не всегда строго выполняющихся, но позволяющих понять принципиальные особенности явления, абстрагируясь от частностей) получил выражения, связывающие уровень токсиканта в определенном звене цепи со свойствами пищевой цепи и токсиканта. В стационарном варианте фактор биоаккумуляции на  $i$ -том уровне (отношение концентрации в организмах  $i$ -го звена к концентрации токсиканта в воде) имеет следующий вид

$$N_{iW} = N_{1W} + \sum_{j=1}^{i-1} (\prod_{i=j+1}^n f_{i,i-1}) N_{jW} \quad (17)$$

где  $N_{iW}$  - вклад в фактор биоаккумуляции, обусловленный прямым поглощением токсиканта из воды. Второе слагаемое в первой части отражает вклад пищевой цепи, эффективность передачи токсиканта от звена к звену определяется параметром

$$f_{i,i-1} = \alpha_{i,i-1} \beta_{i,i-1} / K_i \quad (18)$$

где  $\alpha_{i,i-1}$  - коэффициент ассимиляции токсиканта  $i$ -тым звеном (отношение количества усвоенного вещества к количеству поглощенного с пищей);  $\beta_{i,i-1}$  - удельная константа скорости потребления организмом  $i$ -го уровня организмов низшего уровня (количество биомассы низшего уровня, потребляемое единицей биомассы более высокого уровня в единицу времени);  $K_i$  - константа скорости суммарных потерь токсиканта, обусловленных процессами десорбции, выделения и роста (так называемое "разбавление ростом"). Подчеркнем, что (17 - 18) в отличие от (16) отражает

влияние не только свойств пищевой цепи, но и биохимических характеристик токсиканта.

Описанная выше в общих чертах модель была применена для решения вопроса об относительной важности каналов поглощения из воды и из пищи ряда химических веществ (полихлорированные бифенилы, плутоний-239, цезий-137) в трофической цепи, состоящей из четырех звеньев: фитопланктон - зоопланктон - маленькие рыбы-большие рыбы. Входящие в модель параметры определялись из литературных данных с последующей калибровкой на основании синтеза большого количества информации об уровнях загрязнения указанными выше веществами различных экосистем. Такое рассмотрение позволило сделать важные выводы об относительном весе различных путей попадания токсикантов в водные организмы. Так, загрязнения полихлорированными бифенилами на высших уровнях цепи практически полностью обусловлено пищевой цепью, в то время, как для плутония-239 определяющим является прямое поглощение из воды. Что касается цезия-137, то для него реализуется промежуточная ситуация со значительным влиянием пищевой цепи. Таким образом, в данном случае математическое моделирование выступает одним из средств получения информации о принципиальных сторонах такого сложного явления, как биоаккумуляция токсичных веществ в водных экосистемах.

Весьма близкий подход к обсуждаемой проблеме предложен в работе /33/, см. также /2/. Ряд параметров, описывающих пищевую цепь, аналогичен параметрам, широко используемым в моделях эвтрофикации. Для первоначальной оценки других параметров модели предлагается использовать метод, основанный на их эмпирической зависимости от размеров организмов /34/.

Модели такого рода довольно широко используются (см., например /35/), они достаточно просты по формулировке в силу своей феноменологичности. Однако, именно из-за этого они не способны отразить ряд существенных черт процессов биоаккумуляции, например, влияние возрастных особенностей. Для решения таких задач необходимо использовать более совершенные модели, основанные на общих принципах жизнедеятельности водных организмов.

Одной из первых таких попыток стала модель аккумуляции ме-

тилртути в водной трофической цепочке, состоящей из трех звеньев: беспозвоночные (хирономиды) - плотва - щука /36/. Основной идеей, заложенной в модель, была связь количества поглощаемого организмом токсиканта с его энергетическими потребностями. Количество метилртути, накапливающейся в организме рассматриваемого сбивателя водной среды, зависит не только от его концентрации в воде и пище, но и от объема поглощаемой пищи (rationa), объема воды, проходящей через жабры и соответствующих коэффициентов ассимиляции. Объем используемой для дыхания воды и рацион рассчитываются из потребностей особи в пище и кислороде, которые в свою очередь, связаны с весом тела и скоростью роста. Важную роль также играет процесс выделения токсиканта с продуктами жизнедеятельности, скорость которого считалась пропорциональной его концентрации в теле и удельной скорости метаболизма. В данной модели учитывалась зависимость скорости метаболизма от температуры окружающей среды.

Кроме температуры, входными параметрами модели являются также концентрации метилртути и кислорода в воде, концентрация метилртути в пище плотвы (хирономиды), в зависимости от которых рассчитывается концентрация метилртути в теле плотвы и щук различных возрастных классов. Модель оказалась способной не только отразить основные свойства процесса накопления метилртути, известные экспериментально (увеличение концентрации с возрастом и размерами, существенное превышение концентрации метилртути в теле хищников по сравнению с их жертвами), но и давать хорошее количественное соответствие с экспериментальными результатами /37/ за исключением рыб младших возрастных классов.

Определенная степень общности, достигнутая путем сведения потока метилртути по пищевой цепи к биоэнергетическому потоку, позволяет сравнительно просто перестроить данную модель на другие системы, в частности, на другие токсические вещества. Это достигается путем изменения коэффициентов ассимиляции токсикантов жабрами и стенками пищевода, а также изменением некоторых параметров, определяющих скорость вывода токсикантов из организма. Настройка на другие виды может быть осуществлена изменением параметров роста и скорости метаболизма. Модифицированная таким образом модель была успешно применена для определения уровня

некоторых токсикантов (метилртуть, ДДТ и ПХБ) для четырех видов рыб в реке Оттава /38/.

Дальнейший прогресс в моделировании биотической стадии миграции токсикантов связан с классической работой /39/ по биоаккумуляции метилртути и ПХБ одним из обитателей реки Оттава (желтый окунь, *Percula flavescens*). В настоящее время данная модель и идеи, заложенные в её основе, широко используются (см., например, /40/), поэтому остановимся на ней подробней.

Рассматриваемая биоэнергетическая модель накопления токсикантов рыбами основана на соединении принципов биоэнергетики и биокинетических свойств токсических веществ. Скорость накопления токсиканта можно записать следующим образом

$$\frac{dP}{dt} = \varrho_{pf} C_f R + \varrho_{pw} C_w V - \varrho P W^{\beta}, \quad (19)$$

где  $P(t)$  - количество токсического вещества в теле особи возраста  $t$ ;  $\varrho_{pf}$  и  $\varrho_{pw}$  - коэффициенты эффективности поглощения токсиканта из пищи и воды, соответственно;  $R$  - рацион (масса потребляемой пищи в единицу времени);  $V$  - объем воды, проходящей через жабры в единицу времени;  $C_f$  и  $C_w$  - концентрация токсиканта в пище и воде, соответственно;  $W$  - вес особи;  $\varrho$  - коэффициент очищения;  $\beta$  - эмпирический коэффициент. В данном выражении первые два слагаемых в правой части описывают процессы поглощения токсиканта из воды и пищи, третье - очищение организма благодаря выделениям.

Входящие в (19) величины  $R$  и  $V$  могут быть рассчитаны на основе энергетического баланса. Так, энергия, содержащаяся в поглощаемой организмом пище (с учетом потерь), расходуется на метаболическую активность и на рост организма, т.е.

$$q_f e_f R = Q + q_a (\Delta W/dt) \quad (20)$$

где  $e_f$  - эффективность усвоения пищи,  $Q$  - скорость метаболизма,  $q_f$  и  $q_a$  - калорические эквиваленты пищи и тканей организма, потребляющего пищу, соответственно. Оригинальным моментом в данной работе является разделение метаболизма на два слагаемых, одно из которых зависит от веса организма ("поддерживающий" метаболизм), а другое связано с дополнительными метаболическими затратами на рост и, следовательно, пропорционально его скорости. Таким образом,

$$Q = \Delta W' + q_a \beta (\Delta W/dt) \quad (21)$$

и необходимый для жизнедеятельности и роста рацион равен

$$R = (q_f + q_f)^{-1} [\alpha W^{\beta} + q_a(1+\beta)(dW/dt)] \quad (22)$$

Что касается объема проходящей при дыхании через жабры воды, то его также можно определить исходя из связи между потребностями в кислороде при метаболической деятельности и объемом воды, содержащим данное количество кислорода, т.е.

$$Q = e_{ox} C_{ox} q_{ox} V \quad (23)$$

где  $e_{ox}$  - эффективность усвоения кислорода жабрами,  $C_{ox}$  - концентрация кислорода в воде,  $q_{ox}$  - калорический эквивалент кислорода.

Уравнения (22-23) описывают биоэнергетику организма. Следует отметить, что (22), по-видимому, не является точным отражением понимания метаболических процессов, но оно позволяет достичь определенного уровня общности в математическом моделировании биоэнергетики рыб. В результате исходное уравнение (19) можно переписать в следующем виде

$$\begin{aligned} dP/dt = & (e_{PW} C_{PW}/e_{ox} C_{ox} q_{ox}) [\alpha W^{\beta} + \beta(dW/dt)] + \\ & + (e_{PF} C_{PF}/q_f q_f) [\alpha W^{\beta} + q_a(1+\beta)(dW/dt)] - K P W^{\beta} \end{aligned} \quad (24)$$

Данное уравнение представляет собой математическую формулировку процесса накопления рыбами токсических веществ. В нем четко разделены параметры, определяющие только развитие организма (например, скорость роста  $dW/dt$ , эффективность переработки пищи для потребностей роста  $\beta$  и т.д.) и параметры, зависящие от типа токсического вещества (например, коэффициенты эффективности поглощения токсикантов  $e_{PF}$  и  $e_{PW}$ , коэффициент очищения  $K$ ). Их численные значения определялись путем сопоставления известных в литературе данных, а также на основании проведенных натурных исследований и лабораторных экспериментов. Ряд параметров испытывают значительные сезонные изменения, например, зависящие от температуры воды (уровень метаболизма  $\alpha$ , концентрация кислорода в воде  $C_{ox}$ ). Эмпирические зависимости такого рода известны из литературы, их комбинированное с результатами натурных исследований использование позволило достаточно удовлетворительно воспроизвести сезонное поведение данных параметров.

Одним из узловых пунктов данной модели является проблема адекватного описания роста рыб, т.е. определение функции  $dW/dt$ . Изменение веса рыб рассматривалось с двумя различными разреше-

ниями по времени: недельное и годовое. Динамика роста по годам моделировалась на основании широко используемого в литературе уравнения работы /41/, аналогично моделировался рост и в работе /36/

$$L(t) = L_\infty \{1 - \exp[-b(t-t_0)]\} \quad (25)$$

где  $L$  - длина тела,  $t$  - возраст особи в годах. Параметры  $L_\infty$ ,  $b$ ,  $t_0$  определялись подгонкой под известные в литературе данные по развитию популяций *Percsa flavescens* в реке Оттава. Для определения веса по его длине использовалось соотношение

$$W = \alpha L^f \quad (26)$$

с эмпирически подобранными параметрами. Определение недельной динамики роста основывалось на том, что сезон роста желтого окуня в реке Оттава продолжается от середины мая до середины сентября, причем изменение веса тела во время сезона роста описывается кривой типа сигмоиды. Наложение такой недельной динамики на годовые изменения (25) позволило отразить изменение веса рыб ежедневно на всем протяжении их жизни. В ходе исследований было проведено сравнение результатов, полученных при ежедневном и годовом моделировании роста (без учета сезонных изменений внутри года). Оказалось, что моделирование роста с годовым шагом, с использованием среднегодовых значений таких параметров, как концентрация кислорода в воде или уровень метаболизма  $\alpha$ , дает удовлетворительное согласие с результатами, полученными при ежедневном моделировании с учетом сезонных изменений (так, при расчете годового рациона или годового потока воды через ябры при этих двух подходах расхождение не превышало 30%). По мнению авторов, ошибка, вносимая при таком углубленном, с шагом в год, взгляде на систему незначительна по сравнению с ошибками, обусловленными использованием закона роста в форме (25). Этот закон совершенно не учитывает разброса в скоростях роста отдельных особей, который в природе может быть значительным. Более того, как правило, часто отсутствует информация о сезонных изменениях концентрации токсиканта в воде и пище рыб. Использование среднегодовых значений этих параметров дает погрешность, которая, по всей видимости, может превосходить погрешности, связанные с использованием среднегодовых величин при моделировании биознергетики рыб.

Применение развитой модели к описанию процессов накопления желтым окунем метилртути и ПХБ показало удовлетворительное согласие между рассчитанными и экспериментальными зависимостями концентрации токсикантов в теле рыб от их веса. С хорошей степенью точности эта зависимость аппроксимируется степенной функцией

$$P/W = \varepsilon W^{\sigma} \quad (27)$$

В работе проведен анализ чувствительности параметров  $\varepsilon$  и  $\sigma$  к изменению параметров модели. Так, например, изменения концентрации метилртути в воде  $C_{RH}$  и лище  $C_{RF}$ , и также коэффициента очищения очень слабо влияют на параметр  $\sigma$ , т.е. на наклон кривой (27) в двойной логарифмической системе координат. Зато коэффициент  $\varepsilon$  существенно зависит как от этих параметров, так и от параметров роста рыб. Значительное влияние на величину  $\sigma$  имеет показатель степени  $f$  в слагаемом, описывающем процесс выведения токсиканта (последний член в выражениях (19) и (24)). Отмеченное влияние скорости роста на накопление токсиканта отражает такое интересное свойство процесса биоаккумуляции, как "разбавление ростом". Оно заключается в том, что в особях, достигающих одного и того же веса за разные времена, концентрация токсиканта также будет различной: чем выше была скорость роста, тем ниже концентрация.

Характеризуя данную модель в целом, следует отметить высокий уровень универсальности, обеспечивающий возможность её применения для моделирования процессов биоаккумуляции широкого спектра токсических веществ, в том числе и тяжелых металлов. Определенная сложность модели, требующей высокого уровня изученности биоэнергетики рассматриваемого вида и биокинетических свойств рассматриваемого токсиканта, позволяет учитывать довольно тонкие детали обсуждаемого явления.

В настоящее время в литературе используются различные модификации описанной выше биоэнергетической модели. В качестве примера можно указать работу /42/, в которой учитывается влияние рыболовной деятельности на процесс биоаккумуляции и поток токсических веществ к человеку. Интенсивная рыболовная деятельность существенно сказывается на формирование рыбных популяций, сокращая средние размеры особей (так в рассмотренном в работе при-

мере озерной форели в Великих Озерах улов на современном уровне сокращает средний вес форели вдвое). Это приводит к уменьшению средней концентрации токсикантов в рыбе. Для озерной форели нынешний уровень рыболовной деятельности сокращает среднюю концентрацию ПХБ в их теле примерно на 20%. На основе модели обсуждается поток ПХБ с выловленной рыбой к человеку. Количество отловленной рыбы как функция интенсивности рыболовной деятельности проходит через максимум, следовательно, через максимум проходит и поток токсикантов к человеку. Таким образом, модели такого рода могут быть использованы при планировании рыболовной деятельности при возможной угрозе заражения рыбы токсическими веществами.

В описанной выше модели рацион определялся из потребностей рассматриваемой особи в пище для поддержания своей жизнедеятельности. В условиях лабораторного эксперимента условия питания можно регулировать с целью исследования их влияния на процессы биоаккумуляции (см., например, /43/).

Влияние условий питания в математической модели процессов биоаккумуляции было рассмотрено в работе /44/. Авторы данной работы ввели понятие количественного фактора условий питания, зависящего от средней плотности пищи (жертв) и параметра агломерации (степени отклонения плотности пищи в отдельных точках пространств от среднего значения). Этот фактор может быть определен экспериментально, в свою очередь, через него может быть определен рацион (в данной работе считалось, что рацион прямо пропорционален весу организма, коэффициент пропорциональности зависит от фактора условий питания). Пищевая цепь состояла из двух звеньев: жертва-хищник. Кроме движения токсиканта по цепи, рассматривается его непосредственное поглощение из воды обоими звеньями и выведение из организма (параметры этих процессов определялись экспериментально). Изменение веса хищников во времени описывалось кривой логистического типа, константа скорости вывода токсиканта из организма хищников считалась степенной функцией веса организма (как и в модели /39/).

При данных предположениях получен ряд кривых, определяющих динамику временного поведения веса хищников и концентрации токсиканта в их теле, при различных значениях параметров модели

(в т.ч. и условий питания). Данная модель была использована авторами для имитации экспериментальных результатов по биоаккумуляции цезия-137 в лабораторных условиях /45/. Было получено удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных результатов при определенной калибровке модели. Важно то, что описанная модель хорошо отражает основные экспериментальные факты, полученные в ходе лабораторных исследований двухуровневой пищевой цепи (пескарь – астронотус): 1) концентрация цезия в теле хищника растет с увеличением рациона; 2) величина интервала между приемами пищи не играет существенной роли в условиях эксперимента; 3) важную роль играет изменение веса хищника, обусловленное ростом, – в эксперименте и модельной имитации отчетливо зафиксировано "разбавление" концентрации токсиканта ростом хищника. В данном случае математическое моделирование выступает эффективным средством исследования закономерностей сложного явления, подкрепляющим лабораторные исследования и позволяющим проследить действие различных факторов, влияние которых в условиях эксперимента зачастую невозможно разделить друг от друга.

Выше мы не раз отмечали одно из важных свойств процессов биоаккумуляции – существенное повышение уровня содержания токсических веществ в организмах данного вида при увеличении их веса. Такое свойство всегда наблюдается в природных условиях /30/ и находит отражение в моделях высокого уровня (см.(27)). Обсуждению этого феномена с общих физико-биологических позиций посвящена работа /46/. Автор, не обращаясь к какой-либо конкретной модели биоаккумуляции, показывает, что в основе такого поведения живых существ могут лежать три следующих принципа, достаточно простых и интуитивно понятных, чтобы быть принятых в качестве постулатов.

- 1) В равновесных условиях количество поглощенного токсиканта равно произведению константы скорости поглощения (количество поглощенного вещества в единицу времени) на среднее время нахождения токсиканта в теле организма;
- 2) Изменение размера организма непосредственно не влияет на скорость метаболизма его отдельных клеток;
- 3) Полное количество поглощаемых организмом веществ возрастает с увеличением его размеров.

Непосредственное использование данных принципов приводит к зависимости концентрации токсикантов в организме от его размеров (для данного вида). Любопытно, что в данное рассмотрение не входит понятие "возраст" особи, для качественного объяснения обсуждаемой зависимости не было необходимости введения такого параметра. По мнению автора данной работы, зависимость уровня токсических веществ от размеров особей необходимо учитывать не только в моделях биоаккумуляции, но и при практических действиях по контролю за уровнем загрязненности экосистем (например, при введении ограничений на коммерческий и спортивный отлов рыбы).

В рассмотренных выше моделях кроме разве что у Бердникова и др. /31/ фактически не учитывалось токсическое действие загрязняющих веществ на водные организмы, проявляющееся в повышении их смертности или в угнетении стадий размножения и роста. Это, по-видимому, справедливо при не слишком высоких уровнях загрязнения водных систем. В противном случае влияние токсикантов на динамику развития гидробионтов учитывать необходимо (см., например, работу /47/) по имитационному моделированию влияния промышленных сбросов на стабильные рыбные популяции), хотя сведения об этом явлении весьма малочисленны. Математическое моделирование применяется для описания простых модельных систем с довольно общих позиций (существование решений, проблема устойчивости и т.д.), хотя и для них анализ достаточно сложен /48, 49/. Широкого использования для описания реальных систем такие модели в настоящее время пока ещё не имеют.

#### 6.4. Комплексные экологические модели

Рассматриваются модели поведения ртути в пресноводных экосистемах, комплексно учитывающих как абиотические, так и биотические компоненты. Наиболее удобный и перспективный путь построения экологических моделей, на наш взгляд, заключается в соединении физико-химических моделей (определенящих концентрацию токсических веществ в абиотических компонентах экосистем) с моделями движения токсикантов по трофическим цепям (связывающими концентрацию токсиканта в различных звеньях цепи с его концен-

трецией в воде). Примером такого подхода служит экологическая модель Томанна /15/, содержащая в качестве подмоделей физико-химическую модель /17/, (см. 6.2) и модель миграции токсикантов по трофической цепи /32/ (см. 6.3). Один из способов построения таких моделей изложен также в работах /2,33/. Конструирование сложных моделей путем соединения более частных имеет несомненные достоинства, поскольку каждая из подмоделей может быть отлажена, откалибрована и проверена независимо от других.

В то же время в литературе известны модели, которые по своей структуре нельзя разбить на подмодели биотических и абиотических процессов. Одним из интересных примеров может служить модель поведения ртути на одном из участков реки Оттава /1,50/. Эта модель была создана в ходе комплексного исследования закономерностей миграции ртути в экосистеме реки Оттава, проводившегося в течение пятилетнего срока большим коллективом исследователей /51/. Для изучения проблемы методами математического моделирования наиболее пригодной, по мнению исследователей, оказалась камерная модель, причем разбиение на камеры осуществлялось не в реальном физическом пространстве, а в некотором "экологическом". В качестве таких камер (с однородными свойствами внутри каждой из них) были выбраны следующие компоненты водной системы на исследуемом трехмильном участке, различающиеся по физическим и биологическим особенностям: 1) вода (фильтрат 0,45 мкм); 2) взвешенные минеральные и органические частицы; 3) донные отложения; 4) высшие растения; 5) беспозвоночные (преимущественно, бентосные); 6) рыбы.

Переменными состояниями модели являются значения массы каждой из перечисленных выше камер и массы ртути (в форме неорганической ртути и метилртути по отдельности) в каждой из них (всего 18). По своей структуре модель является балансной с чисто феноменологическим описанием потоков вещества между камерами. Авторы принципиально не включают в рассмотрение механизмы, работающие на более детальном уровне, чем просто перенос вещества. По их мнению, такая детализация существенно усложняет модель, увеличивая количество параметров, вследствие чего затрудняется ее использование для рассмотрения общей проблемы распределения и миграции ртути. Конечно, это упрощает модель, но, с другой сто-

роны, при этом описание многих взаимодействий приобретает чисто имитационный характер, зачастую не отражая реальных механизмов взаимодействий (а то и исказяя их). При этом кинетические коэффициенты, фигурирующие в математической записи взаимодействий между камерами, носят некоторый "эффективный" смысл (например, "масса взвеси, поглощаемая единицей массы беспозвоночных в единицу времени", или "масса растений, оседающих в единицу времени на дно за счет естественной гибели"), что требует специальных усилий по их определению именно в такой форме. В данной работе это удалось осуществить благодаря тому, что моделирование являлось составной частью обширного комплексного исследования с большим объемом полевых и лабораторных работ, направленных на решение поставленной задачи. В ходе такой программы связь "натурные исследования - моделирование" была двусторонней. Математическое моделирование не просто опиралось на данные наблюдений, но, в свою очередь, способствовало выявлению тех взаимодействий, которые наиболее важны для распределения и миграции ртути и, следовательно, к исследованию которых должно быть привлечено особое внимание. В данном случае к ним были отнесены метилирование (в первую очередь) и сорбционные процессы в системе "вода - взвеси - донные отложения". В обсуждаемой работе отчетливо проявилась одна из возможных областей плодотворного использования методов математического моделирования - расстановка приоритетов в исследовании проблемы.

Ещё одна модель подобного типа создана для описания распределения ртути в экосистеме лесного ручья /52/. Рассматриваются две формы существования соединений ртути в воде - неорганическая ртуть (за основную форму принята ионная форма  $Hg^{2+}$ ) и органическая (здесь за основную форму принята монометилртуть вследствие высокой летучести диметилртути). Входными параметрами модели являются концентрации растворенной ртути в обеих формах в воде, в зависимости от их значений рассчитываются содержания ртути в основных компонентах экосистемы: донных отложениях, детрите, беспозвоночных и рыбе. В данном случае пищевая цепь специфична для лесного ручья и состоит из трех звеньев: детрит - беспозвоночные - рыбы. В качестве одной из подмоделей

использовалась модель развития деградации /53/, описывающая формирование этого органического вещества и его распределение по размерам частиц с учетом степени заселенности этих частиц микроорганизмами.

Все процессы, перераспределяющие ртуть в системе, рассматриваются кинетически. Для описания процессов сорбции ртути донными отложениями и частицами деградата используется изотерма Лэнгмюра. Адсорбированная донными отложениями и взвешенным деградатом ртуть способна переходить из одной формы в другую благодаря совместному действию процессов метилирования и деметилирования, протекающих с участием микроорганизмов. При их описании в данной модели учитывались такие факторы, как микробиальная активность и температура среды (согласно результатам работы /27/).

При моделировании процессов биоаккумуляции рассматривались оба канала поглощения ртути – непосредственно из воды и через пищевую цепь. Количество потребляемой пищи и проходящей через дыхательные органы воды рассчитывались из энергетических нужд водных организмов с учетом температурной зависимости метаболических процессов. Принималась во внимание также возможность выведения ртути из организма, причем скорость этого процесса тоже связывалась со скоростью метаболизма.

Характерной чертой описанной выше модели является чрезвычайно большое количество входящих в неё параметров. Налицо стремление авторов максимально детализовать описание всех процессов (такой подход коренным образом отличается от использованного в работе /50/). В силу этого использование предложенной модели для реальных природных систем требует большого объема полевых и лабораторных исследований; ни одна из подходящих систем (лесной ручей) в настоящее время до такой степени не изучена, поэтому вопрос о применении и проверке модели остается открытым.

В качестве иллюстрации действия своей модели авторы рассмотрели реакцию гипотетической модельной системы на изменение содержания ртути в воде. Параметры, необходимые для таких расчетов, были определены путем анализа большого количества литературных данных (многие из которых получены для систем, имеющих весьма удаленное отношение к моделируемой). Несмотря на это модель в целом качественно правильно воспроизводит ожидаемые

реакции системы на изменение степени ртутного загрязнения воды. Например, модель четко воспроизводит аккумулирующую роль донных отложений и их способность служить источником вторичного загрязнения воды.

## 6. Заключение

В настоящем обзоре мы попытались отразить современное состояние проблемы математического моделирования поведения тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. Число работ в этой области сравнительно невелико, хотя в связи с непрерывно растущим вниманием к проблемам окружающей среды следует ожидать более интенсивного дальнейшего роста числа публикаций. Приведенные в обзоре модели сильно различаются по своему уровню, причем даже самые развитые из них отражают далеко не все принципиальные моменты, определяющие судьбу токсических веществ в водной среде. В большинстве случаев реальная картина существенно упрощается, причем зачастую совершенно неоправданно. Многие модели страдают несбалансированностью в описании различных сторон явления. Все это указывает на то, что в настоящее время данная отрасль знания находится на этапе своего формирования, современный уровень её развития не в состоянии в полной мере удовлетворить запросы практики.

## Литература

1. Principles of ecotoxicology: scope report // Ed. Butler G.C. - John Wiley and sons, Chichester et al., 1978. - 380 p.
2. Йоргенсен С.Е. Управление озерными системами. - М., Агропромиздат, 1985. - 160 с.
3. Jorgensen S.E. Fundamentals of ecological modelling. - Elsevier, Amsterdam et al., 1986. - 389 p.
4. Stråskraba M., Gnauck A. Aquatische Ökosysteme. Modellierung und Simulation. - Stuttgart: Gustav Fischer Verlag, 1983. - 49 S.
5. Mathematical modelling of water quality: Streams, Lakes and Reservoirs / Ed. Orlob J.T. - John Wiley and Sons, Chichester et al., 1983. - 83 p.
6. Хандерсон-Селлерс Б. Инженерная лимнология. - Л.: Гидрометеоиздат, 1987. - 336 с.
7. Majkowski J., Ridgeway J.M., Miller D.R. Multiplicative sensitivity analysis and its role in development of simulation models // Ecological Modelling. - 1981. - Vol. 12. - P. 191 - 208.
8. Остремогильский А.Х., Петрухин В.А., Кокорин А.О. и др. Свинец, кадмий, мышьяк и ртуть в окружающей среде: Моделирование глобального круговорота // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. - Вып. 4. - Л.: Гидрометеоиздат, 1987. - С. 122 - 147.
9. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1986. - 272 с.
10. Лаврик В.И., Андреев А.Д., Биляк А.Н. и др. Математическое моделированиеabiотических процессов качественного

изменения воды в водохранилищах (Методические рекомендации). - Киев: Наукова думка, 1986. - 27 с.

II. Трофимов В.В., Манихин В.И. Имитационная модель, описывающая миграцию химических веществ в системе "вода - донные отложения" и пути ее численной реализации // Гидрохимические материалы. - 1984. - Т. 92. - С. 65 - 72.

12. Rubin J. Transport of reacting solutes in porous media: relation between mathematical nature of problem formulation and Chemical nature of reactions // Water Resources Research. - 1983. - Vol. 19, N 5. - P. 1231 - 1252.

13. Young T.C., De Pinto J.V., Geger E.S. Transport and fate of heavy metals in (nondana Lake, New York // Bull. of Envir. Contamin. and Toxicol. - 1982. - Vol. 29, N 5. - P. 554 - 561.

14. Виженокий В.А. Балансовая модель циркуляции цинка и кадмия в регионе озера Байкал // Мониторинг окружающей природной среды. - Л.: Гидрометеосиздат, 1986. - С. 27 - 40.

15. Thomann R.V. Physico-chemical and ecological modeling the fate of toxic substances in natural water systems // Ecological Modelling. - 1984. - Vol. 22. - P. 149 - 170.

16. Kriagu J.O., Wong H.K.T., Coker R.D. Particulate and dissolved trace metals in lake Ontario // Water Res. - 1981. - Vol. 15. - P. 91 - 96.

17. Thomann R.V., Di Toro D.M. Physico-chemical model of toxic substances in the Great Lakes // J. Great Lakes Res. - 1983. - Vol. 9, N 4. - P. 474 - 496.

18. Вознесенский Г.Р., Исправникова В.В., Колесков И.А. и др. Исследование русловой миграции ртути // Метеорология и гидрология. - 1983. - № 1. - С. 71 - 78.

19. Chapman B.H. Numerical simulation of the transport and speciation of nonconservative chemical reactants in rivers // Water Resources Research. - 1982. - Vol. 18, N 4. - P. 155 - 167.

20. Chapman B.H., Jansen R.C. Physico-chemical models for heavy metal transport in streams // Biogeochemistry of ancient

and modern environments. - New York: Springer Verlag, 1980. - P. 373 - 382.

21. Westall J.C., Zachary J.L., Morel F.M.M. MINEQL: A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous Systems // Mass. Inst. Techn., Technical note No. 18, 1976. - 90 p.

22. Somlyody L. Water-quality modelling: a comparison of transport-oriented and ecology-oriented approaches // Ecological Modelling. - 1982. - Vol. 17. - P. 183 - 207.

23. Somlyody L., Licsko I., Feher J., Csanyi B. A sayo Kadmiumszennyeztetsegenek modellezese // Vizugyi Kozlemenek. - 1985. - Vol. 67, N 4. - P. 535 - 554.

24. Fontaine T.D. A non-equilibrium approach to modeling metal speciation in acid, aquatic systems: theory and process equations // Ecological Modelling. - 1984. - Vol. 21. - P. 287 - 313.

25. Fontaine T.D. A non-equilibrium approach to modeling toxic metal speciation in acid, aquatic systems // Ecological Modelling. - 1984. - Vol. 22. - P. 85 - 100.

26. Fontaine T.D. Application of risk and uncertainty analysis techniques to a heavy metal speciation model // Ecological Modelling. - 1984. - Vol. 22. - P. 101 - 108.

27. Bisogni J.J., Lawrence A.W. Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic environments // J. Water Pollut. Control Fed. - 1975. - Vol. 47. - P. 135 - 152.

28.. Curtis E.H., Beauchamp J.J., Blaylock B.G. Application of various mathematical models to data from the uptake of methyl mercury in bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*) // Ecological Modelling. - 1977. - Vol. 3. - P. 273 - 284.

29. Hakanson L. The quantitative impact of pH, bioproduction and Hg-contamination on the Hg-content of fish (pike) // Environmen. Pollut. - 1980. - Vol. 1 (Ser. B). - P. 285 - 304.

30. Surma-Aho K., Puasivirta Ja., Rekolainen S., Verta M. Organic and inorganic mercury in the food chain of some lakes and reservoirs in Finland // Chemosphere. - 1986. - Vol. 15, N 3. - P. 353 - 372.

31. Бердников С.В., Домбровский Ю.А., Чакнек С.М. Математическое моделирование динамики концентраций консервативного загрязняющего вещества, накапливающегося в гидробионтах // Гидрохимические материалы. - 1983. - Т. 86. - С. 73 - 82.
32. Thomann R.V. Equilibrium model of microcontaminants in diverse aquatic food chains // Can. J. Fish. and Aquat. Sci. - 1981. - Vol. 38, N 3. - P. 280 - 296.
33. Jorgensen S.E. Modelling the distribution and effect of heavy metals in an aquatic ecosystem // Ecological Modelling. - 1979. - Vol. 6. - P. 199 - 222.
34. Jorgenson S.E. Parameter estimation in toxic substance models // Ecological Modelling. - 1984. - Vol. 22. - P. 1 - 11.
35. Hino M. Echhydrodynamics // Advances in hydroscience. - 1981. - Vol. 12. - P. 143 - 193.
36. Fagerström T., Asell B. Methylmercury accumulation in an aquatic food chain. A model and some implications for research planning // Ambio. - 1973. - Vol. 2, N 5. - P. 164 - 171.
37. Fagerström T., Asell B., Jernelöv A. Model for accumulation of mercury in northern pike, *Esox lucius* // Oikos. - 1974. - Vol. 25. - P. 14 - 20.
38. Norstrom R.J., McKinnon A.E., De Freitas A.S.W. et al. Pathway definition of pesticide and mercury uptake by fish // Environ. Qual. Saf. - 1975. - Vol. 4. - P. 811 - 816.
39. Norstrom R.J., McKinnon A.E., De Freitas A.S.W. A bioenergetics - based model for pollutant accumulation by fish. Simulation of PCB and methylmercury residue levels in Ottawa river yellow perch (*Perca flavescens*) // Journal of the Fisheries Research Board of Canada. - 1976. - Vol. 33, N 2. - P. 248 - 267.
40. Walker C.H. Kinetic models for predicting bioaccumulation of pollutants in ecosystems // Environ. Pollut. - 1987. - Vol. 44. (Ser. A), N 4. - P. 227 - 240.
41. Bertalanffy L., von. A quantitative theory of organic growth // Human Biology. - 1938. - Vol. 10. - P. 181 - 213.
42. Jensen A.L. Contaminant uptake by fish and the

potential for transfer to humans modelled over time // Ecological Modelling. - 1986. - Vol. 32. - P. 281 - 290.

43. Rodgers D.W., Watson T.A., Langan J.S., Wheaton T.J. Effects of pH and feeding regime on methylmercury accumulation within aquatic microcosmos // Environ. Pollut. - 1987. - Vol. 45 (Ser. A), N 4. - P. 261 - 274.

44. Aoyama I., Inoue Yosh., Inoue Yor. Simulation analysis of the concentration process of trace heavy metals by aquatic organisms from the viewpoint of nutrition ecology // Water Res. - 1978. - Vol. 12, N 10. - P. 837 - 842.

45. Aoyama I., Inoue Yosh., Inoue Yor. Experimental Study on the concentration process of trace element through a food chain from the viewpoint of nutrition ecology // Water Res. - 1978. - Vol. 12, N 10. - P. 831 - 836.

46. Bergner P.-E.E., 1985. On relations between bioaccumulation and weight of organisms // Ecological Modelling. - 1985. - Vol. 27. - P. 207 - 220.

47. Wallis I.G. Modelling the impact of waste on stable fish population // Water Res. - 1975. - Vol. 9. - P. 1025 - 1036.

48. Бердников С.В., Домбровский Ю.А., Ильичев В.Г., 1986. Математическая модель миграции консервативных загрязняющих веществ в системе "вода - фитопланктон" // Гидрохимические материалы. - 1986. - Т. 94. - С. 130 - 138.

49. De Luna J.T., Hallam T.G. Effects of toxicants on populations: a qualitative approach // Ecological Modelling. - 1987. - Vol. 35. - P. 249 - 273.

50. Ottawa River Project. Distribution and transport of pollutions in flowing water ecosystems. Final report of the Ottawa River Project / National Research Council. - Ottawa, Canada, 1977.

51. Ottawa River Project. Mercury in the Ottawa river // Environmental Research. - 1979. - Vol. 19. - P. 231 - 243.

52. Herrick Ch.J., Goodman E.D., Guthrie C.A. et al. A model of mercury contamination in a woodland stream // Ecological Modelling. - 1982. - Vol. 15. - P. 1 - 28.

53. Boiling R.H., Goodman R.D., Van Sickle J.A. et al.  
Toward a model of detritus processing in a woodland stream  
// Ecology. - 1975. - Vol. 56, N 1. - P. 141 - 151.

## Список сокращений

- Acta hydrochim. et hydrobiol. - Acta hydrochimica et hydrobiologica  
Agric. Biol. Chem. - Agricultural and Biological Chemistry  
Ann. Rev. Microbiol. - Annual Review of Microbiology  
Ann. Sci. natur. Zool. et biol. - Annales des Sciences Naturelles. Zoologie et Biologie Naturelles  
Appl. Microbiol. - Applied Microbiology  
Arch. Environ. Contam. Toxicol. - Archives of Environmental Contamination and Toxicology  
Arch. Hydrobiol. - Archiv für Hydrobiologie  
Biochem. J. - Biochemical Journal  
Bull. Environ. Contamin. Toxicol. - Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology  
Bull. Environ. Toxicol. - Bulletin of environmental toxicology  
Bull. Geol. Soc. of Amer. - Bulletin Geological Society of America  
Can. J. Fish. and Aquat. Sci. - Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences  
Comp. Biochem. and Physiol. - Comparative Biochemistry and Physiology  
Comp. Physiol. and Ecol. - Comparative Physiology and Ecology  
Contrib. in Marine Sci. - Contributions in Marine Science  
Croat. Chem. Acta - Croatica chemica acta  
Curr. Sci. - Current Science  
Ecol. Bull. - Ecological Bulletin  
Ecotox. and Environ. Safety - Ecotoxicology and Environmental Safety  
Environ. Geology - Environmental Geology  
Environ. Health Perspect. - Environmental Health Perspectives  
Environ. Pollut. - Environmental Pollution  
Environ. Qual. Saf. - Environmental Quality Safety

Environ. Sci. and Technol. - Environmental Science and Technology  
Estuar. and Coast. Marine Sci. - Estuarine and Coastal Marine Science  
Fish. Bull. - Fish Bulletin  
Health Phys. - Health Physics  
Indian J. Mar. Sci. - Indian Journal of Marine Science  
J. Biochem. - Journal of Biochemistry  
J. Biol. Chem. - The Journal of Biological Chemistry  
J. Environ. Qual. - Journal of Environmental Quality  
J. Environ. Sci. and Health - Journal of Environmental Science and Health  
J. Geophys. Res. - Journal of Geophysical Research  
J. Great Lakes Res. - Journal of Great Lakes Research  
J. Hyg. Chem. - Journal of Hygienic Chemistry  
J. Water Pollut. Control Federation - Journal of the Water Pollution Control Federation  
Limnol. and Oceanogr. - Limnology and Oceanography  
Mar. Biol. - Marine Biology  
Mar. Environ. Res. - Marine Environmental Research  
Mar. Pollut. Bull. - Marine Pollution Bulletin  
Philipp. J. Sci. - Philippine Journal of Science  
Sci. et tech. - Sciences et Techniques  
Sci. Total Environ. - Science of the Total Environment  
Water, Air and Soil Pollut. - Water, Air and Soil Pollution  
Water Res. - Water Research  
Water Resour. Bull. - Water Resources Bulletin  
Wat. Sci. Tech. - Water Science and Technology

Вест. с.-х. наук - Вестник сельскохозяйственных наук

Докл. АН СССР - Доклады Академии наук СССР

ЖАХ - Журнал аналитической химии

Журн. Русс. ботан. о-ва - Журнал Русского ботанического общества

Изв. АН СССР - Известия Академии наук СССР

Изв. Гос. Гидрол. ин-та - Известия Государственного Гидрологического института

Изв. СО АН СССР - Известия Сибирского отделения Академии наук  
СССР

Науч. докл. высш. школы - Научные доклады высшей школы

Тр. Биол. ин-та АН СССР - Труды Биологического института Ака-  
демии наук СССР

Тр. Биол. НИИ Томск. ун-та - Труды Биологического научно-иссле-  
довательского института Томского университета

Тр. ИГЕМ - Труды Института геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии Академии наук СССР

Тр. Ин-та эксперим. метеорологии - Труды Института эксперимен-  
тальной метеорологии

Тр. Томск. ун-та - Труды Томского университета

Уч. зап. Томск. гос. ун-та-Ученые записки Томского государст-  
венного университета

## Сведения об авторах

Даниленко Андрей Анатольевич, ведущий инженер Центра наблюдений за загрязнением природной среды (ЦНЗПС) Зап.Сибгидромета, Новосибирск.

Двуреченская Серафима Яковлевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института водных и экологических проблем (ИВЭП) СО АН СССР, Новосибирск.

Коломейчук Вера Сергеевна, инженер ЦНЗПС ЗапСибгидромета, Новосибирск.

Кочарян Андрей Гургенович, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института водных проблем (ИВП) АН СССР, Москва.

Лавринович Ольга Васильевна, инженер-гидролог Гидрометцентра ЗапСибгидромета, Новосибирск.

Ломоносов Игорь Сергеевич, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии им. А.П.Виноградова СО АН СССР, Иркутск.

Мальгин Михаил Александрович, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Института почвоведения и агрохимии СО АН СССР, Новосибирск.

Морковкина Ирина Константиновна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник ИВП АН СССР, Москва.

Росляков Николай Александрович, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией Института геологии и геофизики СО АН СССР, Новосибирск.

Зафонова Татьяна Андреевна, кандидат биологических наук, и.о. заведующего лабораторией Центрального Сибирского ботанического сада СО АН СССР, Новосибирск.

Сафонова Ксения Ивановна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИВП АН СССР, Москва.

Селегей Валентин Васильевич, начальник ЦНЗПС ЗапСибгидромета, Новосибирск.

Смирнов Валентин Александрович, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник ИВЭП СО АН СССР, Новосибирск.

Сухенко Сергей Александрович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИВЭП СО АН СССР, Новосибирск.

Шепотько Александр Октябрьевич, старший инженер Института геохимии им. А.П.Виноградова СО АН СССР, Иркутск.

Щербакова Евгения Юрьевна, инженер ИВЭП СО АН СССР, Барнаул.

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Предисловие .....	3
<b>Глава I. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЙ, ГИДРОЛОГИЧЕСКИЙ И ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИЙ ФОН БАССЕЙНА РЕКИ КАТУНЬ И ВЕРХНЕЙ ОБИ.....</b>	<b>6</b>
I.1. Ртуть и другие тяжелые металлы в главных типах пород бассейна реки Катунь. Н.А.Росляков .....	6
Литература .....	15
I.2. Краткая характеристика твердого стока рек бассейна Верхней Оби. О.В.Лавринович, В.В.Селегей ..	16
Литература .....	28
I.3. Химический состав и загрязнение поверхностных вод Верхней Оби, рек Катунь, Бия, Чулыман и Телецкого озера. А.А.Даниленко, В.С.Моломейчук, В.В.Селегей .....	30
Литература .....	42
I.4. Тяжелые металлы в почвах и водах бассейна реки Катунь. М.А.Мальгин .....	43
Литература .....	54
I.5. Водоросли и высшие водные растения горных водоемов юга Западной Сибири. Т.А.Сафонова .....	56
Литература .....	64
<b>Глава 2. РТУТЬ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ И ОЦЕНКА ЕЕ ВОЗМОЖНОГО ПОВЕДЕНИЯ В ВОДЕ КАТУНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА</b>	<b>67</b>
И.С.Ломоносов, А.Ю.Шепелько .....	67
Литература.....	84
<b>Глава 3. ПОВЕДЕНИЕ РТУТИ В ВОДОХРАНИЛИЩАХ И ОЗЕРАХ</b>	<b>88</b>
А.Г.Кочарян, И.К.Морковкина, К.И.Сефронова .....	88
Литература.....	118
<b>Глава 4. РТУТНАЯ ПРОБЛЕМЫ В ВОДОХРАНИЛИЩАХ. С.А.Суженко..</b>	<b>128</b>
Литература .....	138

Глава 5. ПРОБЛЕМА МЕТИЛИРОВАНИЯ РГУТИ В ДОННЫХ ОСАДКАХ И ТОЛЩЕ ВОДЫ. В.А.Смирнов, С.Я.Двуреченская, Е.Ю.Иферева .....	141
Литература.....	153
Глава 6. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРЕСНОВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ. С.А.Су- хенко .....	156
Литература .....	190
Список сокращений .....	196
Сведения об авторах .....	199

# ПОВЕДЕНИЕ РТУТИ И ДРУГИХ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭКОСИСТЕМАХ

Аналитический обзор.

Часть 3. Закономерности миграции и  
региональные особенности

---

Подписано в печать 30.05.89. № 15273.

Формат 60x84/16. Бумага писчая Ротапринт.  
Усл. печ. л. II,9. Уч.-изд. л. II,6. Тираж 500 экз.

Заказ № III-0 Цена 3р. 90 коп

---

Отпечатано в типографии ГИИТБ СО АН СССР.

Новосибирск, пр. К. Маркса, 2.