

На правах рукописи

ПАПИНА ТАТЬЯНА САВЕЛЬЕВНА

**ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ
ЭКОСИСТЕМАХ БАССЕЙНА р. ОБЬ**

03.00.16 – экология

02.00.02 – аналитическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 2004

Работа выполнена в Институте водных и экологических проблем
Сибирского отделения РАН

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор,
академик РЭА

Зволинский
Валентин Петрович

Доктор химических наук, профессор

Дедков Юрий Маркович

Доктор геолого-минералогических наук,
академик РАЕН

Озерова
Нина Александровна

Ведущая организация:

Научно-исследовательский физико-
химический институт им. Л.Я. Карпова

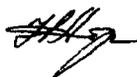
Защита состоится " 23 " сентября 2004 г. в 16-00 часов на
заседании диссертационного совета Д 212.203.17 на экологическом
факультете Российского университета дружбы народов по адресу:
113093, г. Москва, Подольское шоссе д. 8/5

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Российского университета дружбы народов по адресу:
117923, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан " 9 " августа 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета.

Доктор биологических наук, профессор



Н.А. Черных

2006-4

2184719

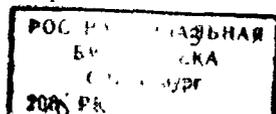
16631

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Тяжелые металлы (ТМ) оказывают одно из наиболее значимых отрицательных влияний как на качество природных вод, так и на водные экосистемы в целом: они относятся к классу консервативных загрязняющих веществ, которые не разлагаются в природных водах, а только изменяют формы своего существования, при этом некоторые из них, например Cd, Pb, Hg, способны аккумулироваться организмами гидробионтов и биомагнифицироваться по трофическим цепям. При поступлении ТМ в реку в зависимости от гидрологических и гидрохимических условий происходит их распределение в системе: вода – взвешенное вещество (ВВ) – гидробионты – донные отложения (ДО). Знание особенностей пространственно-временного распределения металлов по компонентам водных экосистем имеет важное значение для оценки качества природных вод, выявления источников загрязнения и оценки уровня их воздействия на водные экосистемы, позволяет рационально организовать систему экологического мониторинга за состоянием водного объекта.

При проведении экологического мониторинга рек процедура раздельного отбора представительных проб воды и взвешенного вещества имеет первостепенное значение. Стратификация взвешенных веществ, существующая вследствие седиментации и разности скоростей течения в различных сегментах створа реки, а также слабый поперечный транспорт веществ приводят к тому, что концентрация взвешенных форм ТМ внутри одного и того же створа может изменяться в десятки раз. Поэтому обоснование и разработка методик отбора представительной пробы воды и взвешенного вещества, а также интегрированной оценки стока ТМ имеют важное значение для получения достоверных данных об уровне загрязненности рек тяжелыми металлами.

В последовательной цепи распределения тяжелых металлов по компонентам водных экосистем донные отложения выступают конечным звеном, своеобразным депо, содержат информацию о загрязненности и геохимических особенностях водосборного бассейна. Это позволяет использовать ДО для оценки интенсивности, масштаба и состава загрязнения водной системы в целом. Оценка уровня загрязненности рек по донным отложениям особо важное значение приобретает для труднодоступных участков реки, где организация створов постоянного гидрохимического наблюдения невозможна.



Цель работы - выявление особенностей пространственно-временного распределения тяжелых металлов по компонентам водных экосистем бассейна р. Обь для обоснования и разработки методики количественной оценки транспорта ТМ в водном потоке крупных рек и метода оценки уровня загрязненности рек по донным отложениям. Для этого были поставлены следующие задачи:

- Изучить особенности пространственно-временного распределения тяжелых металлов по компонентам речных экосистем р. Обь
- Разработать методику интегрированной оценки стока растворенных и взвешенных форм ТМ и количественно оценить объем поступления тяжелых металлов в реку Обь с участка водосборной площади за период весеннего снеготаяния
- Выявить приоритетные гидрохимические факторы, влияющие на обменные процессы ТМ в системе вода – донные отложения
- Оценить биодоступность ТМ в водных объектах в зависимости от минерализации воды
- Разработать метод оценки уровня загрязненности речных экосистем по донным отложениям
- На основе разработанного метода оценить наиболее загрязненные участки реки Обь и сравнить уровень ее загрязнения с другими реками мира

Научная новизна работы. Впервые проведено комплексное исследование закономерностей распределения ТМ по компонентам водных экосистем бассейна р. Обь. На основе установленных закономерностей была обоснована и разработана методика интегрированной оценки стока растворенных и взвешенных форм ТМ, которая учитывает вклад различных фаз гидрологического режима и неоднородность распределения ТМ по створу реки. Обосновано, что для отбора репрезентативной пробы в створе реки необходимо отбирать средневзвешенную (интегрированную) пробу, которая пропорционально учитывает вклад каждого участка в общий сток металла в створе.

Впервые установлено, что в анаэробных условиях накопление ТМ и органических веществ в составе донных отложений – это два параллельно протекающих независимых процесса, а накопление ТМ в донных отложениях при аэробных условиях контролируется содержанием оксидных форм железа. Показано, что при сравнении нормированных по концентрации железа величин содержания ТМ в донных отложениях при аэробных условиях устраняются влияния на

накопление ТМ, связанные с особенностями гранулометрического и физико-химического состава ДО. На основе результатов работы предложен метод, позволяющий решить “обратную задачу”: по уровню загрязнения тяжелыми металлами донных отложений оценивать уровень загрязненности реки и водосборного бассейна в целом.

Практическая значимость работы состоит в том, что результаты исследований легли в основу официальных заключений по оценке экологических последствий реализации проектов строительства Катунской ГЭС (р. Катунь, бассейн Верхней Оби) и Крапивинского гидроузла (р. Томь, бассейн Средней Оби). Разработанные методики по оценке стока ТМ в створе реки и по оценке уровня загрязненности тяжелыми металлами речных экосистем опробованы на постах наблюдения р. Обь в районе г. Барнаула и рекомендованы Алтайским филиалом ФГУ “Центр лабораторного анализа и мониторинга окружающей среды МПР России по Сибирскому федеральному округу” к использованию государственными службами гидрохимического мониторинга.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на рабочих совещаниях по экспертизе проекта строительства Катунской ГЭС (Барнаул, 1989; Новосибирск, 1990) и Крапивинского гидроузла (Кемерово, 1991; Новокузнецк, 1992), на Всесоюзном симпозиуме “Ртуть в реках и водоемах” (Новосибирск, 1990), на 4-м международном симпозиуме “River Sedimentation” (Китай, 1990), на семинаре “Методы анализа объектов окружающей среды” в рамках Международной Выставки-ярмарки “Отходы, экология, сырье” (Новосибирск, 1991), на Всероссийской научно-практической конференции “Состояние, освоение и проблемы экологии ландшафтов Алтая” (Горно-Алтайск, 1992), на Международном симпозиуме NATO ARW “Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances” (Новосибирск, 1995), на международном симпозиуме “Гидрологические и экологические процессы в водоемах и их водосборных бассейнах” (Новосибирск, 1995), на 3-й Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды (Краснодар, 1998), на международном российско-немецко-украинском симпозиуме по аналитической химии ARGUS (Одесса, 1999; Байкальск, 2001; Гамбург, 2003), на 25 ежегодной международной конференции “Heavy Metals in the Environment” (США, университет Мичиган, 2000), на 6-й международной конференции “Mercury as a Global Pollutant” (Япония, г. Минамата, 2001), на международном симпозиуме NATO ARW “Risk Assessment as a Tool for Water Resources Decision-Making in Central Asia” (Алматы, 2002), на 5-й Всероссийской

конференции по анализу объектов окружающей среды (Санкт-Петербург, 2003).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 38 статей и одна монография.

Фактический материал и личный вклад автора. В основу работы положены данные полевых исследований, полученные в период с 1987 по 2000 годы. Всего было выполнено более 10000 элементо-определений и проанализировано более 2000 проб воды, ВВ, ДО и гидробионтов. Личный вклад автора состоял в постановке задач исследования, координации проведения работ и активном участии на всех этапах исследования, обработке полученных данных и обсуждении результатов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Содержание Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn в воде, взвешенном веществе и донных отложениях бассейна Верхней, Средней и Нижней Оби в целом находится на фоновом уровне (исключение составляют небольшие участки рек после крупных городов), а загрязнение ртутью всех составляющих водных экосистем Верховья Оби строго локализовано в пределах ареала Акташского и Чаган-Узунского ртутных месторождений.
2. Оценка экологической нагрузки тяжелых металлов на крупную реку должна проводиться с использованием интегрированной методики определения их стока, которая учитывает пространственную и сезонную неоднородность распределения металлов в водном потоке реки.
3. Накопление ТМ в донных отложениях при аэробных условиях контролируется содержанием железа, оксидные формы которого, являясь хорошим природным сорбентом, тонким пористым слоем могут покрывать другие частицы донного осадка.
4. Механизм поступления и накопления ТМ в донных отложениях при анаэробных условиях, включающий высвобождение ТМ в поровую воду донных отложений при восстановлении гидроокиси Fe^{3+} до растворимой гидроокиси Fe^{2+} и последующее образование плохо растворимых сульфидов металлов.
5. Метод оценки уровня загрязненности речных экосистем по донным отложениям, основанный на сравнении нормированных по содержанию железа значений концентрации тяжелых металлов, входящих в состав ДО.

Объекты исследования. Основными объектами исследования являлись реки: Катунь и ее притоки (Ярлы-Амры, Чибитка, Чуя, Урсул, Купчегень, Эдиган, Чемалка), Обь от г. Барнаула до п. Карым-Кары (100 км ниже г. Ханты-Мансийска) и ее притоки (Барнаулка, Томь, Чулым, Иртыш), реки бессточной Кулундинской зоны (Кучук и Кулунда).

Методы исследования. Отбор проб воды и взвешенного вещества на створах Оби, Катуни и их крупных притоков проводили стеклянным батометром с трех или пяти вертикалей, расположенных на характерных скоростных участках поперечного сечения реки, по трем горизонтам (0,2 h, 0,6 h, 0,8 h, где h-глубина реки). Для малых рек, где водный поток достаточно гомогенизирован, ограничивались отбором составной пробы. Одновременно с отбором проб по стандартным методикам проводили измерение гидрометрических характеристик потока для последующего расчета расходов воды, ВВ и средневзвешенной концентрации металла в створе. Для разделения пробы на раствор и ВВ ее фильтровали на месте отбора на специальной установке через мембранный ядерный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Фильтрат консервировали азотной кислотой, а фильтры со взвешенным веществом аккуратно сворачивали и помещали в двойные чистые полиэтиленовые мешочки. До анализа пробы хранили охлажденными.

Отбор проб донных отложений осуществляли в местах, приуроченных к вертикалям отбора проб воды, дночерпателем Петерсена (отбирали верхний 5-10 см слой). В пробах на месте отбора проводили определение рН и Eh поровой воды. Донные отложения помещали в двойные чистые полиэтиленовые пакеты и до анализа хранили замороженными. Перед анализом на ртуть пробы размораживали, отжимали воду между листами чистой фильтровальной бумаги (или с помощью центрифуги) и тщательно перемешивали, для анализа брали 3-5 навесок влажного образца, параллельно определяли влажность пробы и пересчитывали результаты анализа на воздушно-сухую навеску. При определении других металлов пробы высушивали до воздушно-сухого состояния, для разъединения слипшихся частиц высушенную пробу растирали в агатовой ступке, а затем с помощью капроновых сит расситовывали на две фракции 1-0,25 мм и <0,25 мм. Для достоверности определения из каждой фракции на анализ отбирали 3-5 параллельных навесок.

Отбор проб гидробионтов проводился специалистами гидробиологами и ихтиологами. Станции отбора располагались в районах близких к основным створам наблюдения. В состав одной пробы входило не менее 5 особей водных беспозвоночных или единиц

водной растительности. До анализа все пробы хранились в герметичных контейнерах в замороженном или охлажденном состоянии. Перед анализом пробы водных растений тщательно промывали бидистиллированной водой, вырезали 5-7 см участок центральной части стебля с листьями, высушивали до воздушно-сухого состояния, а затем растирали в агатовой ступке. При определении ртути перед растиранием пробы отжимали между листами фильтровальной бумаги и отдельно определяли влажность пробы для пересчета на воздушно-сухую навеску. Пробы водных беспозвоночных после промывания водой отжимали между листами фильтровальной бумаги, перед анализом их целиком гомогенизировали, а результаты анализа рассчитывали на живую массу. В пробах рыб отдельно анализировали мышечную ткань, содержимое желудка и печень, результаты анализа также рассчитывали на живую массу.

Ртуть в пробах определяли методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе отечественного производства "Юлия-2". Для раздельного определения неорганической и органической форм ртути в донных отложениях и гидробионтах использовали модифицированную нами методику, предложенную [Surma-Aho et al., 1986]. В зависимости от уровня концентраций Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb и Zn определяли с использованием электротермического или пламенного варианта атомизации методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AAS-30 (Карл Цейс Йена, Германия). Используя методику кислотного разложения, в пробах ВВ и ДО определяли только подвижные формы металлов (т.е. сорбированные на минеральной составляющей материала или входящие в состав органической и легкоокисляемой фракций пробы). Контроль правильности определения металлов осуществляли с помощью различных вариантов метода добавок, проведения серии международных и внутри российских межлабораторных сравнительных испытаний (intercalibration), использования стандартных образцов известного состава. Определение основных гидрохимических показателей, минерального состава и органической составляющей ВВ и ДО проводили стандартными ГОСТированными методами.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 257 стр. машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, приложения, основных выводов и списка литературы, включающего 444 наименования, содержит 47 рисунков и 59 таблиц.

Считаю своим долгом поблагодарить к.г.н. Галахова В.П., к.б.н. Зарубину Е.Ю., к.б.н. Новоселова В.А., к.г.н. Позднякова Ш.Р., д.г.н. Савкина В.М., к.х.н. Темерева С.В., к.б.н. Яныгину Л.В. и всю команду теплохода “Наука-2” за помощь в проведении экспедиционных работ и получении натурных данных. Особую благодарность выражаю к.г.н. Янину Е.П. за ценные замечания, высказанные в ходе оформления работы, а также к.х.н. Третьяковой Е.И., к.х.н. Эйрих С.С., к.т.н. Эйрих А.Н., Морозовой В.Н. и Серых Т.Г. за помощь в выполнении химико-аналитических работ и помощь в оформлении работы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и дана общая характеристика работы. Подчеркивается, что на основе результатов исследования распределения ТМ по компонентам водных экосистем бассейна р. Обь предложен универсальный способ оценки уровня загрязненности речных экосистем по донным отложениям. С этой целью были изучены закономерности и выявлены приоритетные факторы, определяющие пространственно-временное распределение ТМ в системе вода – взвешенное вещество - донные отложения для водных экосистем бассейна р. Обь. Проанализирован существующий уровень организации эколого-аналитического контроля крупных рек и выявлены его проблемы и недостатки. Разработана методика отбора представительной пробы воды и взвешенного вещества для расчета интегрированной оценки их стока. С помощью разработанных методик оценен уровень существующей нагрузки ТМ на различные участки течения р. Обь, а также проведен сравнительный анализ уровня загрязненности различных рек между собой.

В первой главе работы “Тяжелые металлы в различных компонентах водной среды: существующие понятия, определения, классификации” дан критический обзор понятий, определений и классификаций, вызывающих порой разночтения при сопоставлении экспериментальных данных по оценке уровня загрязненности речных экосистем тяжелыми металлами. В обзоре рассмотрены классификации вод и их деление в зависимости от происхождения, минерализации и химического состава. Приведены современные определения основных абиотических составляющих водных экосистем - воды, взвешенного вещества, донных отложений. Рассмотрены источники поступления тяжелых металлов в водные экосистемы. Дан анализ существующих классификаций металлов по удельному весу (тяжелые и легкие металлы), по степени их участия в

биохимических процесса жизнедеятельности живых организмов, по степени их токсичности и биодоступности для водных экосистем, в зависимости от размера составляющих водных экосистем, с которыми они связаны. Подробно рассмотрены формы нахождения металлов и их соотношения в водных объектах.

Во второй главе “Факторы, влияющие на уровень содержания и распределение тяжелых металлов в системе вода - взвешенное вещество - донные отложения” систематизированы литературные данные и приведены собственные исследования по изучению гидрохимических факторов, влияющих на распределение, аккумуляцию и формы нахождения тяжелых металлов в абиотических компонентах речных экосистем.

К основным факторам, определяющим количественные и качественные характеристики металла на его пути от источника поступления до образования в водном потоке реки устойчивых сосуществующих растворенных форм, можно отнести:

- Тип источника поступления.
- Гидрологический режим реки.
- Физико-химические условия воды.
- Физико-химический состав ВВ и ДО.

Тип источника поступления (точечный или диффузный) кроме количественного и качественного состава определяет также вариабельность поступления загрязняющих веществ в реку во времени. При оценке вклада различных источников в общий объем стока металлов в реку многими авторами показано, что в настоящее время на урбанизированных участках водосборного бассейна большинства рек нагрузка тяжелых металлов от диффузных источников загрязнения сравнима или превышает таковую от точечных источников загрязнения.

Химический состав воды определяет спектр сосуществующих растворенных форм металлов за счет возможности прохождения в водном потоке процессов гидролиза, гидролитической полимеризации, а также комплексообразования с неорганическими и органическими веществами природных вод. Эти процессы, в свою очередь, контролируются значениями рН и Eh водной среды, а также степенью минерализации воды. Многие из попадающих в реку соединений металлов, гидролизуясь, могут образовывать нерастворимые гидрооксиды в интервалах рН, типичных для природных вод. Зная значения рН, при котором происходит осаждение того или иного металла из водных растворов в виде гидрооксида, можно прогнозировать тенденцию его поведения при попадании в речную экосистему.

Так, данные табл. 1 показывают, что такие часто присутствующие в составе природных вод металлы, как железо (III) и алюминий в отсутствие комплексообразователей могут находиться в речной воде в виде нерастворимых гидрооксосоединений даже при существенном подкислении реки кислыми сточными водами. Отсюда следует, что в отсутствие комплексообразователей содержание растворенных форм железа и алюминия (равно как и соотношения взвешенных и растворенных форм этих металлов) в речных экосистемах будет определяться произведением растворимости (ПР) их гидрооксидов. Для других экологически значимых металлов, например, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn соотношение растворенных и взвешенных форм зависит от реально существующих в реке кислотно-щелочных условий. Уже незначительное изменение pH в интервале 6,5-8,5 может привести к переходу этих металлов в раствор или наоборот их сорбции в виде нерастворимых гидрооксидов на поверхности ВВ.

Таблица 1

Значения pH осаждения некоторых гидрооксидов металлов

Значение pH	Ион металла
11	Mg(II)
9	Ag(I), Mn(II), La, Hg(II)
8	Ce(III), Co(II), Ni(II), Cd, Pr, Nd, Y
7	Sm, Fe(II), Pb
6	Zn, Be, Cu, Cr(III)
5	Al
4	U(VI), Th
3	Sn(II), Zr, Fe(III)

Процессы комплексообразования выступают в качестве процессов, конкурирующих гидролизу и осаждению металла в составе взвесей. В незагрязненных слабоминерализованных речных водах наиболее часто встречающимися растворенными формами тяжелых металлов являются: Me^{n+}_{aq} ; MeL (где лигандом L является растворенные органические вещества (РОВ)); гидроксокомплексы типа $Me(OH)^{n-1}$, $Me(OH)_2^{n-2}$, $Me(OH)_3^{n-3}$; карбонаты $MeCO_3^{n-2}$ и гидрокарбонаты $Me(HCO_3)^{n-1}$.

Повышение минерализации вод приводит к увеличению содержания растворенных форм металлов, что обусловлено образованием прочных комплексных соединений с минеральной составляющей вод. Так, при изучении влияния величины минерализации на содержание и распределение Cd, Cu, Pb, Zn по абиотическим компонентам водных

экосистем бассейна р. Обь (рис. 1) нами было установлено, что при увеличении минерализации, вследствие образования прочных хлоридных комплексов, удерживающих ТМ в водной толще, содержание растворенных форм ТМ повышается, а взвешенных – снижается

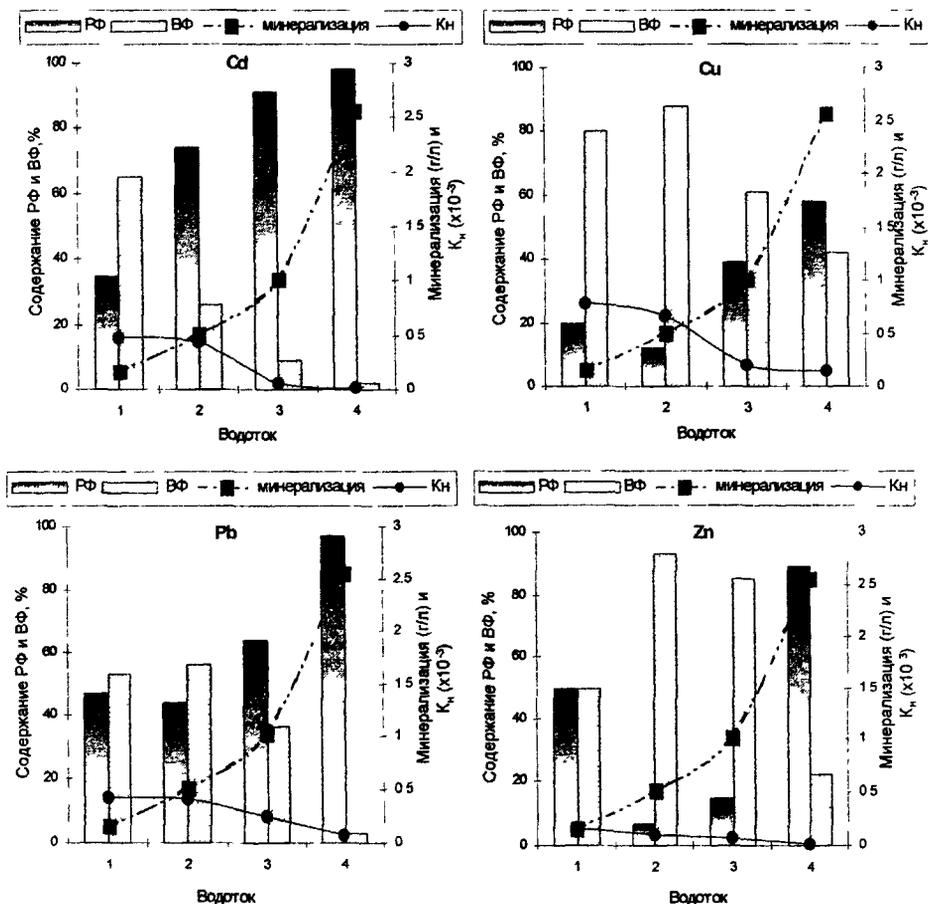


Рис. 1. Изменение растворенных (РФ), взвешенных (ВФ) форм ТМ в воде и коэффициентов накопления (К_н) ТМ в ДО в зависимости от минерализации:

- 1 – р. Обь; 2 – р. Барнаулка (воды средней минерализации);
- 3 – р. Кучук; 4 – р. Кулунда (воды повышенной минерализации)

Результатом доминирования растворенных форм металлов над взвешенными является их замедленное поступление и слабое депонирование в составе ДО, что подтверждается обратно пропорциональной зависимостью значений коэффициента накопления ($K_n = C_{ДО}/C_{вода}$, где $C_{ДО}$ и $C_{вода}$ – концентрации ТМ (мкг/г) в донных отложениях и воде) от минерализации воды (рис. 1).

К факторам, усиливающим поступление ТМ из ДО в придонный слой воды, относятся: уменьшение рН системы, изменение окислительно-восстановительных условий, увеличение концентрации органических и неорганических комплексообразователей, а также микробиологические процессы трансформации соединений ТМ (например, биохимические процессы метилирования). Среди ингибирующих ("барьерных") факторов необходимо отметить физические процессы адсорбции ТМ на частицах ВВ (или ДО), осаждение ВВ и фильтрацию. Химические ингибирующие барьеры включают образование плохо растворимых комплексных соединений и осаждение ТМ в составе взвешенных веществ, а биологические барьеры обычно связаны с мембранными процессами, ограничивающими процесс метаболизма металлов в живых организмах.

Из всех перечисленных выше факторов в ДО природных вод наиболее типичными движущими силами интенсификации обмена ТМ в системе «ДО - поровый раствор» является градиент изменения окислительно-восстановительных условий и значения рН. Примеры масштаба влияния окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условий на подвижность металлов в донных осадках природных вод приведены в таблице 2.

Наиболее активным, непосредственно участвующим в обменных процессах с поровыми и придонными водами, является верхний (0-10 см) слой донных отложений. В зависимости от гидрологического сезона в нем могут преобладать либо окислительные, либо восстановительные условия. Смена окислительно-восстановительных условий влечет за собой либо образование в поверхностном слое ДО сероводорода за счет сульфатредукции, либо его окисление до сульфата. Таким образом, следствием сульфат-сульфидного равновесия являются сезонные изменения содержания ТМ в поверхностном слое ДО - накопление в виде нерастворимых сульфидов при анаэробных условиях и высвобождение в поровую воду при смене анаэробных условий на аэробные. Отличительной особенностью речных ДО является преобладание в течение года в их поверхностном слое за счет интенсивного перемешивания водного потока окислительных условий,

хотя в весенний подледный период, а также в период летне-осенней межени (за счет снижения скорости течения и прогрева воды) в речных заводях в поверхностном слое донных отложений могут также формироваться и восстановительные условия.

Таблица 2

Зависимость подвижности металлов от изменения кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий донных отложений

Подвижность	Редокс (redox) условия		pH условия	
	Восстановительные	Окислительные	Нейтрально-щелочные	Кислые
Очень низкая	Al, Cr, Mo, V, U, Se, Hg, Cu, Cd, Pb	Al, Cr, Fe, Mn	Al, Cr, Hg, Cu	
Низкая	Ni, Zn, Co, Fe,	Pb	Pb, Fe, Zn, Cd	Fe(III)
Средняя	Mn	Co, Ni, Hg, Cu	Mn	Al, Pb, Cu, Cr, V
Высокая	Ca, Mg, Sr, Na	Ca, Na, Mg, Sr, Mo, V, U, Se	Ca, Na, Mg,	Ca, Na, Mg, Co, Mn, Cr, Zn, Cd, Hg
Очень высокая			Mo, V, U, Se	

Сульфат-сульфидное равновесие и биодоступность металлов.

Биодоступность ТМ в водотоке напрямую связана с их подвижностью и контролируется процессами, происходящими в системах «донные отложения - поровый раствор» или «взвешенное вещество - водный раствор». Для изучения биодоступности ТМ в водах повышенной минерализации (Кулундинская зона) нами был выбран типичный представитель водной растительности этой зоны - тростник обыкновенный (*Phragmites australis*) В водах средней минерализации (р. Обь и р. Барнаулка у г. Баранула) - несколько видов растений, также как и тростник обыкновенный, относящихся к типу полупогруженных укореняющихся растений: рдест (*Potamogeton pectinatus* L.), сусак зонтичный (*Butomus umbellatus* L.) и ежеголовник прямой (*Sparganium erectum* L.).

Процесс накопления ТМ водной растительностью можно описать уравнением: $C_{\text{раст}} = C_{\text{раст}}^w + C_{\text{раст}}^s$, где $C_{\text{раст}}^w$ - доля ТМ, поступающих из

воды (w – water), $C_{\text{раст}}^s$ – доля ТМ, поступающих из ДО (s – sediment). При этом содержание ТМ в водной растительности будет зависеть как от концентрации металлов в этих средах, так и от их биодоступности. Для оценки вклада основных источников поступления ТМ в водные растения (вода и ДО) мы сравнили коэффициенты биологического накопления K_w и K_s . K_w – коэффициент биологического накопления, показывающий во сколько раз концентрация ТМ в растениях превышает их концентрацию в воде и отражает потенциальную возможность и степень поглощения ТМ водными растениями из водной толщи, K_s – коэффициент биологического накопления, показывающий потенциальную возможность и степень поглощения ТМ водными растениями из ДО.

Сравнительный анализ средних значений концентраций и коэффициентов накопления ТМ в водных растениях рек Барнаулка и Кулунда (табл. 3) выявил разную степень их накопления, и, следовательно, биодоступности.

Таблица 3

Средние значения концентраций ТМ и их коэффициентов накопления водными растениями рек Барнаулка и Кулунда

Водный объект	Cu			Pb			Cd			Zn		
	$C_{\text{раст}}$	K_w	K_s									
р. Кулунда n=6	2,1 ± 0,8	39	1,1	0,19 ± 0,06	1,3	0,85	0,18 ± 0,05	2,0	0,69	2,0 ± 0,7	5,7	0,72
р. Барнаулка n=16	11 ± 4	37000	3,6	0,54 ± 0,12	1100	5,8	0,26 ± 0,07	1300	4,6	167 ± 50	87000	1,9

Так, при низком содержании ТМ в воде и ДО, в водной растительности р. Барнаулка концентрации Cu была в 5,1, Pb в 2,8, Cd в 1,4, а Zn в 84 раза выше, чем в растениях Кулундинской зоны, где наблюдались повышенные концентрации ТМ как в воде, так и в ДО. При этом, величины коэффициентов накопления (K_w и K_s) для водных растений р. Барнаулка превышали таковые для водных растений водоемов Кулундинской зоны соответственно в 944 и 3 раза для Cu; в 846 и 7 раз для Pb; в 650 и 7 раз для Cd; в 15263 и 2,6 раза для Zn. Полученные результаты позволили сделать вывод, что на степень биодоступности ТМ для водных растений, прикрепленных к грунту, существенное влияние оказывает минерализация - в водах невысокой минерализации биодоступность ТМ существенно выше, чем в сильноминерализованных водах.

Знание особенностей внутригодового изменения биодоступности

ТМ, входящих в состав ДО, имеет важное практическое значение при выборе оптимального времени для получения экологически чистой продукции при заготовке речных и морских бентосных организмов, используемых в пищу. Выбор сезона отбора приобретает особое значение для гидробионтов, имеющих короткий период выведения токсичных металлов из организма, например, для мидий и ракообразных. Так, нами было установлено, что концентрации общей (Hg_t) и монометил (ММНг) ртути в теле мидий и креветок, отобранных в эстуарии реки Шельд (Бельгия), существенно изменяется в различные периоды года (Табл. 4). Содержание общей ртути в мидиях в сентябре снижается почти в 5 раз (а наиболее токсичной монометилртути - почти в 2 раза) по сравнению с апрелем того же года. Аналогичное снижение содержания общей ртути более чем в 3 раза наблюдается и для креветок. Следовательно, оптимальным временем для заготовки мидий и креветок в странах с умеренным климатом является август-сентябрь месяцы, когда, вследствие протекания процессов сульфатредукции и образования трудно растворимых сульфидов, биодоступность токсичных металлов в донных отложениях снижается до минимально возможной.

Таблица 4

Средние концентрации Hg_t и ММНг в мидиях и креветках, отобранных в эстуарии р. Шельд весной и осенью 1996 г.

Дата отбора	Мидии (<i>Mytilus edulis</i>)		Креветки (<i>Crangon crangon</i>)	
	* Hg_t , нг/г	**ММНг, нг/г	Hg_t , нг/г	ММНг, нг/г
4/96	115 ± 19	12 ± 2	68 ± 10	-
9/96	29 ± 6	7,3 ± 1,1	20 ± 4	-

Примечание: * Hg_t – общая ртуть; **ММНг – монометилртуть

В третьей главе “Организация эколого-аналитического контроля рек” представлены результаты наших исследований по отбору репрезентативной пробы воды и ВВ для целей эколого-аналитического контроля и оценки транспорта тяжелых металлов в стратифицированном потоке крупных рек. В главе также сделан анализ существующих проблем организации и проведения экологического мониторинга рек и даны рекомендации по их устранению.

Общая схема эколого-аналитического контроля водного объекта включает следующие последовательные стадии: отбор пробы, ее консервацию и хранение, пробоподготовку к анализу, инструментальный анализ и интерпретацию результатов. Стадия отбора пробы является первой в цепи последовательных шагов выполнения данной схемы и ее нужно рассматривать как стадию, в значительной степени определяющую правильность всего последующего анализа, т.к. если она выполнена неправильно, то выполнение других стадий просто не имеет смысла. На наш взгляд, при эколого-аналитическом контроле водных объектов недостаточно должное внимание уделяется вопросам отбора репрезентативной (представительной) пробы и интерпретации полученных результатов, особенно в отечественной системе экологического мониторинга.

Особенностью гидрологического режима сибирских рек (и, в частности, Оби) является существование продолжительного (5,5-7 месяцев) зимнего ледового периода и ярко выраженного весеннего паводка, за время которого рекой транспортируется до 65 % годового жидкого до 85 % годового твердого стоков. Поэтому для эколого-аналитического контроля сибирских рек период весеннего паводка имеет особо важное значение. На рис. 2 представлено распределение взвешенных форм свинца и цинка в замыкающем створе р. Обь, ниже г. Барнаула в период первой фазы весеннего половодья. Как видно из рисунка, концентрации взвешенных форм металлов в различных сегментах створа могут различаться до 10 раз для свинца и до 30 раз для цинка. В связи с этим, возникает трудность при оценке средней концентрации металла по створу. Аналогичная неоднородность распределения была установлена также для Cd, значительно меньшие неоднородности - для взвешенных форм других определяемых металлов (Co, Cu, Fe, Hg, и Mn).

Российские и международные стандарты по отбору проб воды в водотоках предписывают при хорошем перемешивании потока (створ полного смешения) отбирать пробу на стрежневой вертикали реки, а при условии негомогенности смешивать отобранные с различных участков створа пробы, а затем анализировать получаемую среднюю (составную) пробу. На наш взгляд, в случае негомогенности распределения определяемого ингредиента для того, чтобы получить репрезентативную пробу, необходимо отобранные по створу сечения реки единичные пробы смешивать в пропорциях, учитывающих вклад (статистический вес) каждого участка створа в общий транспорт металлов в реке. Тем самым, характеризовать "среднюю" концентрацию вещества в створе

средневзвешенной величиной, равной математическому ожиданию случайной величины:

$$\hat{C} = \Sigma(C_i \times Q_i) / Q,$$

где C_i – концентрация анализируемого компонента в пробе, отобранной в i -м сегменте створа; Q_i – расход воды (или ВВ) в i -м сегменте; Q – общий расход воды или ВВ в створе, равный ΣQ_i .

При этом частота сетки разбиения створа на сегменты зависит от неравномерности распределения определяемого ингредиента в створе реки, которая, в свою очередь, определяется источником загрязнения и гидрометрическими параметрами створа. Наиболее достоверно средневзвешенную по створу реки пробу можно отобрать с помощью разработанного Геологической службой США специального глубинно-интегрированного пробоотборника [Meade et al., 1995]. При использовании обычных батометров, на наш взгляд, для равнинных крупных рек минимально возможным является 9 сегментная сетка разбиения створа. Преимуществом использования обычного батометра для отбора пробы в каждом сегменте створа реки является возможность выявления источников загрязнения. По данным наших исследований в водоохранной зоне левого берега Оби в районе г. Барнаула (рис. 2) был идентифицирован заброшенный шламонакопитель ОАО “Химволкно”, содержащий отходы с высоким содержанием цинка (до 25 %). Повышенное содержание свинца в центральной части реки мы связываем с поступлением этого металла с выше расположенного острова, используемого для стоянки речного флота г. Барнаула в зимнее время года, т.к. известно, что до настоящего времени в нашей стране используются этилированные сорта бензина.

Влияние различных методик отбора пробы на качество получаемых аналитических данных показано на рис. 2. Здесь приведены значения концентраций взвешенных форм Pb и Zn, какие мы можем получить по оценке содержания их в створе, отобрав единичную пробу у левого берега ближе к поверхности, составную (среднюю) пробу с трех вертикалей со средней глубины (формула 1), составную пробу с трех вертикалей с трех глубин (формула 2) и наиболее репрезентативную средневзвешенную пробу по створу (формула 3). Как видно из приведенных данных, при абсолютно идентичных последующих шагах эколого-аналитического контроля (фильтрование, консервация, хранение, пробоподготовка и анализ) результаты оценок содержания металла в створе в зависимости от методик отбора могут существенно отличаться (от 1,5 раз до более чем на порядок).

Для количественной оценки транспорта (транзита) загрязняющих веществ на каком-либо участке реки обычно определяют сток загрязняющих веществ в замыкающем створе этого участка за год. На практике его рассчитывают как произведение среднегодовых значений определяемых концентраций на годовые расходы жидкого и твердого стоков. Однако такие методика и расчеты могут существенно исказить реальную ситуацию, т.к. характеристика загрязненности створа реки по средней смешанной пробе не учитывает вклада различных его участков в общее загрязнение. Кроме того, такой способ расчета не учитывает реального вклада различных фаз гидрологического режима в общий сток поллютантов в реке.

Для оценки объемов годового стока растворенных и взвешенных форм металлов нами была разработана специальная интегрированная, как по сечению створа, так и по характерным гидрологическим периодам года, методика расчета. Она состоит в следующем: для каждой даты отбора расчет мгновенного расхода металла в створе проводили суммированием мгновенных его расходов через отдельные площади сечения, прилегающие к сетке разбиения створа на 9 частей, т.е. на дату отбора определяли средневзвешенные значения концентраций и мгновенных расходов металла в створе реки. Затем, эти средневзвешенные по площади сечения реки мгновенные расходы были использованы для оценки годового стока металла. Для этого год условно был разделен на 6 временных гидрологических периодов. При вычислении расхода металла за каждый из выделенных временных интервалов рассчитывали средний мгновенный его расход для этого интервала по двум датам (начальной и конечной) и умножали полученное значение на величину временного размаха. Для интервала, в котором не проводился отбор проб, концентрацию взвешенных форм металла аппроксимировали исходя из фракционного состава взвешенного вещества на данный период времени и средней концентрации металла на каждой фракции за все периоды наблюдения, при этом концентрация растворенных форм металла принималась равной средней от всех наблюдаемых. Годовой расход взвешенных и растворенных форм металла получали суммированием полученных расходов для выделенных временных интервалов (различных гидрологических периодов).

В табл. 5. представлены результаты оценки стока ртути в контрольном створе Анос на р. Катунь за 1990-1991 гг., рассчитанные автором стандартным способом (среднегодовые концентрации ртути, умноженные на годовой твердый и жидкий стоки) и с помощью

разработанной интегрированной методики. Как видно из таблицы, величины стока ртути, рассчитанные по одним и тем же химико-аналитическим данным, при использовании стандартной методики и интегрированной в условиях р. Катунь для взвешенных форм могут различаться более, чем в три раза.

Таблица 5

Годовой сток ртути в створе Анос, рассчитанный по интегрированной и стандартной методикам

Методика	Сток ртути, кг*10 ³			
	растворенные формы		взвешенные формы	
	1990	1991	1990	1991
интегрированная методика	0,20	0,24	1,8	0,85
стандартная методика	0,15	0,25	6,0	2,58

За последние 20 лет развитие высокочувствительных методов анализа следовых количеств металлов привело не только к критической оценке систематических погрешностей всех стадий проведения эколого-аналитического контроля, результатом которой явилась разработка методов ультрачистого (ultra clean) отбора проб, но и к критическому анализу ранее полученной информации об уровнях содержания металлов, особенно в природных водах. Для нашей страны такой критический анализ данных о содержании следовых количеств металлов в водных объектах еще только предстоит сделать. В табл. 6 приведены выявленные автором наиболее распространенные ошибки, которые допускаются при выполнении общей схемы эколого-аналитического контроля реки в отечественной практике работ.

В настоящее время мониторинг качества природных вод в России контролируют несколько организаций:

1. Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
2. Министерство здравоохранения (в лице Санитарно-эпидемиологического надзора)
3. Министерство по чрезвычайным ситуациям
4. Министерство природных ресурсов (МПР)
5. Министерство геологии (в лице гидрогеологических экспедиций)
6. Муниципальные службы городского водоснабжения

Таблица 6

Основные ошибки, допускаемые в отечественной практике эколого-аналитического контроля рек по оценке уровня их загрязненности ТМ

Стадия	Ошибки
Отбор пробы	<ul style="list-style-type: none"> - не отбирается репрезентативная проба по створу реки; - не выполняются условия ультрачистого отбора (чистота посуды и реактивов, работа в одноразовых пластиковых перчатках и т.д.), необходимые при определении микроколичеств вещества.
Консервация и хранение пробы	<ul style="list-style-type: none"> - отобранные пробы не фильтруются через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм для разделения взвешенных и растворенных форм металлов; - консервацию пробы проводят предварительно не проверенными на содержание определяемого металла реактивами; - проводят консервацию нефiltroванных проб, что приводит к десорбции взвешенных форм металла в раствор и существенному завышению результатов.
Анализ	<ul style="list-style-type: none"> - в силу слабой оснащенности аналитической базы не используются высокочувствительные методы анализа; - не проводится учет возможного загрязнения пробы на предшествующих до анализа этапах работ с помощью контрольного ("холостого") опыта.
Интерпретация полученных результатов	<ul style="list-style-type: none"> - заключения о превышении норм содержания металла в пробе делают по результатам анализа не фильтрованной пробы, что не правомерно, т.к. ПДК для вод распространяется только на растворенные формы металла; - часто о тенденциях изменения содержания металлов судят без учета воспроизводимости используемого метода анализа (так, при 30% воспроизводимости метода анализа, нельзя делать выводы об увеличении показателя в 1,3 раза).

Все эти организации на одном и том же водном объекте имеют свою пространственно-временную сетку отбора, руководствуются своими утвержденными нормами и правилами отбора, методиками анализа и обобщения результатов, которые обычно не согласованы, а, порой, и противоречат друг другу. Поэтому, вместо того чтобы дополнять работу друг друга, на деле получается обратный результат – возникают большие проблемы при сведении данных в единую систему. Поэтому, на наш взгляд, для обеспечения гарантированного качества данных о состоянии водных объектов в нашей стране назрела острая необходимость пересмотра существующей практики разобленного межведомственного контроля за состоянием водных объектов, устранения ошибок проведения эколого-аналитического контроля рек (см. Табл. 6) и создания единой структуры мониторинга, в которой все перечисленные ведомства могли бы согласовывать и дополнять работу друг друга

В четвертой главе “Закономерности распределения тяжелых металлов в водных экосистемах бассейна р. Обь” представлены результаты наших исследований пространственно-временного распределения тяжелых металлов в водных экосистемах бассейна р. Обь. Карты-схемы объектов исследования приведены на рис. 3, 4. В диссертации даны подробные характеристики объектов исследования, методик отбора проб, пробоподготовки и анализа, оценки достоверности аналитических данных по меж лабораторной интеркалибрации результатов анализа.

Исследования по изучению уровней содержания и распределения ртути в водных экосистемах бассейна р. Катунь выявили четкую локализацию ртутного загрязнения вод в зоне влияния Акташского ртутного комбината. Так, в зоне влияния комбината и ртутных месторождений содержание ртути в воде составляло 0,11 - 1,4 мкг/л, 87 - 177 мкг/г - во взвешенном веществе, 157 - 211 мкг/г - в донных отложениях.

Концентрация ртути в поверхностных водах и ДО резко уменьшается при удалении от этой зоны. Так, уже в устье р. Чуя (40 км ниже по течению) среднее содержание ртути составило в воде - 0,058 мкг/л, во взвешенном веществе - 9,1 мкг/г и ДО - 0,27 мкг/г. После впадения Чуи концентрация ртути в Катунь и других нижерасположенных притоках достигала фоновых значений.

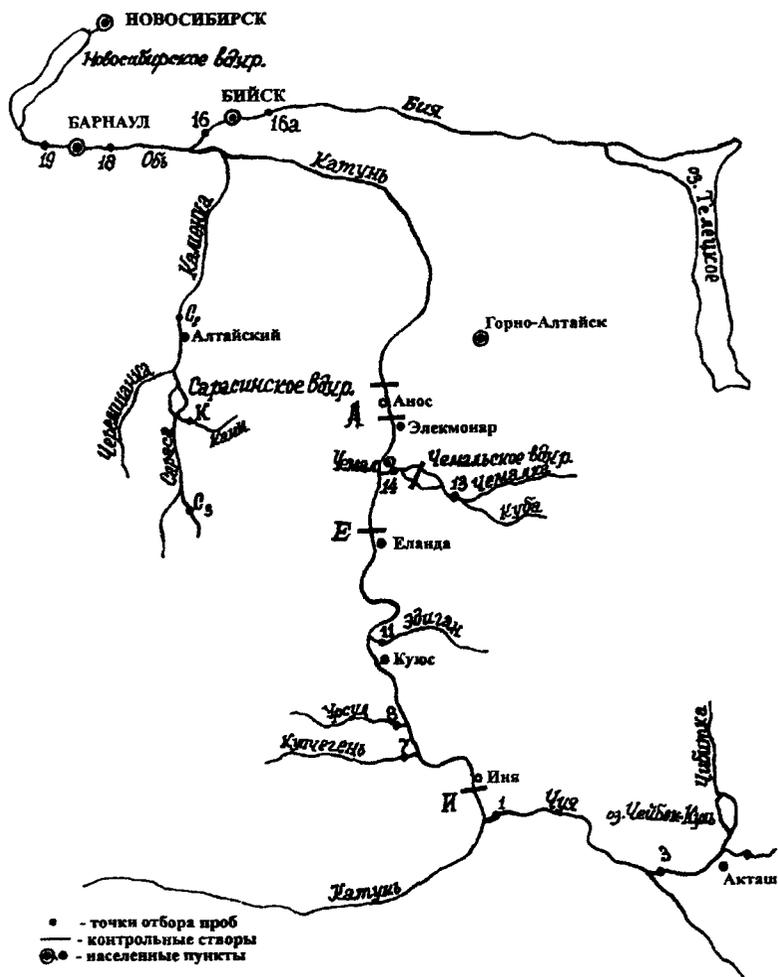


Рис. 3. Карта-схема отбора проб на р. Катунь

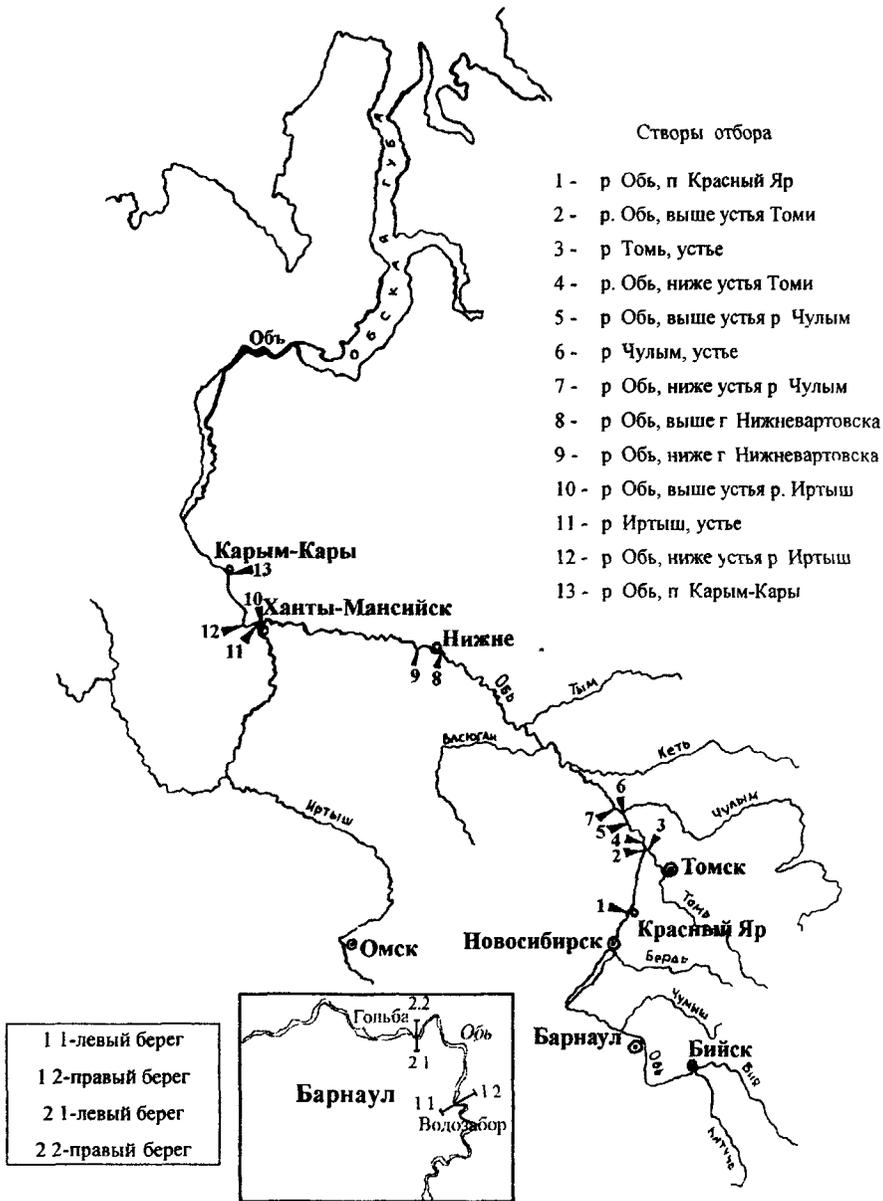


Рис. 4. Карта-схема отбора проб на р. Обь

Главной особенностью сезонной динамики транспорта ртути являлось то, что максимальный сток ее как растворенной, так и взвешенной форм, приходился на весенний паводок. В это же время наблюдалось максимальное преобладание взвешенных форм ртути над растворенными, хотя удельная концентрация ртути во взвешенном веществе была минимальной и составляла 0,03 - 0,5 мкг/г. Такое максимальное преобладание взвешенных форм ртути над растворенными можно объяснить чрезвычайно высокой мутностью воды, которая на пике половодья достигала величин 1,5 - 1,8 г/л. На изучаемом участке реки вклад взвешенных форм ртути в ее годовой сток составлял 67 - 88 %.

Для изучения транспорта ртути, связанной с различными фракциями взвешенного вещества, в 1989-1991 гг. в пробах, отобранных в двух контрольных створах реки, было проведено разделение взвешенного вещества на 4 фракции (0,45-1 мкм; 1-5 мкм; 5-50 мкм; 50-1000 мкм) для дальнейшего их анализа на содержание ртути. Усредненные значения результатов трехлетних наблюдений сведены в таблице 7.

Таблица 7

Транспорт ртути различными фракциями ВВ р. Катунь (1989-1991 гг.)

Размер фракции, мкм	Весовой % фракции	Вклад в транспорт ртути, %	Концентрация ртути на фракции, мкг/г
0,45 - 1,00	0,5 - 10	3 - 34	3 - 40
1 - 5	4 - 20	10 - 30	0,9 - 6
5 - 50	5 - 34	6 - 40	< 0,1 - 8
> 50	23 - 90	20 - 53	< 0,05 - 0,8

По количественному распределению металла на различных фракциях ВВ и ДО косвенно можно судить о формах его нахождения в исследуемой водной экосистеме. Известно, что для сорбированных форм металлов существует строгая прямая корреляция между уменьшением размера фракций и увеличением удельной концентрации металла во фракции. Полученные нами закономерности количественного распределения ртути по различным фракциям взвешенного вещества свидетельствуют о том, что в составе ее взвешенных форм, равно как и в ДО бассейна Катунь, преобладают сорбированные формы. С учетом литературных данных был сделан вывод, что основу органических соединений ртути в ДО бассейна Катунь составляют ее комплексы с

нерастворимыми в воде природными органическими веществами. химическая и биологическая деградация которых в условиях Катунь затруднена.

Структуру биоценоза р. Катунь схематично можно изобразить 3-х уровневой системой, в которой первичное звено представлено фитобентосом, второе звено - зообентосом (водные беспозвоночные) и последний уровень – рыбы включает относительно небольшой список видов: хариус, таймень, голябян и сибирский подкаменщик. Фитобентос р. Катунь представлен зелеными, сине-зелеными и диатомовыми водорослями и мхом, а зообентос - ручейниками, веснянками, поденками, пиявками, моллюсками и двукрылыми.

В таблице 8 приведены средние значения концентрации общей ртути в различных компонентах водных экосистем р. Катунь, здесь же указаны процент органических форм ртути в ДО и гидробионтах и значения коэффициентов аккумуляции.

Таблица 8

Средние значения концентраций ртути и коэффициентов аккумуляции в различных компонентах водных экосистем бассейна р. Катунь

Место отбора	Содержание Hg	Компоненты					
		Вода	ВВ	ДО	Фитобентос	Зообентос	Рыба
р Ярлы-Амры, устье	Hg _{общ.} , мкг/г	1,1 10 ¹	153	157	49	15	
	Hg _{орг.} , %	-	-	0,4	1,0	4,0	
	K	1	1,4 10 ³	1,4 10 ³	4,4 10 ⁴	1,4 10 ⁴	
р Чибитка, устье	Hg _{общ.} , мкг/г	2,0 10 ⁻⁴	142	90	24	18	
	Hg _{орг.} , %	-	-	0,5	3,0	6,0	
	K	1	7,0 10 ⁵	4,5 10 ⁶	1,2 10 ⁵	9 10 ⁴	
р Чуя, устье	Hg _{общ.} , мкг/г	5,7 10 ⁻⁵	16	0,5	1,5	0,58	
	Hg _{орг.} , %	-	-	8,0	14	36	
	K	1	2,8 10 ⁵	9,0 10 ³	2,6 10 ⁴	1,0 10 ⁴	
р Катунь, створ Иня	Hg _{общ.} , мкг/г	2,0 10 ⁻⁵	1,1	0,21	0,16	0,08	0,15
	Hg _{орг.} , %	-	-	35	25	42	60
	K	1	5,5 10 ⁴	1,1 10 ⁴	8,0 10 ³	4,2 10 ³	7,5 10 ³
р Чемал до водохранилища	Hg _{общ.} , мкг/г	2,2 10 ⁻³	5,3	0,044		0,33	0,04
	Hg _{орг.} , %	-	-	43		42	53
	K	1	2,4 10 ⁵	2 10 ³		1,5 10 ⁴	1,8 10 ³
Чемальское водохранилище	Hg _{общ.} , мкг/г	1,7 10 ⁻⁵	5,58	0,03	0,053		
	Hg _{орг.} , %	-	-	48	66		
	K	1	6,2 0 ⁵	1,8 10 ³	3,1 10 ³		
р Катунь, створ Анос	Hg _{общ.} , мкг/г	1,5 10 ⁻⁵	1,3	0,14	0,18	0,06	0,07
	Hg _{орг.} , %	-	-	42	33	43	65
	K	1	8 7 10 ⁴	9 10 ³	1,2 10 ⁴	3,7 10 ³	4,7 10 ³
р Сараса, устье	Hg _{общ.} , мкг/г	5,6 10 ⁻⁵	1,37	0,29	0,092	0,33	
	Hg _{орг.} , %	-	-	26,0	18,5	14,1	
	K	1	2,4 10 ⁴	5,2 10 ³	1,6 10 ³	5,9 10 ³	

Примечание: K - коэффициент аккумуляции

Рыбы являются замыкающим звеном пищевой пирамиды в экосистеме, поэтому величина накопления в них ртути используется в качестве индикатора загрязнения водоемов. Несмотря на ощутимое присутствие ртути во всех компонентах водных экосистем верховья Катунь, ни в одной из проб мышечной ткани рыб, отловленных в р. Катунь и ее притоках, не обнаружена ртуть в количествах, превышающих ПДК для рыб (0,5 мкг/г). Известно, что ртуть в рыбе, в основном, представлена метилртутью и в пресноводных рыбах ее доля составляет 58,8 - 96,4 % от общего количества. В Катунской рыбе доля метилртути, сравнительно невелика (в среднем 60-65 %). В пространственном отношении содержание ртути в рыбе значительно снижается от верховья Катунь к устью. В пределах ихтиоценоза реки наблюдается увеличение содержания ртути от мирных рыб к хищным: сибирский подкаменщик (0,05 мкг/г) - сибирский хариус (0,08 мкг/г) - таймень (0,22 мкг/г).

Исследования распределения металлов по абиотическим компонентам речных экосистем Средней и Нижней Оби проводились ежегодно с 1992 по 1997 год (см. карта-схема рис. 4). Средневзвешенные (по створу) концентрации растворенных форм ТМ свидетельствуют, что наибольшее загрязнение вод в период летне-осенней межени наблюдалось в устье Томи по содержанию Fe и Mn; в устье Иртыша по содержанию Cu, Fe, Mn, Zn и в р. Обь ниже впадения Иртыша по содержанию Pb, Cd, Cu, а также в замыкающем створе по содержанию Fe. Среди определяемых металлов превышение ПДК_в наблюдалось только для железа в замыкающем створе и свинца в створе ниже впадения Иртыша. Превышение ПДК_{в,р} отмечалось для меди повсеместно, для цинка и марганца – лишь в некоторых створах. Содержание же таких токсичных металлов, как Hg, Cd и Co в водах Средней и Нижней Оби находится на фоновом уровне.

На первый взгляд полученные данные о содержании тяжелых металлов во взвешенном веществе указывают на то, что удельная концентрация (мкг/г) таких техногенных поллютантов, как Cu, Pb, увеличивается во ВВ ниже крупных промышленных городов: Новосибирска, Томска, Нижневартовска. Однако, при сопоставлении этой концентрации с мутностью воды для всех изучаемых металлов, кроме Cd и Co, наблюдается четкая обратно пропорциональная зависимость: с уменьшением мутности увеличивается удельное содержание металла во ВВ. Этот факт можно объяснить тем, что обычно при уменьшении мутности воды в реке в составе взвеси возрастает доля мелких фракций, имеющих большую относительно крупных удельную

площадь поверхности. По данным анализа, именно в створах ниже крупных промышленных городов (створы 1, 3, 9) мутность была минимальной, поэтому по значению удельной концентрации тяжелых металлов во ВВ нельзя однозначно судить о существующей на изучаемый момент времени экологической нагрузке. Содержание взвешенных форм тяжелых металлов, отнесенное к литру воды, дает количественную характеристику транспортируемых в составе ВВ металлов. Когда обе характеристики взвешенных форм металлов - и количественная (содержание ВФ в литре воды) и "качественная" (удельная концентрация металла в ВВ) - указывают на повышенное их содержание, можно с уверенностью констатировать существование на изучаемом участке реки источника поступления данного металла.

В реке Обь данная ситуация была отмечена для Cd. Здесь обе характеристики имели максимальные значения в створах, расположенных в зоне влияния сельскохозяйственных районов (створы 5 - 8, рис. 5). Поэтому попадание кадмия в русловую сеть Оби можно объяснить поверхностным смывом с полей, так как известно, что минеральные фосфатные удобрения могут содержать в качестве примеси значительное количество этого металла.

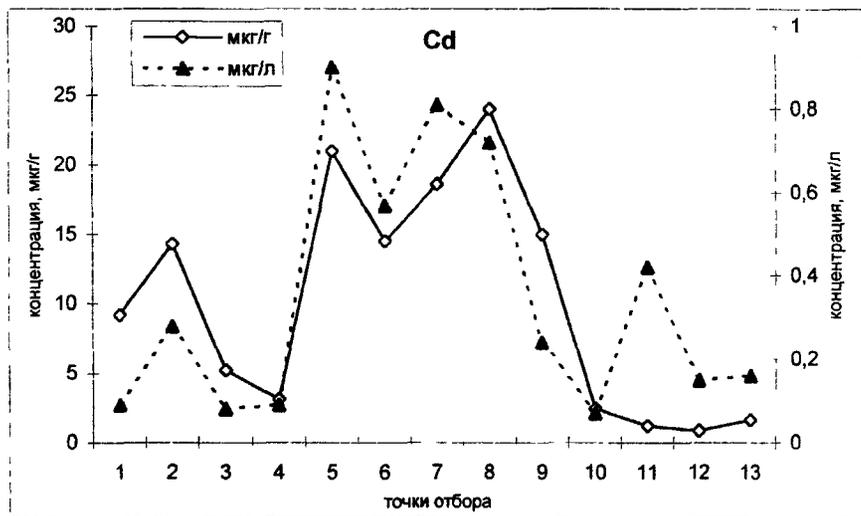


Рис. 5. Соотношение ВФ кадмия в мкг/л и мкг/г в створах р. Обь

Содержание всех изучаемых металлов в донных отложениях бассейна Оби находится на фоновом, характерном для незагрязненных

водоемов уровне, исключение составляют лишь отдельные точки отбора, где содержание Co, Mn, Zn немного превышало уровень фона.

Характерно, что в некоторых створах содержание тяжелых металлов в донных отложениях, приуроченных к одной из трех вертикалей, может существенно (более чем на порядок) отличаться от их содержания в двух других. Такая ситуация наблюдалась в 6-ти створах из 13-ти изучаемых. Во всех аномальных вертикалях в донных отложениях были отмечены относительно высокие содержания $C_{орг}$ (> 30000 мг/кг) и отрицательные значения Eh (восстановительные условия). По данным наших исследований в донных отложениях одного и того же створа реки в зависимости от гидрологических особенностей могут формироваться донные отложения различного состава, соответственно с различным содержанием тяжелых металлов, что вызывает неоднозначность и трудность в сопоставлении уровня загрязненности ДО различных участков реки между собой. Поэтому, для адекватного сравнения уровня загрязненности участков реки или рек между собой необходимо учитывать и нивелировать эти объективно существующие различия.

С помощью разработанной нами интегрированной методики были оценены количества Cd, Co, Cu, Hg, Fe, Mn, Pb и Zn, поступившие в русловую сеть Оби за период снеготаяния на участке реки от входного створа (створ Водозабор, выше г. Барнаула) до замыкающего (створ Гоньба, ниже г. Барнаула). Для оценки вклада рассредоточенных источников в оцененную разность стоков металлов исследуемого участка реки (см. табл. 9.) был оценен сток металлов, поступивших с тальными водами с водосборной площади. Для этого на площади водосбора, ограниченного линией водораздела и входным и замыкающим створами, была выбрана сеть опорных площадок, на которых отбирали пробы снега в период максимального снегозапаса.

Таблица 9

Сток суммы растворенных и взвешенных форм металлов (тонны) за снеговую волну паводка с 12.04.98 по 13.05.98

	Cu	Hg	Fe	Mn	Pb	Zn
Входной створ	104	0,25	53307	1261	3,1	307
Замыкающий створ	126	0,30	62362	1461	17,4	393
Разность стоков	22	0,05	9054	200	14,2	86

Сопоставление данных по оценке снегового стока и разности стоков металлов между входным и замыкающим створами показало, что снеговой вклад тяжелых металлов в загрязнение реки в период снеготаяния составляет от 2 % (для Pb) до 26 % (для Cd). Основной вклад в загрязненность реки Оби тяжелыми металлами во время снеготаяния вносят сточные воды предприятий и коммунальных служб г. Барнаула, а также вымывание металлов талыми водами из поверхностного слоя почв водосборного бассейна.

В главе 5 “Методы оценки уровня загрязненности водных экосистем” представлен критический анализ существующих методов оценки и сравнения уровня загрязненности водных экосистем, а также обоснована методика оценки уровня загрязненности речных экосистем тяжелыми металлами по донным отложениям. В критическом обзоре особое внимание было уделено современным разработкам основ перехода от нормативов качества природной воды по ПДК к нормативам ПДВВ (предельно-допустимые вредные воздействия). В частности, было показано, что предлагаемые варианты расчета ПДВВ в проекте основного документа МПР по расчету предельно-допустимых вредных воздействий на водные объекты не состоятельны, и могут привести к непоправимым последствиям. На наш взгляд, при разработке норм ПДВВ в отношении ТМ, в первую очередь, необходимо критически оценить имеющиеся данные государственных служб по мониторингу водных объектов и привести Российские государственные стандарты ПДК_в и ПДК_г в соответствие с мировыми стандартами.

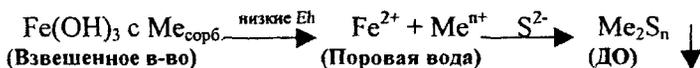
В качестве вспомогательного метода оценки существующего уровня загрязненности реки при расчете ПДВВ нами была предложена и обоснована методика оценки уровня загрязненности речных экосистем тяжелыми металлами по донным отложениям. Частицы вещества прежде, чем осесть в составе донных отложений, проходят весь путь от водосборного бассейна через водный поток ко дну, суммируя в своем составе вклад всех источников загрязнения. Корректно решить обратную задачу – по уровню загрязненности донных отложений оценить общий уровень существующей нагрузки какого-либо поллютанта на водный объект - можно только с учетом знания о закономерности его распределения по компонентам водной экосистемы. Содержание тяжелых металлов в донных отложениях, в первую очередь, контролируется минералогическим составом и гранулометрическими характеристиками ДО. Поэтому, для корректировки результатов при сравнении уровня загрязненности речных осадков используют

различные варианты нормирования: по содержанию мелких фракций (< 20 мкм) в составе ДО, по содержанию карбонатов, $S_{орг}$ и Al_2O_3 .

Полученные нами данные свидетельствуют, что содержание металлов в мелкой фракции донных отложений Оби, как правило, было выше, чем в крупной. Однако, некоторые точки отбора 1.3 (створ 1, вертикаль 3), 6.2, 8.2, 9.1, 11.1, 13.1 и 13.2 составляли исключение, где концентрация железа и практически всех других металлов в крупной фракции донных отложений (1-0,25 мм) статистически значимо превышали их содержание в мелкой (< 0,25 мм) фракции, в то время как содержание $S_{орг}$ в мелкой фракции ДО было всегда выше, чем в крупной. Этот факт является удивительным, так как, если тяжелые металлы в пробе находятся преимущественно в сорбированной на поверхности частиц форме, то их удельное содержание на мелкой фракции осадка должно быть больше, чем на крупной. Если же металлы аккумулированы в составе органического вещества, то должна быть четкая прямая корреляция между концентрацией металлов и содержанием $S_{орг}$. В нашем случае в 7 пробах из 39 было нарушено и то и другое. Объяснить этот факт можно тем, что в окислительных условиях аллювиального речного осадконакопления контролирующим фактором содержания металлов в ДО являются оксидные формы железа, так как:

- железо - четвертый по распространенности элемент земной коры; содержание его в донных отложениях рек достигает 5-10 %;
- гидроксид железа (III) (с примесью гидроксида и оксида марганца) является хорошим природным сорбентом для других металлов: адсорбция металлов происходит как на поверхности, так и внутри его пористой рыхлой структуры;
- гидроксид железа (III) может тонким слоем покрывать поверхность других частиц твердого осадка, что значительно увеличивает его удельную рабочую сорбционную площадь и вклад в общую сорбционную способность осадка;
- гидроксид железа (III) устойчив к воздействию кислот и до довольно низких для природных вод значений $pH=3-4$ может выступать в роли сорбента металлов.

Принимая во внимание роль гидроксида железа в распределении металлов по абиотическим компонентам водных экосистем, нами был предложен механизм поступления металлов (Cd, Co, Cu, Mn, Pb, Zn) в донные отложения при смене аэробных условий на анаэробные:



т.е., в поверхностном слое ДО при анаэробных условиях (низкие значения Eh) происходит восстановление гидроокиси Fe^{3+} до растворимой гидроокиси Fe^{2+} , при этом сорбированные на поверхности рыхлой структуры $Fe(OH)_3$ тяжелые металлы высвобождаются в поровую воду. В поровой воде в присутствии S^{2-} происходит образование плохо растворимых в воде сульфидов металлов, которые вновь осаждаются в донные отложения.

На основании проведенных исследований для адекватного сравнения уровня загрязненности ТМ различных участков реки и рек между собой нами предложено использовать нормированные по железу концентрации тяжелых металлов в ДО при аэробных условиях. Нормирование по железу нивелирует разницу физико-химического состава ДО (как показано на примере Cd и Zn, рис. 6) и позволяет адекватно сравнивать уровень загрязненности рек между собой (рис. 7, 8).

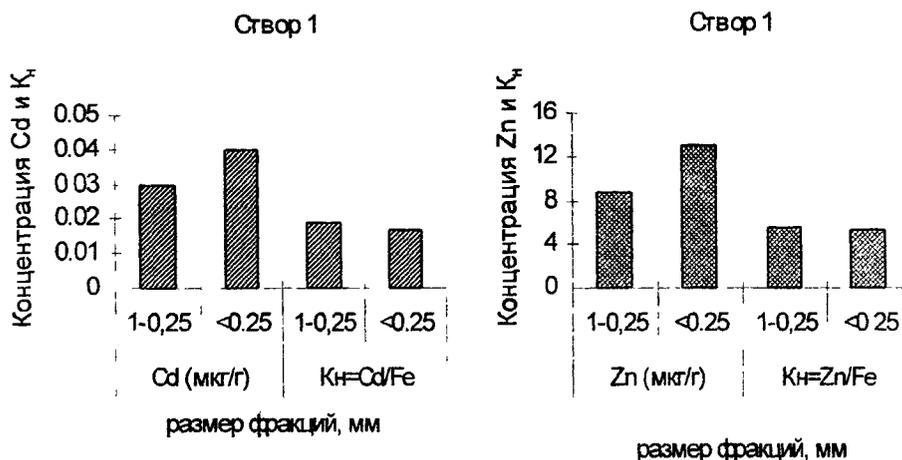


Рис. 6. Сравнение концентраций Cd, Zn в донных отложениях с их нормированными ($K_n = C_{TM}/C_{Fe}$ – коэффициент нормирования) по железу значениями (створ Красный Яр, р. Обь)

Действительно при сравнении средних абсолютных значений содержания ТМ в донных отложениях рек Обь, Шельд и Дунай (рис. 7), на первый взгляд, можно сделать вывод, что ДО р. Дунай и р. Шельд испытывают на порядок большую общую нагрузку поступления в них ТМ. Однако необходимо отметить, что в донных отложениях Шельда и Дуная содержание железа также существенно превышает его

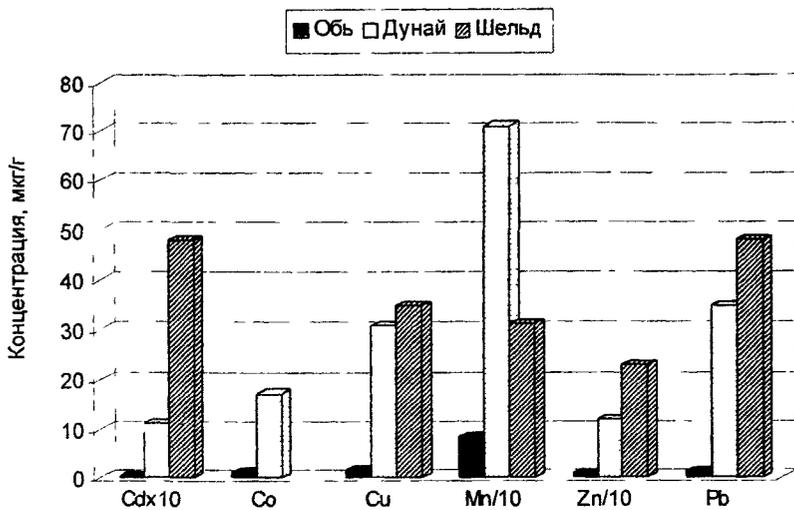


Рис. 7. Сравнение концентраций ТМ в донных отложениях р. Обь, р. Дунай, р. Шельд

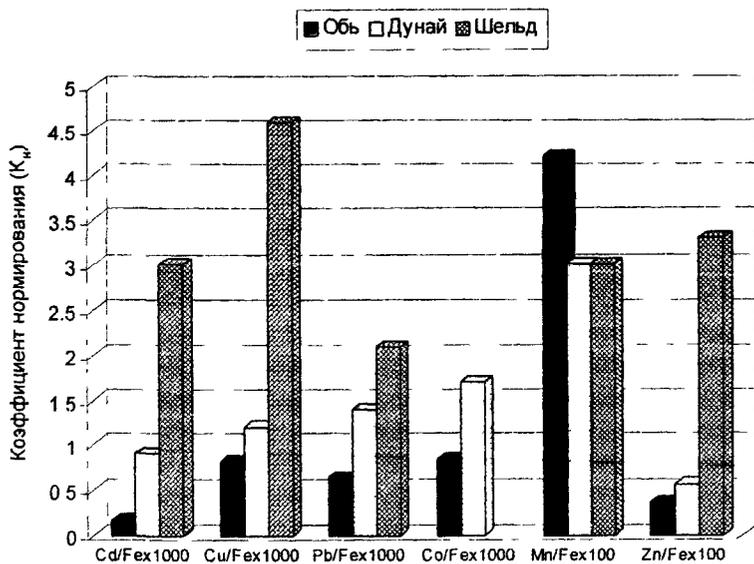


Рис. 8. Сравнение нормированных концентраций ТМ в донных отложениях р. Обь, р. Дунай, р. Шельд

содержание в донных отложениях Оби, что в конечном итоге, вследствие существующих корреляционных связей (железо выступает в качестве "сорбционной ловушки" для других металлов), сказывается на повышенном содержании других ТМ в ДО Дуная и Шельда.

При сравнении нормированных по железу величин (рис. 8) можно сделать вывод, что экологическая нагрузка по Cu и Zn для рек Обь и Дунай практически одинакова, а река Шельд испытывает максимальную нагрузку по этим двум металлам. По кадмию нагрузка на р. Шельд выше, чем на реки Дунай и Обь соответственно в 3 и 15 раз, при этом р. Обь испытывает в 1,5 раза большую экологическую нагрузку по марганцу относительно рек Шельд и Дунай.

Целесообразность такого рода сравнения (т.е. нормированных концентраций ТМ в донных отложениях с окислительными условиями) для оценки уровня загрязненности рек и их водосборных бассейнов подтверждается тем фактом, что водосборный бассейн Оби в геологическом плане является провинцией с повышенным содержанием Mn, а по литературным данным основными загрязняющими веществами элементов водосборной площади р. Шельд являются цинк, медь и кадмий.

Основные выводы и результаты работы:

1. Определены уровни содержания Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Zn и их пространственно-временное распределение в различных компонентах водных экосистем бассейна р. Обь.

Пространственно- временное распределение ртути по компонентам водных экосистем р. Катунь (Верховье Оби) имело следующие особенности:

- Зона влияния Акташского и Чаган-Узунского ртутных месторождений строго локализована как по абиотическим, так и биотическим составляющим.
- До 67-88 % всей транспортируемой ртути связано со взвешенным веществом.
- В паводковый период основной вклад в состав взвешенных веществ (до 90%) и транспорт ртути (до 53%) вносит самая крупная фракция 50-1000 мкм; в зависимости от гидрологического периода самая мелкая фракция взвеси транспортировала от 3 до 34 % всей ртути, тогда как, весовая доля этой фракции не превышала 0,5 - 10 % от суммарного веса всех фракций.

- Количественное распределение ртути по различным фракциям взвешенного вещества свидетельствует, что в составе ее взвешенных форм преобладают сорбированные формы.
- В пространственном распределении, как для донных отложений, так и для бентосных организмов выявлена закономерность увеличения относительной доли органических форм ртути по мере удаления от зоны загрязнения.
- Несмотря на существование природно-антропогенного источника ртути в верховьях реки, в силу особенностей гидрохимических условий (низкие температуры, высокие содержания кислорода) не происходит ее метилирования и биоаккумуляции.

Пространственно - временное распределение тяжелых металлов по компонентам водных экосистем Верхней (район г. Барнаула) и Средней и Нижней Оби имеет следующие особенности:

- Содержание Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn в воде, взвешенном веществе и донных отложениях в бассейне Средней и Нижней Оби в целом находится на фоновом уровне, характерном для незагрязненных водоемов.
 - Основной вклад в загрязнение Средней и Нижней Оби тяжелыми металлами вносят ее притоки – реки Томь и Иртыш.
 - В пространственно-временном аспекте во всем районе исследования взвешенные формы тяжелых металлов преобладают над растворенными.
 - Тяжелые металлы в донных отложениях и взвешенном веществе одного и того же створа реки в зависимости от гидрологических особенностей могут быть распределены крайне неравномерно.
 - Максимальный снеговой вклад тяжелых металлов в загрязнение реки (район г. Барнаула) составляет от 2 % (для Pb) до 26% (для Cd), тогда как основной вклад в загрязненность этого участка реки во время снеготаяния вносят сточные воды предприятий и коммунальных служб города, а также поступление металлов в составе поверхностного стока с городских территорий.
2. Изученные особенности пространственно-временного распределения тяжелых металлов по компонентам водных экосистем бассейна Оби позволили:
- Выявить существующие недостатки в организации и проведении государственного эко-аналитического контроля крупных рек при оценке их уровня загрязнения тяжелыми металлами.

- Обосновать методику отбора средневзвешенной пробы (вода и взвешенное вещество) в створе реки.
 - Разработать специальную интегрированную методику оценки объемов годового стока растворенных и взвешенных форм металлов.
3. Выявлены приоритетные гидрохимические факторы, влияющие как на содержание и формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях, так и на их биодоступность, а именно:
- Сезонная изменчивость содержания ТМ в донных отложениях р. Обь определяется окислительно-восстановительными условиями.
 - В аэробных условиях решающее влияние на содержание тяжелых металлов в донных отложениях оказывает железо, гидроксидные формы которого являются хорошими природными сорбентами.
 - При смене аэробных условий на анаэробные предложен механизм накопления ТМ в поверхностном слое ДО, результатом которого является образование и осаждение в ДО трудно растворимых сульфидов металлов.
 - Накопление ТМ и органических веществ в донных отложениях исследованного участка р. Обь – это два параллельно протекающих независимых процесса.
 - На степень биодоступности ТМ для водных растений, прикрепленных к грунту, существенное влияние оказывает минерализация воды. Коэффициенты накопления (K_w и K_s) в водах невысокой минерализации (бассейн Оби в районе г. Барнаула) превышали таковые для сильноминерализованных вод (водоемы Кулундинской зоны) соответственно в 944 и 3 раза для Cu; в 847 и 7 раз для Pb; в 630 и 7 раз для Cd; в 15263 и 2,6 раза для Zn.
4. Установлено, что нормированные по железу удельные концентрации тяжелых металлов в донных отложениях могут быть использованы для адекватной сравнительной оценки уровня загрязненности речных экосистем, как во временном, так и в пространственном аспектах.
5. Разработана методика оценки нагрузки металлов на реку по донным отложениям, учитывающая особенности обменных процессов в системе ДО – поровый раствор, которая позволяет:
- выявить источники поступления тяжелых металлов;

- оценить экологическую нагрузку тяжелых металлов, как на отдельные участки, так и на речную экосистему в целом;
 - адекватно сравнивать уровни загрязненности рек между собой;
6. Внедрение разработанных методов в систему государственных экологических служб позволит отбирать репрезентативную пробу из негомогенного водного потока крупных рек и сократить объем химико-аналитических работ при оценке существующего уровня нагрузки тяжелых металлов на речные экосистемы.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Папина Т.С., Варшал Г.М., Долматова Л.А., Юделевич И.Г. Методы определения ртути и ряда тяжелых металлов в природных объектах. В кн: Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах. Аналитический обзор. Часть 1. – Новосибирск: Изд. ГПНТБ СО АН СССР, 1989, с. 43-111.
2. Варшал Г.М., Папина Т.С. Определение сосуществующих в природных объектах форм ртути. В кн.: Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах. Аналитический обзор. Часть 1. - Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1989, с. 112-120.
3. Vasiliev O., Papina T., Pozdnyakov Sh. Suspended sediment and associated mercury transport - the case study on the Katun River (Altai), Proc. of 4-th Int.Sym. on River Sedimentation, Beijing, China, IRTCES, 1990, p.155-158.
4. Папина Т.С., Третьякова Е.И., Темерев С.В. Сезонная изменчивость транспорта ртути в р. Катунь и её притоках -Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума «Ртуть в реках и водоемах», Новосибирск, 9-11 октября, 1990 г.
5. Папина Т.С., Артемьева С.С., Долматова Л.А. Соотношение различных форм ртути в донных отложениях и бентосных организмах бассейна р. Катунь. - Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума «Ртуть в реках и водоемах», Новосибирск, 9-11 октября, 1990 г.
6. Лапердина Т.Г., Папина Т.С., Аношин Г.Н. Контроль достоверности аналитических данных по определению ртути в объектах окружающей среды Горного Алтая. - Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума «Ртуть в реках и водоемах», Новосибирск, 9-11 октября, 1990 г.
7. Васильев О.Ф., Сухенко С.А., Атавин А.А., Папина Т.С. и др. Экологические аспекты проекта Катунской ГЭС, обусловленные

- наличием ртути в природной среде Горного Алтая. - Водные ресурсы, 1992, т.22, N 6, с.107-123.
8. Sukhenko S., Papina T., Pozdnyakov Sh. Transport of mercury by the Katun River, West Siberia. - *Hydrobiologia*, 1992, v. 228, p.23-28.
 9. Vasiliev O., Atavin A., Zinoviev A, Sukhenko S., Papina T., Savkin V. Water use and water quality in the Tom river basin in West Siberia at the proposed water management project.- Proc. of the Second SA/CIS Joint Conf. on Environ. Hydrology and Hydrogeology, Washington, USA, 1993, p.45-48.
 10. Папина Т.С., Сухенко С.А., Темерев С.В., Артемьева С.С. Тяжелые металлы в водных объектах среднего течения реки Алей. - Мат-лы научных исслед. «Ядерные испыт., окруж. среда и здоровье населения Алтайского края», Т. 2, кн.2, Барнаул, 1993, с.54-62.
 11. Папина Т.С., Артемьева С.С., Темерев С.В. Особенности миграции ртути в бассейне Катуня. - Водные ресурсы, 1995, т.22, N 1, с. 60-66.
 12. Папина Т.С., Темерев С.В., Эйрих С.С. Ртуть в бассейне реки Томь (Западная Сибирь). - Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т. 3, с. 147-151.
 13. Папина Т.С., Темерев С.В. Содержание и распределение тяжелых металлов в водах бассейна Средней и Нижней Оби. - Тез. докл. междунар. сипмоз. "Гидрологические и экологические процессы в водоемах и их водосборных бассейнах", Новосибирск, 1995, с. 140.
 14. Папина Т.С., Васильев О.Ф., Кириллов В.В., Савкин В.М. Ландшафтно-экологический анализ формирования химического стока в водосборном бассейне реки Оби. - Тез. докл. междунар. сипмоз. "Гидрологические и экологические процессы в водоемах и их водосборных бассейнах", Новосибирск, с. 122-124, 1995.
 15. Vasiliev O., Papina T., Eyrikh S., Sukhenko S. Mercury in the Katun River: a case study of a naturally polluted system. - Proc. of NATO ARW Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances, Novosibirsk, Russia, 1995. Kluwer Academic Publishers, 1996, p.273-284.
 16. Papina T.S., Kirillov S.D. The features of mercury magnification by various fish populations of the Teletskoe Lake. - Abstracts of the 4-th Intr. Conf. on Mercury as a Global Pollutant, Hamburg, Germany, 1996, p.428.
 17. Мониторинг распределения тяжелых металлов по компонентам водной экосистемы в области влияния крупного промышленного центра. - Тез. докл. Республ. конференции "Региональное природопользование и экологический мониторинг", Барнаул, 1996, с. 293-294.

18. Лапердина Т.Г., Папина Т.С., Аскарова О.Б., Эйрих С.С., Сороковникова Л.Н. Методические особенности определения ртути в образцах рыб. - Журн. аналит. химии, 1997, том 52, N 6, с.651-656.
19. Папина Т.С., Третьякова Е.И. Гидрохимическое состояние и качество поверхностных вод бассейна Томи. - Обской вестник, 1997, т.2-3, с.27-36.
20. Савкин В.М., Тарасенко С.Я., Папина Т.С., Темерев С.В. Содержание и распределение приоритетных загрязняющих веществ в р. Обь и крупных притоках. - Тез. докл. конф. "Состояние водных экосистем Сибири и перспективы их использования", 22-23 января, г. Томск, 1998, с.353-354.
21. Папина Т.С., Третьякова Е.И., Эйрих А.Н. Факторы, влияющие на распределение тяжелых металлов по абиотическим компонентам водных экосистем Средней и Нижней Оби. - Химия в интересах устойчивого развития, 1999, т.7, № 5, с. 553-564.
22. Tretyakova E. I, Papina T.S. Sulfate-sulfide equilibrium and contents of heavy metals in bed sediments in fresh and salty lakes of Altai region. - Proceeding of the fifth Asian conference on analytical sciences, May 4-5, 1999, Chine; Chemical J. of Chinese Universities, vol.20, 1999, p. 539.
23. Papina T.S., Temerev S.V., Tretyakova E.I., Morozova V.N. Features of mercury input from the point source into environmental components of undrained lake. - Proceeding of the fifth Asian conference on analytical sciences, May 4-5, 1999, Chine; Chemical J. of Chinese Universities, vol.20, 1999, p. 538.
24. Papina T., Leermakers M., Saprykin A., Baeyens W. Mercury accumulation in estuarine and marine fish. - Abstracts of 5th Inter. Conf. "Mercury as a global pollutant", May 23-28, 1999, Rio de Janeiro, Brazil, p. 200
25. Papina T., Leermakers M., Baeyens W. Features of mercury distribution in different fish species from the Scheldt River and the North Sea. - Abstracts of 5th Inter. Conf. "Mercury as a global pollutant", May 23-28, 1999, Rio de Janeiro, Brazil, p. 201.
26. Papina T.S. The problem of sampling and result of interpretation for the investigation of toxic metals river pollution. - Abstracts of Analyt. Russian-German-Ukrainian Symposia (ARGUS-99), Aug.,29th - Sept., 2nd, 1999, Odessa, p.74.
27. Папина Т.С., Третьякова Е.И. Особенности гидрохимического режима Чемальского водохранилища (Горный Алтай, республика Алтай). - Сибирский экологический журнал, 2000, т. 7, № 2, с. 109-121.

28. Третьякова Е.И., Папина Т.С. Особенности распределения тяжелых металлов по компонентам водных экосистем различной минерализации. - Химия в интересах устойчивого развития, 2000, № 8, с. 429-438
29. Papina T., Temerev S., Eyrikh A. Heavy metals transport and distribution over the abiotic components of the Ob River aquatic ecosystems (West Siberia, Russia). - Proceedings of 25th Annual Inter. Conference on Heavy Metals in the Environment (J. Nriagu, Editor). Contribution № 1152. University of Michigan. School of Public Health, 2000, Ann Arbor, MI (CD-ROM)
30. Папина Т.С., Михайлов С.А., Третьякова Е.И., Яковченко С.Г. Оценка загрязнения р. Барнаулки: гидрохимические исследования и модель неточечных источников. - Мат-лы межд. науч. конф. "Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия", Томск, Изд-во НТЛ, 2000, с. 150-154
31. Папина Т.С., Третьякова Е.И., Эйрих А.Н. Особенности распределения тяжелых металлов по различным компонентам водных экосистем бассейна Оби в зависимости от типа минерализации. - Сборник научных трудов «Экологический анализ региона» (теория, методы, практика). – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000, с. 136 – 143.
32. Винокуров Ю.И., Хабидов А.Ш., Савкин В.М., Двуреченская С.Я., Папина Т.С., Кириллов В.В. Новосибирское водохранилище: прошлое, настоящее и будущее. - Водное хозяйство России, 2000, т.2, № 4, с. 320-331.
33. Eyrikh S.S., Papina T S. Representative sampling method as a key stage of quality assurance of analytical data for the annual contaminant loads calculations. - Abstracts of 6-th International Conference on Mercury as a Global Pollutant 2001, October 2001, Minamata, Japan, p. 7915-7919.
34. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в речных экосистемах. - Аналитический обзор (Монография). – Новосибирск: Изд. ГПНТБ СО РАН, 2001, 58 с., (Сер. Экология. Вып. 62).
35. Papina T., Eyrikh S., Eyrikh A. Problems of sampling for environmental trace metals analysis of a river. - J. Phys. IV France (Journal De Physique IV), 2003, v. 107, p. 1017-1020.
36. Papina T.S., Eyrikh A.N., Eyrikh S.S. Heavy metals eco-analytical control of big rivers. - Abstracts of 8-th Analytical Russian-German-Ukrainian symposium (ARGUS), Hamburg, 31 August – 5 September 2003, p. 20.

37. Папина Т.С. Пробоотбор, как важная составляющая экоаналитического контроля речных экосистем. - Тезисы докладов всерос. конф. "Экоаналитика –2003", Санкт-Петербург, 6-10 октября 2003, с. 47
38. Papina T.S., Vinokurov Yu.I. The importance of scientific cooperation among Asian countries in the study and risk assessments of water resources in Central Asia. - Proc. of NATO ARW "Risk assessment as a tool for water resources decision-making in Central Asia", Almaty, Kazakhstan, 2002. Kluwer Academic Publishers (eds. by C.M. Teaf et al.), 2004, p.305-310.
39. Папина Т.С. Пробоотбор, как важная составляющая экоаналитического контроля речных экосистем. – Журнал экологическая химия (принята в печать, февраль 2004).

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'T.S. Papina', with a long horizontal stroke extending to the right.

Подписано в печать 4.07.04. Формат 60x84 1/16.
Печать-ризография. Усл.п.л. 2,79. Уч.-изд.л. 2,45.
Тираж 100 экз. Заказ 2004-95.

25.00

РНБ Русский фонд

2006-4

16631

17 СЕН 2006

