

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ВОЛЖСКОГО ИСТОЧНИКА ВОДОСНАБЖЕНИЯ г. МОСКВЫ

© 2012 г. Е. С. Гришанцева, Н. С. Сафронова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991 Москва ГСП-1, Ленинские горы

Поступила в редакцию 20.01.11

На основе данных многолетних наблюдений (1992–2009 гг.) за содержанием тяжелых металлов (Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, V, Mo, Co, Fe, Mn) в различных звеньях экосистемы Ивановского водохранилища рассмотрены закономерности распределения и поведения тяжелых металлов в системе источники техногенного загрязнения – водохранилище и его водосборная площадь, которые позволят оценить уровень загрязнения Волжского источника водоснабжения г. Москвы.

Ключевые слова: тяжелые металлы, донные отложения, поверхностные и поровые воды, макрофиты, почвенно-растительный покров, формы нахождения, источник питьевого водоснабжения г. Москвы, Ивановское водохранилище, экологическая геохимия.

В настоящее время система питьевого водоснабжения г. Москвы практически всецело связана с поверхностными водоисточниками. Характерная особенность поверхностных источников питьевого водоснабжения Москвы – их уязвимость перед антропогенным и техногенным воздействием. Водообеспечение Москвы осуществляется за счет Москворецкого и Волжского водоисточников, водосборная площадь которых включает в себя Московскую, Смоленскую и Тверскую области. Площадь водосбора Москворецко-Вазузской водной системы составляет 15, Волжской – 40 тыс. км². Волжский водоисточник представляет собой канал им. Москвы с системой водохранилищ. Одна из основных особенностей Волжского источника водоснабжения – высокое содержание в воде гуминовых веществ [17].

Тенденция изменения здоровья населения показала, что ухудшение экологического состояния окружающей среды самым непосредственным образом затрагивает биологию человека. Возрастающее биологическое и токсикологическое загрязнение хозяйственно-питьевых водных объектов ведет к существенному повышению уровня взрослой и детской заболеваемости. Особую проблему представляют собой вопросы влияния техногенного загрязнения вод тяжелыми металлами (ТМ), нефтепродуктами и т.д., обладающими канцерогенными, мутагенными и высокотоксичными свойствами. При этом воздействие химического загрязнения не всегда можно проследить непосредственно, а результат систематического потребления некачественной питьевой воды может сказаться много позже [9].

Основная цель данной работы заключалась в оценке уровня содержания ТМ и выявлении закономерностей распределения и поведения ТМ в системе источники техногенного загрязнения – водохранилище и его водосборная площадь, что позволяет оценить уровень загрязнения Волжского источника водоснабжения г. Москвы. Актуальность работы заключается в комплексном подходе к исследованию как абиотических звеньев экосистемы Ивановского водохранилища, так и биотических ее компонентов. Поскольку Ивановское водохранилище используется в качестве источника питьевого водоснабжения г. Москвы, очень важно оценить его современное экологическое состояние, а также проследить динамику изменения микроэлементного состава донных отложений (ДО), воды, высшей водной растительности за последние годы.

ИЗУЧЕННОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОЙ И НАЗЕМНОЙ ЭКОСИСТЕМАХ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Первые исследования поверхностных и подземных вод на этом участке р. Волги были проведены в конце XIX–XX вв. в связи с устройством дополнительного водоснабжения и развития судостроительства района Верхней Волги, а также строительством канала им. Москвы и Ивановского водохранилища. Ивановское водохранилище – одно из первых в нашей стране имеет комплексное назначение и одно из старейших в волжском каскаде. Введено в эксплуатацию в 1937 г. и используется для целей питьевого и промышленно-

го водоснабжения, гидроэнергетики, судоходства, рыбного хозяйства и рекреации.

После создания водохранилища рядом научно-исследовательских организаций было начато изучение гидрологического и геохимического режимов водохранилища, формирования его флоры и фауны [2, 11, 13].

В начале 1970-х гг. в Институте водных проблем (ИВП) РАН создана Ивановская научно-исследовательская станция (г. Конаково) с целью разработки научного мониторинга за состоянием Ивановского водохранилища. В 1980-е и 1990-е гг. в ИВП РАН и Институте минералогии, геохимии и кристаллографии редких элементов выполнялись исследования качества поверхностных и подземных вод, что позволило получить общую картину загрязнения ДО водохранилища микроэлементами, органическим веществом, нефтепродуктами и рассмотреть роль различных источников в формировании загрязнения водоема [12, 14, 16]. Тогда же в ИВП РАН начали проводить исследования, целью которых была разработка модели оптимальной структуры водоохранного комплекса, позволяющего поддерживать нормативное качество водных ресурсов. Результаты этих исследований свидетельствуют о том, что, во-первых, водоохранная зона водохранилища вносит заметный вклад в защиту водоема от поступления загрязняющих веществ с поверхностным стоком, во-вторых, загрязнение донных отложений ТМ в значительной мере зависит от сброса сточных вод и поступления микроэлементов с водами р. Волги [3, 12].

Существенный интерес представляют собой работы по изучению форм нахождения ТМ, а также о факторах, влияющих на миграцию ТМ в поверхностных водах Ивановского водохранилища [3, 4, 13, 15].

В работах по исследованию ТМ в почвах водосборного бассейна приводятся данные о фоновых содержаниях микроэлементов в почвах, почвообразующих и подстилающих породах, при этом особое внимание уделяется торфяным залежам. Вместе с тем, данных о формах нахождения ТМ в почвенном покрове района немного, практически отсутствуют данные о содержании ТМ в почвах вокруг наиболее крупных источников загрязнения окружающей среды на водосборной площади Ивановского водохранилища [6, 10, 12, 18].

Работы по изучению флоры Ивановского водохранилища, посвящены, главным образом, оценке видового состава растительных ассоциаций макрофитов, роли эпифитона в формировании качества воды [12, 13, 24]. Данные о содержании ТМ в наземной растительности водосборной территории ограничиваются сведениями о содержании ТМ в сельскохозяйственных видах [8].

Огромный вклад в загрязнение водных объектов вносят твердые и жидкие выпадения из атмосферы на поверхность водосборных бассейнов. Зарубежные и отечественные исследования показывают, что поступление ТМ в водоемы с атмосферными выпадениями сравнялось с их поступлением со сточными водами [16]. Исследование химического состава атмосферных осадков (снег, дождь) в большинстве работ сводилось к оценке геохимических параметров и содержания главных компонентов [12]. Вследствие трудности определения микроэлементов в атмосферных осадках число исследований их на водосборной площади Ивановского водохранилища невелико, а информация о формах нахождения ТМ в атмосферных осадках вообще отсутствует.

За рубежом проблеме оценки экологического состояния источников водоснабжения в последние годы уделяется большое внимание. Особый интерес, важность и актуальность представляют комплексные исследования экосистем различных водных объектов с позиции парагенетических комплексов [25–29, 32–35, 37, 40].

Таким образом, на протяжении многих лет в районе Ивановского водохранилища проводятся научные исследования по изучению гидрологического и геохимического режимов водохранилища, формирования его флоры и фауны, а также работы по оценке экологического состояния Ивановского водохранилища и его водосбора. Однако работ по системному изучению поведения ТМ в сопряженных биотических и абиотических компонентах экосистемы опубликовано мало. Недостаточная информация об источниках поступления ТМ, формах их нахождения и их миграции в экосистеме Ивановского водохранилища и его водосборной площади не позволяет дать достоверную оценку эколого-геохимического состояния водохранилища и проследить динамику изменения за последние десятилетия.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Полевые исследования района Ивановского водохранилища проводились с 1992 по 2009 г. и включали в себя опробование вод, ДО и высшей водной растительности водохранилища (макрофитов), а также почвенно-растительного и снегового покрова водосборной площади (рис. 1).

Для опробования ДО было выбрано 13 створов и 8 заливов от г. Твери до г. Дубны. Поверхностный слой ДО (0–5 см) отбирался в пластиковые емкости с помощью пробоотборника “трубка ГОИН” с борта катера. Масса влажной пробы составляла ~300 г. ДО высушивали при комнатной температуре и просеивали через сито $d = 0.5$ см.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ с дуговым разрядом (АЭС-ДР) с введением пробы в

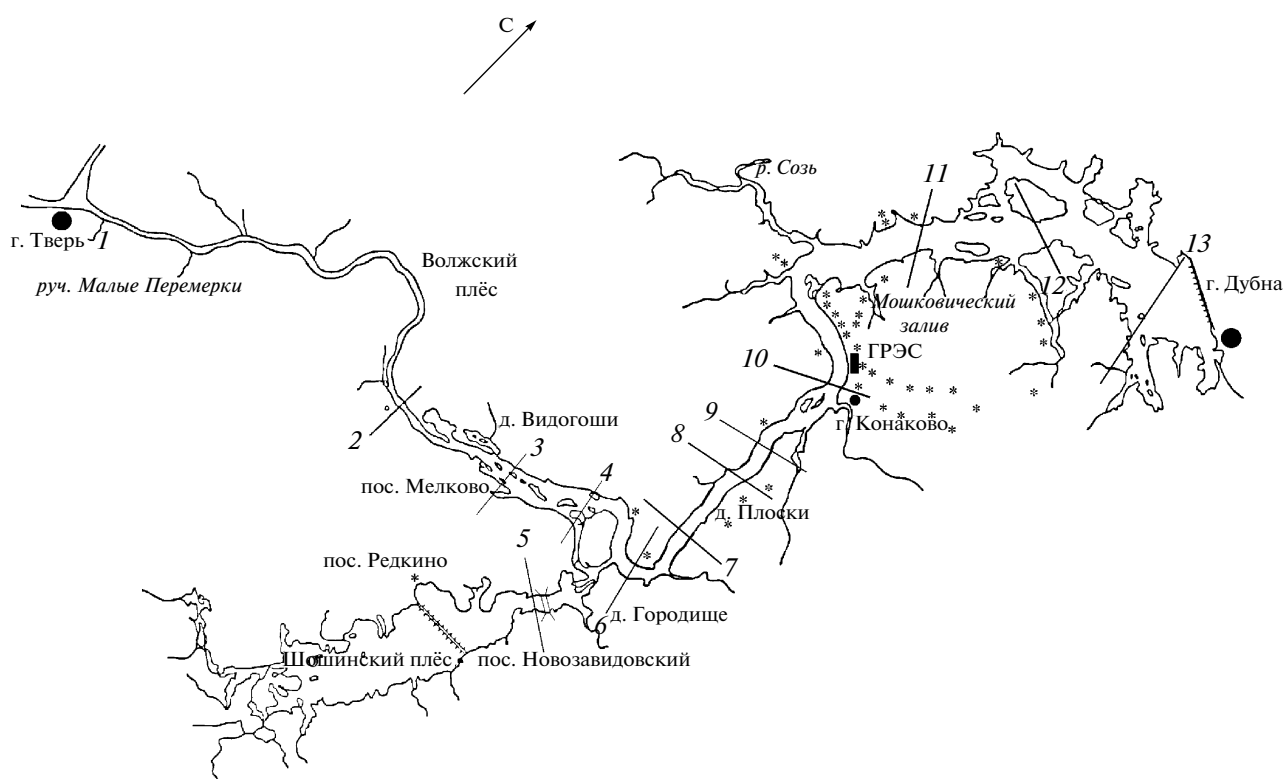


Рис. 1. Карта-схема опробования Ивановского водохранилища.

Створы опробования вод и ДО: 1 – ручей Малые Перемерки, 2 – Городня, 3 – Мелково, 4 – Низовка-Волга, 5 – Низовка-Шоша, 6 – Городище, 7 – Свердлово, 8 – Плоски, 9 – Карачарово, 10 – Конаково, 11 – Корчева, 12 – Клиницы, 13 – Дубна; * – точки опробования почвенно-растительного и снегового покрова.

дуговой разряд с потоком воздуха применяли для прямого одновременного количественного определения содержания As, Cd, Ni, Cr, V, Zn, Cu, Co, Pb, Mo, Fe, Mn в пробах ДО, почв, золы водных и наземных растений, сухих остатков природных и снеговых вод, а также ДО после их обработки экстрагентами (спектро-аналитический комплекс АИ-ЗК “Резонанс”). Для регистрации спектров использовали фотоэлектрическую кассету ФЭК9/3648 (ИСАН РАН, фирма “МОРС”) [19, 38, 39].

Поверхностные и поровые воды ДО, а также вытяжки из ДО и почв анализировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и методом атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовым атомизатором на установке фирмы Perkin Elmer [20]. Для отжигания поровых вод использовали лабораторный пресс фирмы Perkin Elmer.

Для ДО и почв проводилось исследование гранулометрического состава, рН водной вытяжки, концентрации гумуса, обменных форм P, K, Ca, Mg, S. Для проб воды были определены общие гидрохимические показатели по стандартным ме-

тодикам. Общий химический состав ДО определялся рентгено-флуоресцентным методом.

Полученные аналитические данные были обработаны с применением корреляционного и факторного методов математического анализа с помощью пакета программ “Gold-геохимик”.

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА И ЕГО ВОДОСБОРНОЙ ПЛОЩАДИ

В бассейне Ивановского водохранилища с площадью водосбора 41000 км² расположено 17 административных районов, 18 городов. В крупных городах сосредоточено основное промышленное производство, основу которого составляет машиностроительная, легкая, химическая, топливная промышленность, также развиты отрасли пищевая, целлюлозно-бумажная, полиграфическая, деревообрабатывающая и др. Энергетическая промышленность региона представлена Конаковской ГРЭС и тремя ТЭС, расположенными в г. Твери; все станции отводят нормативно-чистые и нормативно-очищенные

воды непосредственно в Ивановское водохранилище. Всего в бассейне находится 316 промышленных предприятий. Система оборотного водоснабжения имеется только на 42 предприятиях, в водные объекты сбрасывают жидкие промстоки 85 предприятий, остальные предприятия неочищенные стоки направляют на городские станции очистки. В пределах водосборного бассейна проживает свыше 1.8 млн. человек, причем непосредственно в береговой зоне располагаются города: Тверь (460 тыс. жителей), Дубна (49 тыс.), Конаково (44 тыс.) [8, 12].

Самый крупный промышленный центр на водосборной площади Ивановского водохранилища – г. Тверь. Здесь расположены такие крупные предприятия как АО “Тверская мануфактура”, Камвольный комбинат, АО “Тверской вагоностроительный завод”, домостроительный комбинат № 2, трест “Тверь строй № 1”, строительное управление № 844 АО “Волгодорстрой”, полиграфические предприятия, завод “Легмаш-деталь”, аэродром “Мигалово”, комбинат стройматериалов № 2, фирма “Тверис”, завод “Стеклопластик”, АО “Химволокно”, завод “Искож”. Руч. Малые Перемерки, впадающий в Волгу, долгие годы служит приемником сточных вод химических предприятий г. Твери (АО “Тверьхимволокно” и завода “Искож”). При работе предприятий на полную мощность воздействие сточных вод на состояние этого водотока прослеживалось даже визуально: сильный запах, серо-белая пена на поверхности и белесовато-серый цвет воды. В последние годы поступление сточных вод сократилось за счет снижения промышленных мощностей комбината и проведения реконструкции. Крупнейший источник сброса загрязненных сточных вод в водные объекты г. Твери – МУП “Водоканал”.

Город Конаково – районный центр Тверской обл., расположен непосредственно на берегу Ивановского водохранилища. В настоящее время г. Конаково – промышленный узел, основными предприятиями которого считаются Конаковская ГРЭС (введена в эксплуатацию в 1969 г.), фаянсовый завод им. Калинина, завод механизированного инструмента, завод металлоконструкций, живорыбный завод “Осетр”, ПУ “Водоканал”, пансионаты “Карачарово”, “Энергетик”, АО “Молоко”, Конаковская фетровая фабрика и др. Значительное загрязняющее влияние поверхностного стока сказывается на участках, где урбанизированные и промышленные территории непосредственно примыкают к водному объекту.

Конаковская ГРЭС (КГРЭС) – один из самых мощных источников загрязнения окружающей среды на водосборной площади Ивановского водохранилища. Влияние КГРЭС, как рассредоточенного источника загрязнения, на Ивановское

водохранилище и территорию его водосбора происходит разными путями: за счет атмосферных выбросов, поверхностного смыва с территории промплощадки во время дождей и снеготаяния, утечки загрязняющих веществ из шламокопителей и их поступления в грунтовые воды. Со дня основания и до середины 1980-х гг. станция работала на мазуте, затем начался перевод агрегатов КГРЭС на газовое топливо, что изменило характер и объемы загрязняющих веществ. В настоящее время электростанция сжигает в сутки в среднем 2737 тыс. м³ природного газа и 1645 т мазута, зольность которого составляет в среднем 0.12%, сернистость мазута – 1.9%. В атмосферу выбрасываются сернистый ангидрид, окись углерода, оксид и диоксид азота, углеводороды, серная кислота, фтористые соединения, хлор и др. В зольном остатке, кроме сернистых соединений, содержится огромный спектр химических элементов, в наибольших концентрациях – Fe, Ni, V, Hg, Sr. Атмосферные выбросы на КГРЭС осуществляются через две дымовые трубы высотой 180 м каждая и через одну трубу высотой 250 м. При сжигании мазута происходит налипание на трубы продуктов сгорания, которые смываются, а замазученные воды отводят на шламоотвалы. КГРЭС имеет шесть забетонированных шламовых карт, четыре из которых в период натурального эксперимента были переполнены токсичными отходами, содержащими ТМ. При наличии трещиноватости в емкостях карт они представляют значительную опасность с точки зрения поступления токсичных стоков в поверхностные и грунтовые воды. Значительное воздействие на состояние экосистем оказывает “тепловое загрязнение”, связанное со сбросом подогретых вод КГРЭС, используемых в технологических циклах. Сброс теплых вод осуществляется через отводящий канал в Мошковический зал.

Городские очистные сооружения г. Конаково несут основную нагрузку по очистке промышленных и коммунально-бытовых сточных вод. После переработки на городских очистных сооружениях сточные воды поступают в Мошковический зал. Качество сточных вод, сброшенных в Мошковический зал., по данным химических анализов специализированной инспекции, было признано неудовлетворительным, а работа очистных сооружений неэффективной. Конаково, как и большинство небольших городов Тверской обл., не имеет организованной ливневой канализации, т.е. сброс поверхностного стока в водохранилище без предварительной очистки наносит серьезный вред водным экосистемам [8, 12].

Основной контролируемый источник загрязнения Шошинского плеса – Редкинский опытный завод “РОЗ”, ориентированный на проведение работ в области элементоорганического синтеза и пиролитических процессов. Единственное законо-

ненное место захоронения токсичных промышленных отходов в области – полигон “РОЗ”, где к 1995 г. было захоронено 15 т контактной массы отходов синтеза фенилхлоранов, 150 т кадмия, 375 т меди, 3000 т сажи. Однако центр Госсанэпиднадзора настаивает на перезахоронении этих отходов, так как полигон расположен в водоохранной зоне Ивановского водохранилища, давно исчерпал резервные площади и нуждается в реконструкции [8]. Сброс сточных вод заводом осуществляется в Шошинский плес у дамбы, по которой проходит крупная железнодорожная магистраль Октябрьской железной дороги Москва–Санкт-Петербург. Количество грузовых и пассажирских перевозок по данному направлению возрастает ежегодно. Свой вклад в загрязнение окружающей среды вносит и интенсивное движение по автострате Москва–Санкт-Петербург, которая в нескольких местах пересекает водохранилище. В пос. Редкино также находится Редкинский катализаторный завод – старейшее в РФ предприятие по производству катализаторов на основе драгоценных металлов.

В Тверской обл. в пределах прибрежной полосы и зоны санитарной охраны рек и Ивановского водохранилища располагается 111 сельскохозяйственных объектов (сельскохозяйственные предприятия, фермы и птицефабрики). Практически все функционирующие животноводческие комплексы и фермы на водосборной площади водохранилища вводились в эксплуатацию без учета экологических требований. На большинстве из них сооружения биологической очистки требуют реконструкции [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С 1997 по 2001 г. в большинстве створов наблюдений вода в р. Волге по гидрохимическим показателям расценивалась как умеренно загрязненная, III класса качества. С 2001 по 2007 г. вода Ивановского водохранилища классифицировалась как загрязненная, за исключением участка в районе г. Дубны, где вода характеризовалась как грязная [9]. По результатам исследований авторов воды Ивановского водохранилища в июле 1999 г. характеризовались следующими содержаниями микроэлементов, мг/л: минерализация 339–447, Mo $14-31 \times 10^4$, Ni $1.7-4.6 \times 10^{-3}$, Pb $2.5-9.4 \times 10^{-3}$, Cu $2.7-7.1 \times 10^{-3}$, Zn $1.1-2.1 \times 10^{-2}$, Cd $1-3 \times 10^{-4}$, Cr $30-90 \times 10^{-4}$, Mn $4-7 \times 10^{-2}$, Co $2-3 \times 10^{-4}$, V $5-7 \times 10^{-4}$, As $2-3 \times 10^{-3}$, Ag $1-20 \times 10^{-4}$. В июле 2001 г. были получены следующие содержания, мг/л: минерализация 282–716, Mo $0.8-10 \times 10^{-4}$, Ni $0.7-7 \times 10^{-3}$, Pb $2.6-69 \times 10^{-3}$, Cu $1.1-110 \times 10^{-3}$, Zn $1.3-8.8 \times 10^{-2}$, Cd 1150×10^{-4} , Cr $1.9-37 \times 10^{-4}$, Mn $1.4-17 \times 10^{-2}$, Co $2.1-21 \times 10^{-4}$,

Fe $0.7-11.7 \times 10^{-1}$. Таким образом, в 1999 г. содержания Mo и Zn, а в 2001 г. Mo, Cu, Zn, Cd превышали ПДК для водоемов рыбо-хозяйственного назначения. ПДК вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого назначения превышены только в местах вблизи источников загрязнения – в руч. Малые Перемерки, в месте впадения Редкинского канала в Шошинский плес, у пос. Новозавидовский [23].

Анализ распределения ТМ в воде водохранилища показал, что распределение микроэлементов по створам вдоль русла Ивановского водохранилища неоднородно. В качестве основного показателя обобщенной оценки суммарной техногенной нагрузки использовался суммарный показатель загрязнения (СПЗ), который отражает общую нагрузку на объект, создаваемую всеми исследованными химическими элементами, и позволяет провести первичную оценку состояния окружающей среды. СПЗ рассчитывается по формуле: $Z_c = \Sigma(C_i - C_{\phi})/C_{\phi} + 1 = \Sigma K_k - (n - 1)$, где ΣK_k – сумма коэффициентов концентрации загрязнителей, C_i – аномальное содержание, C_{ϕ} – фоновое содержание, n – число химических элементов. Суммарный показатель загрязнения был отдельно рассчитан для воды и для донных отложений.

Первый максимум концентраций Mo, Ni, Zn, Cr, Mn, Sr, Co, Fe приурочен к руч. Малые Перемерки (СПЗ = 30–40). Второй максимум находится в районе Шошинского плеса в месте сброса из Редкинского канала (СПЗ = 26), где основные элементы-загрязнители воды водохранилища – Mo, Cr, Zn, Cd, Mn, Fe. В районе пос. Новозавидовский воды содержат высокие концентрации Mo, Pb, Zn, Cd, Mn (СПЗ = 70). Повышение концентраций Ni, Cu, Zn отмечено в воде отдельных створов в интервале между устьем Мошковицкого зал. и плотинной у г. Дубны. В створе Дубна (у плотины) СПЗ = 12. Следует отметить, что высокие концентрации ТМ в водах водохранилища, наблюдаемые у источников сброса промстоков, довольно быстро снижаются и уже на расстоянии первых километров соответствуют фоновым значениям (СПЗ < 3).

Химический состав ДО Ивановского водохранилища близок к составу четвертичных отложений Русской равнины. Различие состоит в более высоких содержаниях TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO, K_2O и в меньшем количестве кремнезема в ДО. Это следствие высокого содержания глинистых минералов в ДО. ДО Ивановского водохранилища отличаются более высокими содержаниями органического вещества. Исследования гранулометрического состава свидетельствуют о том, что ДО Ивановского водохранилища представлены в русловой части суглинками тяжелыми пылеватыми и суглинками легкими мелкопесчаными, русловые пробы отличаются высоким со-

держанием глинистой (до 9.6%) и илистой (до 4%) фракции. Донные отложения литоралей отличаются от русловых меньшими содержаниями глинистой и илистой фракций и в основном представлены супесями крупнопылевато-илистыми и песками связными крупнопылеватыми [21].

Распределение микроэлементов в ДО вдоль русла водохранилища имеет два максимума. Первый – более локальный и наиболее контрастный максимум концентраций Cu, Ni, Pb, Zn, Cr приурочен к устью руч. Малые Перемерки, который является приемником сточных вод химических предприятий г. Твери. В отдельных пробах осадков концентрации элементов многократно превышают принятые фоновые концентрации для ДО Иваньковского водохранилища. В Мошковическом зал. повышенные концентрации ТМ в ДО наблюдаются только в месте сброса коммунально-бытовых сточных вод г. Конаково. Содержания ТМ в ДО устья залива в месте впадения его в Иваньковское водохранилище соответствуют фоновым значениям. Второй максимум представляет собой достаточно обширную область повышенных концентраций Mo, Cu, Co, Ni, V, Mn, Cr, Fe. Он простирается от створа Плоски через створы Клиницы и Корчева к створу Дубна. В этой части водохранилища от створа Плоски до створа Дубна наблюдается общая для перечисленных элементов тенденция к повышению концентраций вниз по течению по направлению к плотине у створа Дубна.

Важно отметить, что для большинства проанализированных элементов (Mo, Ni, Cu, Co, V, Cr, Mn, Fe) происходит возрастание концентраций не только в ДО русла для створов, расположенных ниже Мошковического зал. (Клиницы Кочева, Дубна), но и в мелководных заливах вблизи плотины (Федоровском, Новосельском, Омутнинском). Это позволяет предположить, что плотина, расположенная рядом с г. Дубной, – механический барьер, где происходит снижение скорости течения реки и как следствие осаждение взвешенного материала, сопровождающееся накоплением микроэлементов в ДО.

Следует отметить, что для русловых проб прослеживается тенденция к повышению концентраций всех исследованных элементов относительно литоралей, что, возможно, связано с преобладанием глинистой фракции в осадках русла. Аналогичная закономерность отмечена и для СПЗ. В то же время осадки левой литорали створов Городище, Свердлово, Карачарово, Конаково и Дубна также характеризуются повышенными концентрациями этих элементов, что, скорее всего, связано с гидродинамическим фактором. Геоморфологические особенности Иваньковского плеса в большей степени способствуют аккумуляции наносов вдоль более пологого левого берега.

ДО правой литорали накапливают большие количества ТМ только в местах высокой техногенной нагрузки – створ у совхоза Мелковский, где проходит автострада Москва–Санкт-Петербург, а также в створах ниже г. Конаково и Мошковического зал. В створе Дубна максимальные концентрации ТМ получены для ДО левой литорали, где располагаются предприятия г. Дубны. Главенствующую роль в распределении микроэлементов в ДО по-прежнему играет гидродинамический фактор. Общее распределение ТМ в ДО хорошо согласуется с интенсивностью осадконакопления в различных участках водохранилища.

Анализ многолетних данных о содержании ТМ в ДО за исследуемый период позволяет сделать вывод о сохранении общего характера распределения ТМ в ДО Иваньковского водохранилища, т.е. меняются лишь уровни содержаний, особенно вблизи сбросов сточных вод, что напрямую зависит от уровня антропогенной нагрузки на экосистему водохранилища [21–23].

Как было указано выше, концентрации загрязняющих элементов в воде водохранилища быстро убывают по мере удаления от мест сбросов промстоков. Переход ТМ из воды в ДО происходит главным образом на геохимических барьерах в зоне смешения промстоков с волжской водой. Действительно, отмечаются максимумы в распределении элементов в ДО в устьях водотоков, куда осуществляется слив жидких отходов предприятий. Наиболее яркий пример такой системы – руч. Малые Перемерки.

Обработка аналитических данных по содержанию микроэлементов в ДО и воде, а также макрокомпонентов вод руч. Малые Перемерки с помощью метода факторного анализа выявила два резко различающихся типа геохимических обстановок, аппроксимируемых двумя доминирующими факторами. Первый фактор характеризует резко восстановительную щелочную среду, характерную для промстоков, и содержит высокие положительные нагрузки на V в ДО, на содержание в воде иона аммония, соединений фосфора и гидрокарбонат-иона, высокую отрицательную нагрузку на содержание O₂. Второй фактор, напротив, характеризует окислительную среду с нормальными значениями pH в зоне смешения вод ручья и водохранилища и имеет высокие положительные нагрузки на все микроэлементы в ДО, за исключением V. Распределение фигуративных точек на факторной диаграмме позволило реконструировать характер геохимических процессов как в самом ручье, так и за его пределами. Очевидно, что щелочную восстановительную среду в ручье создают поступающие туда промстоки предприятий г. Твери, обогащенные аммонием и органическими веществами. Это, по всей видимости, способствует восстановлению ванадия и частичному его

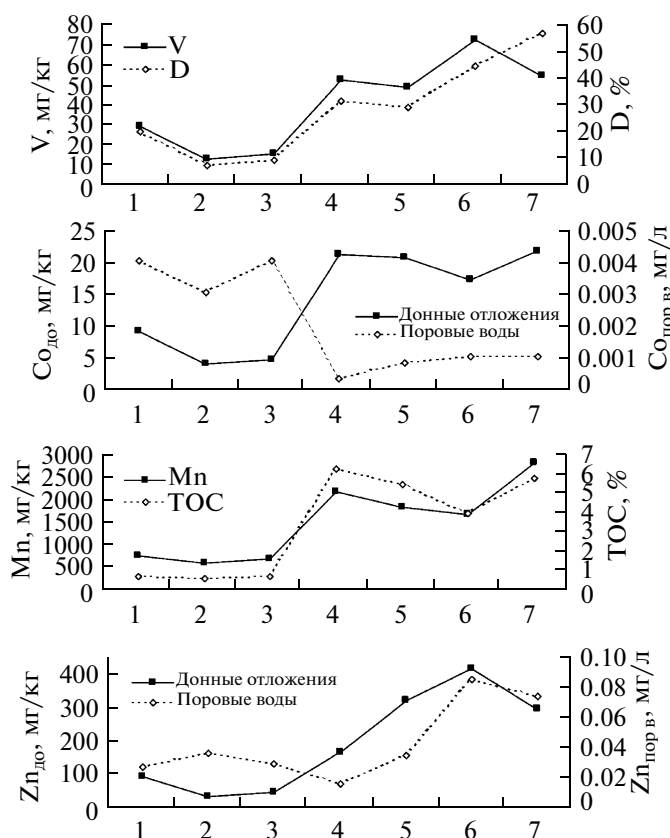


Рис. 2. Взаимосвязь между содержанием тяжелых металлов, суммарного органического вещества и гранулометрической фракции (<0.01мм) в донных отложениях различного состава и поровых водах. ТОС – суммарное содержание органического вещества. D – суммарное содержание гранулометрической фракции (<0.01мм).

осаждению. Остальные микроэлементы в значительной степени сохраняются в растворенном состоянии, скорее всего, за счет образования комплексных соединений с компонентами сбросных вод. В устье ручья после разбавления промстоков волжской водой возникает иная, окислительная обстановка. Таким образом, зона смешения промстоков с волжской водой представляет собой геохимический барьер физико-химического типа, на котором происходит осаждение всех микроэлементов в составе взвеси. Дальнейшее их перемещение вниз по течению происходит механическим путем и в основном контролируется гидродинамическими параметрами. Этим, скорее всего, объясняется синхронное поведение различных по химическим свойствам микроэлементов в ДО. В последние годы в результате смены геохимической обстановки в ручье происходят процессы ремобилизации ТМ из ДО, в которых они были закреплены в условиях восстановительной обстановки при поступлении стоков.

Другой тип барьеров, наблюдаемых в пределах Ивановского водохранилища, – механический барьер, который создается плотиной у створа Дубна.

Поскольку ДО представляют собой открытую систему и находятся в непрерывном массообмене с придонными слоями воды, большое значение имеет изучение состава поровых вод и физико-химических форм нахождения ТМ в ДО [38]. В табл. 1 приведены результаты анализа содержания микроэлементов в ДО, поровых и придонных водах. Как видно из таблицы, состав поровых вод существенно отличается от состава придонных вод более высокими содержаниями ТМ и макрокомпонентов (Са, Mg, Na, К), а также более низкими значениями рН в большинстве образцов. В результате физико-химических и биохимических процессов, протекающих на границе ДО – придонные воды, соединения ТМ способны высвобождаться в водную массу. Интенсивность миграционных потоков химических элементов в значительной мере определяется концентрационной диффузией. Сравнительное исследование состава поровых и придонных вод показывает, что для большинства ТМ градиент концентраций постоянно направлен из ДО в воду. При этом наблюдается прямая связь между уровнем содержания ТМ в поровых и придонных водах.

Сравнение распределения содержания ТМ в твердой фазе ДО и поровых водах показало, что в зависимости от литологического и гранулометрического состава образцов распределение ТМ между поровыми водами и твердой фазой осадков меняется (рис. 2). Например, это ярко проявляется для Со и Рb. В образцах ДО песчанного и супесчанного состава (пробы 1–3) преобладают соединения ТМ в растворенной форме; в суглинистых и глинистых пробах происходит переход из растворенной формы во взвешенную, что способствует накоплению Со в твердой фазе ДО.

Концентрация ТМ и суммарное содержание органического вещества в ДО изменяется аналогично, что свидетельствует об образовании нерастворимых металлоорганических соединений в результате процессов комплексообразования с органическим веществом и адсорбционных процессов.

Поведение каждого элемента в системе поровый раствор–твердая фаза осадков индивидуально (рис. 2). Наиболее типичными движущими силами интенсификации обмена тяжелыми металлами в системе ДО–поровый раствор–придонные воды являются градиенты изменения окислительно-восстановительных условий, значения рН, а также концентрация растворенного органического вещества [4, 30, 36].

Одновременное определение ТМ в твердой и жидкой фазе (поровых водах) ДО Ивановского водохранилища позволяет эффективно оценить

Таблица 1. Содержание тяжелых металлов в донных отложениях, придонных и поровых водах

D, %	Объект исследования	Концентрация микроэлементов в донных осадках, мг/кг, придонных и поровых водах, мг/л										ТОС, %	
		Fe	Mn	Co	Cu	Pb	V	Zn	Mo	Ni	Cd		
Проба № 1, руч. Малые Перемерки, суесь легкопесчанная													
19.44	донные отложения	25820	595	9.6	60.4	102.1	14.0	59.8	317.9	1.2	29.0	<0.012	0.55
	придонные воды	0.03	0.04	0.0006	0.003	0.005	0.002	0.005	0.074	0.001	0.02	0.0002	
	поровые воды	0.52	1.08	0.004	0.002	0.009	0.002	0.005	0.028	0.003	<0.01	0.0005	
Проба № 2, створ Клинды, русло, глина легкая илистая													
56.44	донные отложения	42230	2258	17.2	57.2	80.7	23.7	76.2	340.6	2.3	33.8	<0.12	5.59
	придонные воды	1.27	3.00	0.001	0.003	0.030	0.002	0.004	0.005	0.002	<0.01	0.003	
	поровые воды	9.26	7.62	0.001	0.003	0.032	0.001	0.006	0.075	0.004	<0.01	0.006	
Проба № 3, створ Мелково, русло, песок связный мелкозернистый													
6.60	донные отложения	10010	559.4	1.1	1.4	14.6	5.1	8.0	39.4	0.5	8.1	<0.012	0.42
	придонные воды	0.63	7.15	0.002	0.004	0.020	0.001	0.005	<0.004	0.002	<0.01	0.002	
	поровые воды	5.21	6.60	0.003	0.004	0.017	0.001	0.005	0.037	0.003	<0.01	0.004	
Проба № 4, створ Конаково, русло, суглинок тяжелый крупнопесчаный													
44.12	донные отложения	38050	1562	15.6	64.6	95.7	24.2	77.6	454.9	2.2	36.4	<0.012	3.81
	придонные воды	1.21	1.84	0.0006	0.006	0.009	0.001	0.003	0.009	0.003	<0.01	0.0002	
	поровые воды	4.36	4.07	0.001	0.004	0.01	0.001	0.008	0.086	0.004	<0.01	0.005	
Проба № 5, створ Плоски, русло, суглинок легкий крупнопылеватый													

степень подвижности элементов в системе ДО–поровые воды–придонные воды и определить опасность ДО как источника вторичного загрязнения водной массы.

Для получения количественной информации о формах нахождения ТМ в ДО использовали метод селективного растворения образца с последующим анализом жидкой фазы методами АЭС-ИСП и ААС и твердой фазы методом АЭС–ДР. При проведении химического фазового анализа по схеме прямой экстракции использовали бидистиллированную воду для выделения водно-растворимых соединений; 1 М водный раствор ацетата натрия, подкисленный уксусной кислотой до pH 7 для выделения легкообменных ионов; водный раствор, приготовленный смешением 1 М раствора ацетата натрия и уксусной кислоты в соотношении 1 : 2 (pH 3.9) для выделения ТМ, связанных с карбонатами; 0.1 М водный раствор NaOH для выделения фракции высокомолекулярного органического вещества гумусовой природы; 30%-ный водный раствор перекиси водорода для выделения сульфидов и органического вещества; реактив Честера, представляющий собой 0.8 М водный раствор гидроксиламина, растворенного в 27%-ной уксусной кислоте для выделения гидроксидов Fe и Mn; 1%-ный раствор HCl для выделения элементов, связанных с глинистыми минералами и органическим веществом, карбонатами и частично гидроксидами [19, 39].

Степень извлечения ТМ варьирует от 1 до 98% в зависимости от элемента и используемого реагента. При экстракции бидистиллированной водой для большинства проб извлечение не обнаружено. Только для проб левой литорали и русла створа Клиницы степень извлечения ТМ варьирует от 8 до 34% в зависимости от элемента. При экстракции 1 М раствором ацетата аммония (pH 7) для выделения фракции легко-обменных ионов также извлекалось незначительное количество ТМ. Для большинства образцов степень извлечения варьирует от 3 до 20% в зависимости от элемента. Ацетатный буфер при pH 3.9 извлекал Mn (42–50); Zn (15–70); Fe, Co, Ni, Pb, Cu (1.0–20%); степень извлечения других ТМ в пробах была ниже чувствительности метода. В этом случае извлекаются в основном фракции, легко растворимые в слабых кислотах, в том числе карбонаты и водорастворимые сульфаты. При извлечении веществ собственно гумусовой природы степень извлечения составляла для Mo 4–17, Cu 20–42, Ni 10–15, Fe 13–77%, что определяется сорбционными свойствами этих элементов и устойчивостью образующихся комплексов. Степень извлечения остальных элементов ниже, что определяется пределами обнаружения используемого метода. Сравнение этих данных с результатами, полученными после воздействия на исходную пробу экс-

трагентом, также извлекающим органическое вещество и некоторые сульфиды (перекись водорода с добавлением ацетата натрия), показывает, что степень извлечения ТМ уменьшается. Следовательно, в исследованных пробах ДО преобладают комплексные соединения ТМ с органическим веществом гумусовой природы.

Реактив Честера, экстрагирующий в основном металлы, входящие в состав решеток обломочных и глинистых минералов и связанные с гидроксидами Fe и Mn, а также сульфиды, имеет высокую степень извлечения ТМ – от 60 до 98% для Cu, Zn, Mn, Fe, Co, Pb. Для Ni, Mo переход в раствор – более низкий и составляет 30–50%; для V и Cr – от 1 до 40%. Высокая степень извлечения ТМ проявляется при использовании 1%-ного раствора HCl. В этом случае из ДО извлекаются металлы, связанные с глинистыми минералами и органическим веществом по механизму ионного обмена, карбонатами, а также свежесаживаемыми неустойчивыми гидроксидами Fe и Mn. Наибольшая степень извлечения получена для Cu, Zn, Mn (70–90%). Переход в раствор Pb, Ni, Mo, Co, Fe ниже и составляет 20–40%. Минимальная степень извлечения отмечена для V и Cr.

Таким образом, в типичных ДО Ивановского водохранилища среди подвижных форм доминируют те, что связаны с гидроксидами Fe и Mn. С органическим веществом связаны лишь Fe, Cu, Mo (до 77%), V (до 29%). Следует отметить, что переход Mn в щелочную вытяжку не обнаружен, а переход железа весьма высок (22–77%). Это подтверждает существование растворимых в щелочах соединений железа с гумусовыми кислотами. Обменно-сорбированные и карбонатные формы, извлекаемые ацетатом аммония и ацетатным буфером, составляют подчиненную долю и только в отдельных пробах достигают 20%. Исключение составляют цинк и марганец, для которых переход в ацетат-амонийную вытяжку весьма значителен (до 63 и 33% соответственно).

В условиях нарастающей техногенной нагрузки на водоемы повышается интерес к оценке современного состояния водоемов по уровню содержания ТМ в высшей водной растительности и к выявлению видов растительности, перспективных для использования при мониторинговых исследованиях. Авторами статьи большое внимание уделяется биогеохимическому подходу к исследованию экологического состояния экосистемы Ивановского водохранилища, оценка которого невозможна без исследования биотической составляющей. Биогеохимические циклы в водной экосистеме объединяют все потоки вещества в единое целое. Особая роль в выявлении антропогенного влияния на водные экосистемы принадлежит живому веществу. Высшая водная растительность играет важную роль в биотическом ба-

лансе, процессах формирования качества воды и миграции химических элементов, а также биологического режима водохранилища. Результаты определения микроэлементного состава высших водных растений целесообразно использовать для обнаружения как начальных этапов поступления загрязнителей в водоемы, так и длительных систематических антропогенных воздействий.

Было исследовано распределение микроэлементов (Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, V, Mo, Co, Fe, Mn) и макрокомпонентов (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca) в 16 основных видах макрофитов из различных экологических групп (гелофиты – водно-болотные растения, гидатофиты – полупогруженные растения, гидрофиты – погруженные в воду растения) [7, 23]. Средний химический состав основных видов высшей водной растительности Ивановского водохранилища представлен в таблице. Ряд содержания микроэлементов в макрофитах таков: Fe > Mn > Sr > Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > V > Co > Mo. Таким образом, наиболее интенсивно высшей водной растительностью вовлекаются в миграционные циклы Fe, Mn, Sr, Zn, Cu, Ni, Cr, а в наименьшей степени – Mo и Co. Максимальные содержания ТМ установлены в группе погруженных растений. ТМ накапливаются в органах растений неравномерно. Содержания большинства микроэлементов в корнях и соцветиях значительно больше, чем в листьях. Также установлено, что в начале вегетационного периода во время высокой физиологической активности высшая водная растительность накапливает ТМ в 1.5–4 раза больше, чем в конце вегетационного периода. Обнаруженные сезонные изменения в концентрировании ТМ могут зависеть от особенностей вегетации растения в разное время года, изменения скорости роста, интенсивности фотосинтеза, физиологического состояния макрофита, а также содержания ТМ в окружающей среде и поступления их из техногенных источников. Формация рдестов – специфический групповой концентратор ТМ, и она может быть рекомендована в качестве объекта мониторинга при контроле качества воды Ивановского водохранилища. Наравне с рдестом рекомендуется использование манника водяного.

Исследование состава ДО, придонных и поверхностных вод, а также наземной прибрежной растительности позволило авторам выявить основные источники загрязнения Ивановского водохранилища ТМ. Водная растительность, произрастающая на участках водохранилища, испытывающих высокую антропогенную нагрузку, характеризуется высоким уровнем содержания ТМ. Так, максимальные концентрации ТМ были получены в растительности из залива у совхоза Мелково и в створе Низовка-Шоша в Волжском плесе, у баз МОЛГМИ и Плоски, расположенных рядом друг с другом в Ивановском плесе. Правый

берег створа Низовка-Шоша испытывает высокую антропогенную нагрузку, поскольку здесь находится крупный промышленный и сельскохозяйственный центр (пос. Новозавидовский), и именно здесь установлен максимальный суммарный показатель загрязнения вод водохранилища ТМ. В створе Плоски рдест гребенчатый на левом берегу содержит большие количества ТМ по сравнению с правым берегом. Как уже отмечалось выше, осадки левой литорали в этом месте водохранилища характеризуются повышенными концентрациями ТМ по сравнению с правой литоралью. В разные годы одни и те же виды макрофитов накапливали различные количества ТМ, что объясняется быстрой реакцией растительности на изменение содержания загрязняющих веществ в водной среде.

Проведенные исследования позволили сделать выводы о том, что интенсивность накопления ТМ высшей водной растительностью зависит от принадлежности макрофита к той или иной экологической группе, вида макрофита, концентраций элементов и форм их нахождения в ДО и воде, а также от гидродинамических условий мест произрастания.

Для выявления основных источников загрязнения почвенного покрова в районе Ивановского водохранилища [23] полученные аналитические данные были обработаны с использованием факторного анализа. Так же как и для ДО, в поле геохимических нагрузок было выявлено два главных фактора, отражающих основные источники техногенного поступления ТМ в почвы: с промстоками, поступающими в водохранилище (руч. Малые Перемерки), и с атмосферными выбросами Конаковской ГРЭС. В первый фактор вошли Zn, Ni, Pb, Cr, Cu и в небольшой степени (с меньшей нагрузкой) V, характерные для данных промстков; а во второй – V и Ni – типоморфные элементы для атмосферных выбросов мазутных электростанций. Геохимические ассоциации элементов в почвах вблизи основных источников загрязнения те же, что были выявлены по результатам факторного анализа ДО.

Распределение микроэлементов по профилям вокруг Конаковской ГРЭС показало, что максимальные концентрации V, Ni и Cr наблюдаются в зоне 0.5–2.5 км. Наиболее контрастные максимумы отмечены “по факелу” Конаковской ГРЭС на северном и северо-восточном профилях.

Верхние гумусовые горизонты прибрежных почв также являются аккумуляторами ТМ, поступающих как в составе аэрозольных выпадений, так и с водами водохранилища в период паводков. Пойменные аллювиально-дерновые почвы водосборной площади отличаются от других типов почв низкой концентрацией микроэлементов, а также содержанием глинистых и илистых частиц

в верхних горизонтах, что связано с геоморфологическими особенностями района. Для разреза болотно-подзолистых оторфованных почв, расположенного вблизи ГРЭС, обнаружено загрязнение лесной подстилки элементами, типоморфными для атмосферных выбросов мазутных электростанций V, Ni и Cr. Для этого разреза высокие концентрации Cu, Cr, V, Ni, Co Zn также были получены в нижнем горизонте, с которым совпадает зеркало грунтовых вод, что может быть связано с поступлением ТМ из близлежащих шламоотвалов ГРЭС с грунтовыми водами.

Большая доля загрязняющих веществ, поступающих с поверхностным стоком, перехватывается растительностью береговых и аквальных природных комплексов. Приоритетную роль в этом процессе играют злаково-разнотравные луговые растительные сообщества. Именно наземная травянистая растительность наиболее динамично реагирует на высокие содержания ТМ в почвах и атмосферных выпадениях, при этом наземная травянистая растительность — важный элемент трофической цепи. Для подтверждения поступления микроэлементов с атмосферными выбросами КГРЭС были выполнены анализы ТМ в наземной травянистой растительности, которая отбиралась на тех же самых площадках, что и образцы почв. Содержание ТМ в наземной травянистой растительности района исследования следующие, мг/кг: Mo 0.02–13.8, Ni 0.3–7.7, Pb 0.33–5.4, Cu 2.3–30.3, Zn 0.3–279, Cr 0.2–1.8, Mn 23–1199, Co 0.04–0.46, Fe 73–863, V 0.2–319. Распределение микроэлементов в растительном покрове вокруг КГРЭС в радиусе 10–12 км имеет сходный с почвами характер: для большинства микроэлементов максимальные концентрации в растительности приурочены к 0.5–2.5-километровой зоне. В целом, величины коэффициентов биологического поглощения травянистой растительностью $K_b > 1$ (биологическое накопление микроэлементов) были получены для Zn, Mo, Cd, Mn, Cu, Pb, Ni и V; $K_b \leq 1$ характерны для Cr, V, Co, As, Fe. Максимальные величины коэффициентов биологического поглощения были отмечены для проб травянистой растительности, отобранных в наиболее загрязненной зоне на расстоянии 0.5–5 км от КГРЭС, особенно в северо-восточном и восточном направлениях, соответствующих преобладающим направлениям ветра.

В общем комплексе эколого-геохимических проблем остро стоит вопрос определения вклада отдельных источников в загрязнение окружающей среды. Потоки загрязняющих веществ, поступающие из таких источников, могут быть сопоставимы с природными, а формы нахождения элементов, в которых они поступают из этих источников, высокотоксичными и опасными для экосистем. Наиболее достоверный способ оценки аэротехногенной составляющей поступления за-

грязняющих веществ в окружающую среду — исследование химического состава снегового покрова. Снеговой покров — естественный накопитель загрязняющих веществ в течение длительного периода его формирования. Питание рек Европейской части России, р. Волги в том числе, в значительной мере происходит за счет атмосферных осадков. Это определяет важность и необходимость проведения эколого-геохимической оценки загрязнения снегового покрова с определением запасов в нем ТМ. В связи с этим была поставлена задача провести эколого-геохимическую оценку влияния атмосферных выбросов КГРЭС на загрязнение снегового покрова района Ивановского водохранилища и определить дальность переноса загрязняющих веществ. Исследование снегового покрова проводилось по четырем радиальным направлениям от КГРЭС (с различными ландшафтно-геохимическими характеристиками, антропогенными нагрузками и направлением факела дымовых выбросов) по тем же направлениям, что и почвенно-растительный покров. Снеговой покров района Ивановского водохранилища, сформировавшийся в атмосфере, относительно свободной от природных и антропогенных источников загрязнения, в целом характеризуется невысокими содержаниями ТМ компонентов химического состава. Основные элементы, типоморфные для выбросов КГРЭС, V, Mo, Ni, Fe, Cr. Эти элементы содержатся как в золе и шлаке шламоотвала, так и в газовой фазе и конденсационной пленке на поверхности частиц золы-уноса. Содержание ТМ в жидкой фазе снеговых проб в несколько раз выше, чем в твердой фазе снега (табл. 2). Полученные данные позволяют выделить в районе КГРЭС три зоны загрязнения снегового покрова с различным соотношением форм нахождения в нем ТМ.

Первая зона загрязнения снегового покрова занимает территорию в радиусе 0.5–1.0 км вокруг КГРЭС, включает промзону и прилегающую к ней территорию. Здесь наблюдаются высокие концентрации V, Fe, Cr, Mn, Mo, Ni, Cu как во взвеси, выделенной из снегового покрова, так и в фильтрате. Территория КГРЭС характеризуется невысокой пылевой нагрузкой (4.3 мг/л) и слабокислой реакцией среды (pH 5.8). Вероятно, загрязнение снегового покрова в радиусе 0.5–1.0 км связано с выпадением самых крупных и немногочисленных частиц золы-уноса. На берегу Мошкоческого зал. вблизи сброса подогретых вод КГРЭС и в 0.5 км от шламоотвала снеговой покров характеризуется низкими пылевыми нагрузками и слабокислой реакцией среды (pH 5.8), однако содержит в больших концентрациях V, Zn, Fe, Mn, Mo, Ni, Co, Cu, Pb в фильтрате снеговых проб, т.е. здесь аномалии ТМ в снеговом покрове формируются за счет водорастворимых форм ТМ. Только V, Fe, Ni и Cu содержатся в снеговой взве-

Таблица 2. Содержание микроэлементов в твердой и жидкой фазе снежного покрова

Место отбора пробы	Расстояние от Конаковской ГРЭС, направление	Масса взвеси, мг/л	Концентрация в твердой фазе, мг/кг; концентрация в жидкой фазе, мг/л × 10 ⁻⁴											
			Mo	Co	Cu	Ni	Pb	Cd	V	Fe	Sr	Zn	Cr	Mn
д. Свердлово	13 км, Ю	3.94	0.35 17.4	0.63 26.6	5.63 20.3	4.50 15.4	9.67 7.6	0.46 1.8	5.76 6.6	912.0 147.0	5.4 5.3	27.0 63.0	9.0 12.6	23.80 61.6
пос. Весна	17 км, Ю	3.79	0.13 41.2	0.11 2.1	2.23 16.8	1.36 15.4	4.41 9.7	0.18 1.2	1.30 9.8	344.0 413.0	0.7 7.8	25.3 63.0	2.0 63.0	8.71 161.0
Территория КГРЭС	0.5 км, Ю	4.30	0.50 25.1	0.30 2.1	13.00 21.6	21.20 31.2	7.21 13.1	0.16 1.0	10.00 31.2	952.0 606.0	1.4 3.1	23.7 75.0	6.5 12.6	34.80 126.0
г. Конаково, берег р. Волги	2 км, З	8.50	0.22 15.4	0.25 5.0	4.63 19.2	3.80 11.5	8.68 21.4	1.54 0.3	2.40 38.5	525.0 750.0	1.7 4.1	27.1 71.0	3.93 13.3	10.70 77.7
Мошковичский залив, сброс вод КГРЭС	2 км, СЗ	5.20	0.26 4.9	0.31 9.6	7.53 22.0	9.34 18.6	7.51 16.6	0.12 0.8	5.05 33.3	812.0 650.0	2.5 2.6	27.0 102.4	5.8 11.2	16.00 106.0
берег канала им. Москвы, паром	22 км, СВ	6.10	0.28 7.6	0.27 1.4	5.53 18.2	3.60 14.0	14.10 23.0	0.25 1.1	2.81 8.0	940.0 301.0	1.6 5.0	65.0 94.5	7.7 11.5	18.50 39.2
д. Новошино	20 км, Ю	7.40	0.29 6.6	0.34 8.4	3.98 14.7	5.10 10.4	10.00 8.6	0.26 0.3	4.40 8.0	1200.0 680.0	2.8 0.1	59.0 90.5	4.8 15.4	20.40 74.0
д. Домкино	20.5 км, СВ	15.60	0.95 4.8	1.85 1.2	15.30 16.8	12.30 11.2	35.50 8.7	1.15 0.7	8.70 7.7	2280.0 710.0	11.6 6.7	46.0 87.5	16.3 9.4	75.80 42.0
д. Дмитрова гора	15.5 км, В	3.20	0.25 13.2	0.18 0.8	5.23 17.5	2.44 14.7	12.90 13.2	0.17 1.2	3.80 11.9	730.0 448.0	2.1 7.4	31.0 70.0	5.2 13.6	18.40 39.2
д. Малое Новоселье	11 км, С	4.80	0.24 17.0	0.15 1.4	5.73 16.5	2.78 13.9	12.90 14.5	0.22 1.2	4.70 15.2	630.0 568.0	0.9 6.3	36.0 72.6	7.4 12.5	15.40 198.0
д. Юрьево	12.5 км, СВ	2.40	0.14 5.4	0.19 6.1	2.73 16.5	1.70 12.8	6.61 7.3	0.12 1.2	1.90 9.2	450.0 616.0	0.4 1.3	21.0 73.2	5.1 11.6	10.20 183.0
д. Юренево	12 км, В	4.60	0.24 3.6	0.23 5.9	4.93 13.2	5.47 8.6	8.26 5.6	0.18 0.7	3.91 10.6	975.0 568.0	1.7 0.7	28.0 76.0	8.9 13.8	12.00 35.0
д. Белавино	6 км, В	4.00	0.23 2.0	0.17 1.4	4.23 34.0	3.62 9.6	12.90 14.9	0.16 1.1	4.10 16.8	980.0 606.0	1.7 4.3	45.0 150.0	7.0 8.7	14.80 27.0
д. Плоски	11 км, Ю	2.70	0.09 2.1	0.06 9.1	1.73 15.7	1.00 13.2	4.30 8.8	0.08 1.0	1.88 15.1	310.0 195.0	0.1 3.5	8.5 69.3	3.5 9.1	6.65 44.0
д. Речицы	4 км, СВ	5.60	0.14 4.7	0.10 2.1	1.53 269.0	2.23 26.2	5.31 16.6	0.08 0.9	2.30 32.0	660.0 550.4	1.0 5.8	27.0 76.8	2.8 14.7	8.55 27.5
д. Речицы	3 км, В	7.10	0.46 2.4	0.38 1.5	8.69 12.0	10.20 12.0	23.30 6.5	0.40 0.9	5.50 20.4	1610.0 610.0	10.4 3.7	74.0 58.8	9.0 8.7	28.00 20.4

Примечание. Числитель — концентрации в твердой фазе снеговых проб, мг/кг. Знаменатель — концентрации в жидкой фазе, мг/л × 10⁻⁴.

си в несколько повышенных концентрациях. Снеговой покров г. Конаково вообще характеризуется иным, отличным от территории КГРЭС, составом аномалии и формами нахождения ТМ в снеговом покрове. Здесь были обнаружены максимальные концентрации Cd в снеговой взвеси, а в фильтрате снеговых проб содержатся Mo, Pb, V, Fe в повышенных концентрациях. Кроме того, снеговой покров в г. Конаково характеризуется высокими значениями пылевых выпадений (8.5 мг/л).

Вторая зона загрязнения снежного покрова, удаленная от КГРЭС на 3 км на восток (д. Речицы), отличается максимальными значениями концентраций большинства микроэлементов (V, Fe, Cu, Ni, Pb, Cr, Sr) в жидкой фазе снеговых проб и слабокислой реакцией (рН 6.09), при том, что во взвеси эти элементы находятся в небольших концентрациях. Видимо, здесь находится зона осаждения субмикронных частиц, которые находятся в атмосфере в 10 раз дольше, чем частицы микронных размеров, и, соответственно, переносятся на большие расстояния. Именно субмикронные частицы в наибольшей степени адсорбируют на поверхности ТМ и органические соединения, которые находятся в подвижной (водорастворимой) форме. В этой зоне также можно ожидать аномалии полициклических ароматических углеводородов включая бензапирен. Наличие подвижных форм ТМ в снеговом покрове представляет наибольшую экологическую опасность для экосистем, поскольку именно эти формы в первую очередь включаются в миграционные процессы. Высокая проникающая способность субмикронных частиц и высокая поверхностная концентрация ТМ в конденсационной пленке — два определяющих фактора, повышающих негативное воздействие атмосферных выбросов на организм человека, животные и растительные сообщества. Третья зона загрязнения снежного покрова непосредственно примыкает ко второй и находится в 4 км от КГРЭС на северо-восток. Здесь все исследованные микроэлементы (V, Fe, Mn, Cr, Zn, Mo, Co, Cu, Ni, Pb, Cd, Sr) в составе снега находятся в виде взвеси, и только V и Fe присутствуют в фильтрате в повышенных концентрациях. Следует отметить, что максимум выпадений ТМ в составе твердых аэрозольных частиц в снеговом покрове на расстоянии 4 км на восток от КГРЭС совпадает с максимумом содержаний ТМ в почвах и наземной растительности. Для этого участка также получены высокие значения пылевой нагрузки (содержание взвеси в снеговом покрове 7.1 мг/л). Видимо, на эту область приходится второй максимум выпадения зольных частиц.

В 20.5 км от КГРЭС (д. Домкино) загрязнение снежного покрова, вероятно, не связано с атмосферными выбросами КГРЭС. Здесь повышение содержания всех исследованных элементов обна-

ружено только во взвеси снеговых проб, вместе с тем только Fe и Sr, кроме взвешенной формы, находятся еще и в растворенной части в высоких концентрациях. Видимо, этот район находится в зоне влияния промышленных предприятий г. Дубны.

По характеру распределения ТМ в снеговом покрове и почвах района Ивановского водохранилища можно сказать, что наибольшее влияние выбросов КГРЭС приходится на 0.5–2.0-километровую зону вокруг КГРЭС и 35-километровой зону в северо-восточном направлении от источника по “факелу” дымовых выбросов. Таким образом, выявлено наличие и пространственное совпадение максимумов концентраций ТМ в почвенном, растительном и снеговом покрове района КГРЭС “по факелу” в северо-восточном направлении. На исследуемой территории наряду с контролируруемыми источниками (КГРЭС) существенный вклад в загрязнение водосборной территории Ивановского водохранилища вносят неконтролируемые источники загрязнения снежного покрова, такие как предприятия промышленности и городской инфраструктуры городов Дубна и Конаково.

Наибольшую опасность в загрязненных почвах представляют подвижные формы ТМ, способные усваиваться наземной растительностью, а также поступать в водохранилище с грунтовыми водами. Формы нахождения ТМ были исследованы в трех наиболее распространенных типах почв. Поскольку гумусовый горизонт почв — биогеохимический барьер способен аккумулировать загрязняющие ТМ, ниже приводятся данные по формам нахождения ТМ именно в этих горизонтах в болотно-подзолистых оторфованных и дерново-среднеподзолистых почвах.

Доля подвижных водорастворимых соединений ТМ в гумусовом горизонте болотно-подзолистых оторфованных почв района исследования составляет для Pb, Mo, Cr 20%; Ni, V 48–56; Fe, Cu 27–31; Mn 0; Co 11%. Для гумусового горизонта дерново-среднеподзолистых почв доля водорастворимых соединений несколько меньше и составляет для Pb, Mn, Co 11–19; Ni, Mo, V, Cu, Cr 21–27; для Fe 9%. Доля водорастворимых соединений Mn, напротив, возрастает. При экстракции 1 М раствором ацетата аммония (рН 7) из гумусового горизонта болотно-подзолистых оторфованных почв извлекалось незначительное количество микроэлементов, Mn 13, Fe 23%. Процент извлечения всех ТМ из дерново-среднеподзолистых почв составляет от 10 до 30%. Ацетатный буфер при значении рН 3.9, экстрагирующий фракцию легкообменных ионов, извлекал из обоих типов почв существенно большие количества всех ТМ (до 52%). Степень извлечения микроэлементов раствором NaOH не зависит от типа почв и

составляет для Pb, Mo, Co, Cr не более 23, для Ni, Cu, V ~ 50, а Fe ~ 30%. Доля Mn в дерновых почвах составила 20, а в болотных 0%. Самая высокая степень извлечения ТМ достигается при использовании реактива Честера (20–50%), но она несколько ниже, чем для ДО. Лишь для дерновых почв переход в раствор Pb и Co составляет 74 и 100% соответственно. Близкая степень извлечения ТМ проявляется при экстракции ТМ 1%-ным раствором HCl.

Таким образом, в целом, содержание подвижных форм ТМ в гумусовом горизонте почв выше, чем в ДО (рис. 3). Однако следует отметить, что в ДО преобладают формы ТМ, связанные с гидроксидами Fe и Mn, а в почвах – более растворимые формы и формы, связанные с веществом гумусовой природы.

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА С 1992 ПО 2009 г.

С 1992 по 2001 г. в связи с общим экономическим спадом в Российской Федерации, коснувшимся непосредственно промышленности и сельского хозяйства исследованного региона, наблюдалась тенденция к снижению объемов контролируемого сброса загрязняющих веществ в Иваньковское водохранилище (рис. 4) [8]. В последнее десятилетие проводимые водоохранные мероприятия в бассейне Иваньковского водохранилища благотворно сказались на улучшении экологического состояния одного из важнейших водоисточников г. Москвы. Динамика загрязнения ДО водохранилища ТМ обусловлена целым рядом факторов: вариациями составов и объемов промстоков и атмосферных выбросов конкретных источников антропогенного загрязнения в исследованный период, гидродинамическими и физико-химическими особенностями аккумуляции ДО, геохимическими свойствами микроэлементов, формами их нахождения и т.д.

С 2001 г. по данным комитета природных ресурсов Тверской обл. проведены мероприятия по реконструкции и ремонту канализационных сетей г. Твери, ликвидации несанкционированных свалок, ремонту локальных очистных сооружений на ряде предприятий, монтажу установок для утилизации отходов производства, что незамедлительно сказалось на улучшении экологической ситуации. По результатам исследований авторов, с 2001 по 2009 г. произошло заметное снижение содержаний ТМ в ДО руч. Малые Перемерки – приемника сточных вод предприятий г. Твери и в створе Городня, расположенном ниже по течению от г. Твери (табл. 3). В 1992 и 1995 гг. содержания ТМ в ДО этих створов наблюдения многократно превышали фоновые значения.

Наиболее четко динамика интенсивности работы предприятий, функцией которой был объем сбросов и накапливаемых на полигоне отходов, отразилась на составе ДО Шошинского плеса в месте сброса “РОЗ”. В распределении ТМ в ДО по годам имеется четкий минимум в 1992 и 1995 гг., отражающий снижение интенсивности работы предприятия в связи с общим экономическим спадом. В 2001–2005 гг. содержание ТМ в ДО данного створа резко возросло, что, вероятно, связано либо с увеличением объемов выпускаемой продукции, введением новых производственных линий, либо с поступлением ТМ из полигона, десятки лет аккумулирующего токсичные отходы производства.

Следующий крупный источник загрязнения ДО ТМ – г. Конаково. Характер распределения ТМ в ДО правой литорали этого створа за 1992, 1995, 2001 и 2005 гг. показывает постепенное увеличение антропогенной нагрузки с 1995 по 2005 г., что приводит к синхронному увеличению содержания ТМ в ДО этого створа. Такая синхронность в поведении ТМ свидетельствует о том, что поверхностный сток с городских территорий и промплощадок – один из наиболее значительных источников загрязнения в бассейне Иваньковского водохранилища.

Многолетняя динамика содержаний ТМ в устье Мошковичского зал., куда сбрасываются промстоки КГРЭС и коммунально-бытовые стоки г. Конаково, иллюстрирует другую особенность экономического спада – плохую работу очистных сооружений. Именно на 1992 и 1995 гг. здесь приходятся максимальные концентрации ТМ в ДО. С 2001 г. работа городских очистных сооружений улучшается после их реконструкции, что сказывается на существенном снижении концентраций всех исследованных ТМ в последующие годы (2001–2009 гг.). Концентрации V, Cr, Ni – элементов, типоморфных для выбросов мазутных электростанций, имеют максимумы в 1992, 1995 и 2001 гг., что связано с увеличением доли мазута в топливном балансе Конаковской ГРЭС в данный период.

Створы, расположенные в приплотинной части водохранилища (Корчева, Клиницы, Дубна), имеют большое сходство в распределении ТМ в ДО за исследованный период времени. Максимальные содержания ТМ в этих створах наблюдались в 1998 и 2001 гг. К 2005 г. происходит явное снижение содержаний ТМ в ДО, в последующие годы дальнейшего роста содержаний ТМ не наблюдается.

Таким образом, анализ многолетних данных о содержании ТМ в ДО показывает, что содержание ТМ в ДО – надежный индикатор антропогенной нагрузки на экосистему Иваньковского водохранилища.

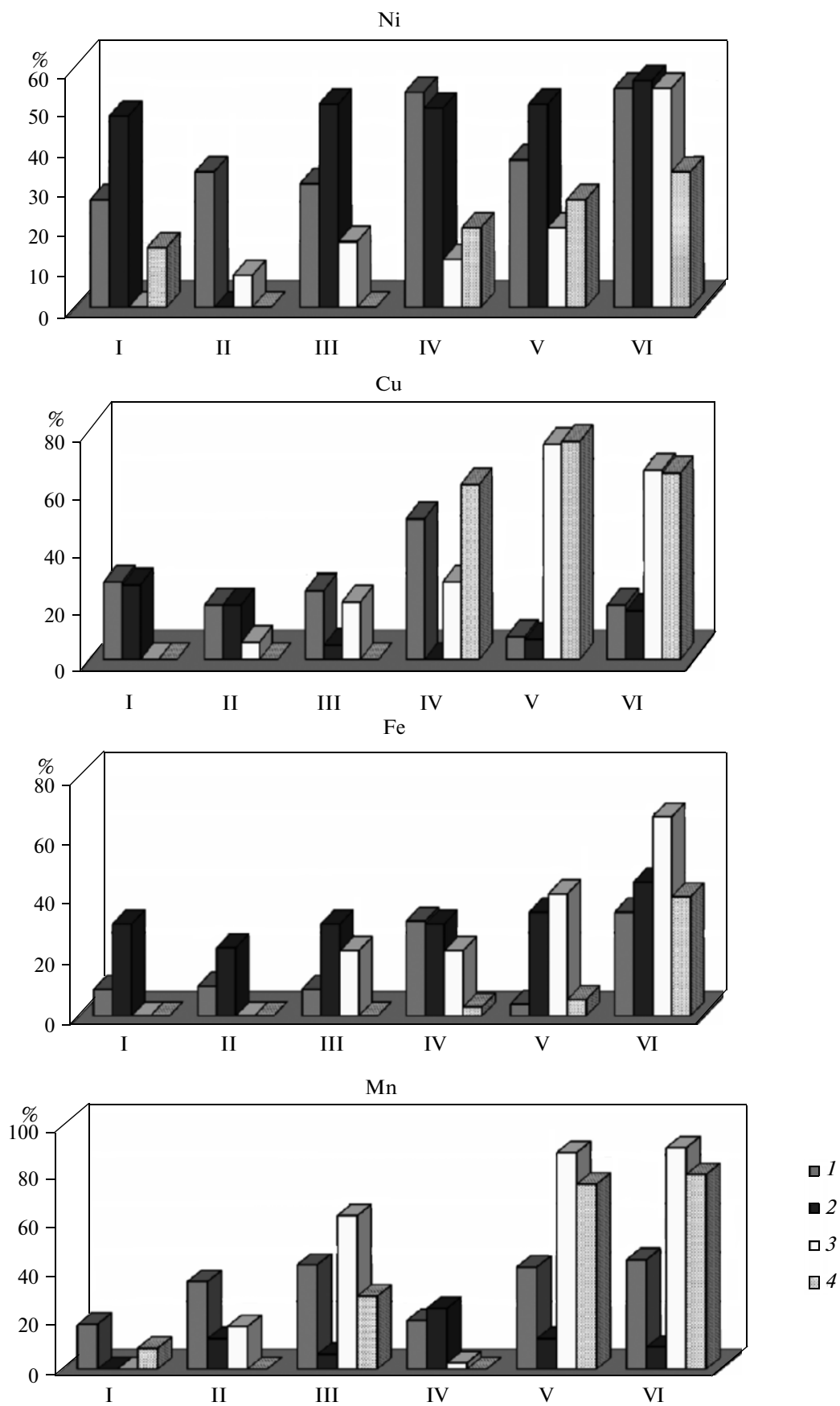
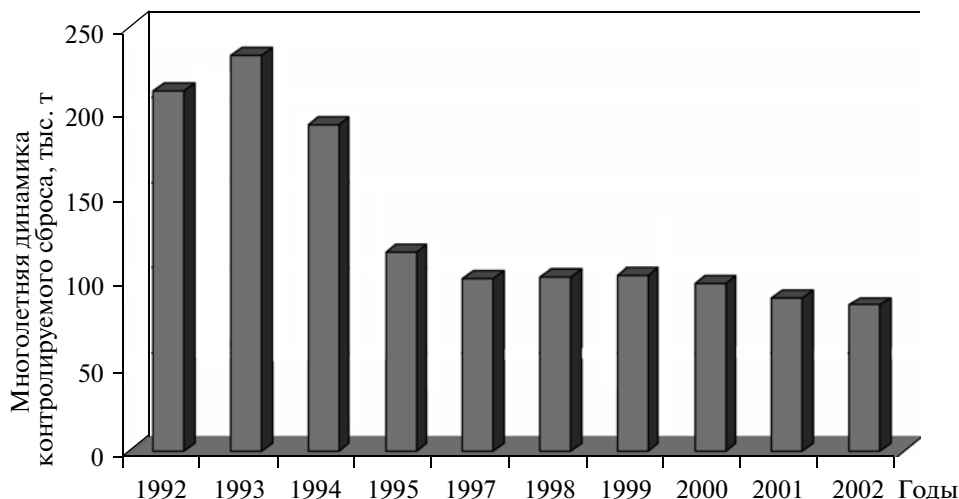


Рис. 3. Извлечение тяжелых металлов различными экстрагентами (в %).

Почвы: 1 – дерново-среднеподзолистая, 2 – болотно-подзолистая. Донные отложения: 3 – створ Плоски, правый берег; 4 – створ Плоски, русло. Экстрагенты: I – вода, II – $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, III – ацетатный буфер, IV – NaOH , V – HCl , VI – реактив Честера.

**Рис. 4.** Динамика объема контролируемого сброса сточных вод в бассейне Иваньковского водохранилища.

ВЫВОДЫ

Выполненное в процессе настоящей работы исследование распределения и форм нахождения Cu , Zn , Pb , Cr , Ni , Co , V , Mo , Mn , Fe в каждом из взаимосвязанных звеньев водной и наземной экосистем Иваньковского водохранилища позволило воссоздать качественную эколого-геохимическую картину поведения поступающих с антропогенными потоками ТМ в условиях типичного водохранилища средней полосы.

В экосистему Иваньковского водохранилища техногенное поступление ТМ происходит преимущественно в составе двух антропогенных потоков: жидких (при сбросе промстоков в воды водохранилища) и атмосферных аэрозольных выпадений (за счет выбросов тепловых электростанций и транспорта). Влияние Конаковской ГРЭС происходит за счет атмосферных выбросов и миграции ТМ в грунтовые воды из шламоотвала. Основные загрязнители вод Иваньковского водохранилища – промстоки предприятий городов Тверь, Конаково и пос. Редкино.

ТМ, поступающие с жидкими промстоками в сбросные каналы и ручьи, сообщающиеся с водохранилищем, могут находиться в растворенном состоянии до тех пор, пока не изменится состав вод и физико-химические условия в этих водотоках. Характерные места трансформации составов сбросных вод – геохимические барьеры, возникающие в зонах смешения сравнительно малых объемов этих вод с несравненно большими объемами вод водохранилища. В результате этого про-

цесса на геохимических барьерах происходит синхронное осаждение всех исследованных ТМ и органических соединений и переход их в ДО.

Дальнейшая судьба этих ТМ связана с ДО. Как показали исследования авторов, основная часть ТМ в последних связана с гидроксидами Fe и Mn . При этом Cr наиболее тесно связан с Fe , Zn с Mn , а V входит в состав гуматов Fe . Mo и Cu находятся в каких-то иных формах гумусового вещества ДО. Основные источники гумуса, Fe и Mn в водах водохранилища, скорее всего, притоки р. Волги, дренирующие заболоченные пространства ее бассейна. Все формы, аккумулирующие ТМ, находятся в составе илистой гранулометрической фракции осадков. Перемещение загрязненной ТМ илистой фракции вниз по течению приводит к ее накоплению на механическом барьере вблизи плотины у г. Дубны.

Аэрозольные выпадения, связанные с выбросами КГРЭС, приводят к попаданию на поверхность водного зеркала водохранилища, в первую очередь, элементов, типоморфных для золы мазута, V , Ni , в меньшей степени Cr . Это приводит к дополнительному загрязнению ДО и высшей водной растительности.

Почвенный покров, особенно его верхние гумусовые горизонты, также аккумулятор ТМ, поступающих как в составе аэрозольных выпадений, так и с водами водохранилища в период паводков. Формы нахождения ТМ в гумусовом горизонте почв существенно отличаются от их форм в ДО водохранилища. Почвы содержат

Таблица 3. Динамика содержания микроэлементов в донных отложениях с 1992 по 2009 гг.

Место отбора	Год	Содержание в донных отложениях, мг/кг					
		V	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Руч. Малые Перемерки, устье	1992	21	350	175	810	3000	220
	2001	88	69	26	24	8	16
	2004	59	60	27	102	317	14
Городня	1992	24	23	18	123	530	25
	1995	320	150	44	65	320	18
	2005	9	1	6	11	46	5
Шошинский плес в месте сброса Редкинского канала	2009	13	20	8	11	109	8
	1992	20	13	15	25	78	17
	1995	10	30	2	3	6	3
Конаково	2001	129	65	45	34	32	24
	2005	80	72	47	40	172	30
	1992	30	52	58	111	580	36
	1995	74	30	17	19	70	6,5
	2001	165	155	35.5	88	270	26.5
	2004	72	73	44	105	420	25
	2005	99	103	61	139	468	37
	2009	79	106	36	82	270	35
	1992	19	14	35	35	96	14
Мошковический залив, устье	1995	83	53	29	40	380	33
	2001	127	72	36	10	10	9
	2005	10	2	6	8	19	6
Корчева	2009	9	34	6	13	95	7
	1992	27	30	10	86	410	32
	1998	185	113	28	295	102	16
	2001	173	96	52	105	470	32
	2005	88	75	41	88	419	29
	2009	85	112	39	92	292	39
Клинцы	1998	177	80	22	310	81	11
	2001	108	125	42	55	630	25
	2004	54	79	44	92	300	22
Дубна	2005	64	74	45	87	300	27
	2009	63	95	32	85	307	30
	1998	34	7	3	21	5	3
	2001	120	99	43	59	900	27
	2005	82	49	41	95	477	29
	2009	40	54	21	73	290	20

сравнительно высокие концентрации легкоподвижных (водорастворимых, обменных) форм ТМ, доля которых достигает 50%. Кроме того, в гумусовых горизонтах почв ТМ в основном связаны с почвенным гумусом, и в меньшей степени — с гидроксидами Fe и Mn. Все это свидетельствует о возможности вымывания ТМ из почв и вторич-

ного их поступления в воды водохранилища. Таким образом, почвы, с одной стороны, способствуют очистке воды водохранилища, а с другой могут быть источником его повторного загрязнения за счет как жидкого, так и твердого стока.

Многолетние исследования распределения ТМ в экосистеме Иваньковского водохранилища

свидетельствуют об улучшении экологического состояния одного из основных источников водоснабжения г. Москвы, что определяется снижением содержания ТМ в ДО и воде в результате водоохраных мероприятий, проводимых в Тверской обл.

Авторы выражают благодарность Н.В. Кирпичниковой, Л.П. Федоровой, И.Л. Григорьевой (ИВП РАН) за помощь в проведении экспедиционных работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бреховских В.Ф., Казмирук Т.Н., Казмирук В.Д.* Донные отложения Иваньковского водохранилища. М.: Наука, 2006. 253 с.
2. *Буторин Н.В., Зиминова Н.А., Кудрин В.П.* Донные отложения Верхневолжских водохранилищ. М.: Наука, 1975. 155 с.
3. *Варванина Г.В., Кочарян А.Г., Лапин И.А. и др.* Экспериментальное изучение форм нахождения органического вещества и тяжелых металлов в водах Иваньковского водохранилища // *Вод. ресурсы*. 1988. № 4. С. 96–102.
4. *Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.М.* Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов // *Гуминовые вещества в биосфере*. М.: Наука, 1993. С. 97–117.
5. *Ганеева М.В., Законнов В.В., Ганеев А.А.* Локализация и распределение тяжелых металлов в донных отложениях водохранилищ Верхней Волги // *Вод. ресурсы*. 1997. Т. 24. № 2. С. 174–180.
6. *Григорьева И.Л., Ланцова И.В., Тулякова Г.В.* Геоэкология Иваньковского водохранилища и его водосбора. Тверь: Булат, 2000. 248 с.
7. *Гришанцева Е.С., Сафронова Н.С., Кирпичникова Н.В., Федорова Л.П.* Закономерности распределения микроэлементов в высшей водной растительности Иваньковского водохранилища // *Геозология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*. 2010. № 3. С. 223–231.
8. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Тверской области в 2002 г. Тверь: Государственный комитет по охране окружающей среды Тверской области, 2003. 130 с.
9. Доклад о состоянии и охране окружающей среды Российской Федерации (водно-ресурсный потенциал). Аналитический материал Всероссийского общества охраны природы. М.: НИА Природа, 2006. 276 с.
10. *Иванов К.А., Рюхина Т.П., Соловьева Л.Н. и др.* Микроэлементы в окружающей среде Калининской области и их содержание в лечебно-профилактическом питании рабочих // *Формирование и прогноз природных процессов*. Калинин: Калининский государственный университет, 1980. С. 107–114.
11. Иваньковское водохранилище и его жизнь // *Тр. ИБВВ АН СССР*. Вып. 34 (37). 1978. 304 с.
12. Иваньковское водохранилище: Современное состояние и проблемы охраны / Под ред. В.А.Абакумова, Н.П. Ахметьевой, В.Ф. Бреховских и др. М.: Наука, 2000. 344 с.
13. *Кадукин А.И., Красинцева В.В., Кузьмина Н.П. и др.* Миграция некоторых химических элементов в Иваньковском водохранилище // *Вод. ресурсы*. 1979. № 3. С. 113–129.
14. *Косов В.И., Левинский В.В., Косова И.В.* Экология Верхневолжской водной системы. Тверь: Булат, 2003. 180 с.
15. *Лапин И.А., Красюков В.Н.* Содержание гуминовых и фульвокислот в поверхностных водах СССР // *Вод. ресурсы*. 1991. № 3. С. 195–199.
16. *Лосев К.С., Горшков В.Г.* Проблемы экологии России. М.: ВИНТИ, 1993. 126 с.
17. Официальный сайт МГУП “Мосводоканал” <http://www.mosvodokanal.ru>
18. *Петрухин В.А.* Фоновое загрязнение тяжелыми металлами природных сред в бассейне Верхней Волги // *Мониторинг фонового загрязнения природных сред*. Л.: Гидрометеоздат, 1982. Вып. 1. С. 147–165.
19. *Сафронова Н.С., Мазо Г.Н., Титаева Н.А., Шенелева Е.С.* Возможности методов атомной спектроскопии для анализа эколого-геохимических объектов // *Прикладная геохимия. “Аналитические исследования”*. М.: ИМГРЭ, 2003. Вып.4. С.325–336.
20. *Седых Э.М., Старшинова Н.П., Банных Л.Н. и др.* Определение тяжелых металлов и их форм нахождения в водах и донных осадках водохранилищ при использовании атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермическим атомизатором // *Журн. аналитической химии*. 2000. Т. 55. № 4. С. 385–391.
21. *Титаева Н.А., Гришанцева Е.С., Сафронова Н.С.* Закономерности распределения ряда химических элементов в донных отложениях и почвах района Иваньковского водохранилища р. Волги // *Вестн. МГУ. Сер.4, Геология*. 2007. № 3. С. 50–58.
22. *Титаева Н.А., Сафронова Н.С., Ланцова И.В., Кукушкина И.В.* Эколого-геохимическая ситуация в районе Иваньковского водохранилища р. Волги // *Геозология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*. 1998. № 4. С. 51–64.
23. *Титаева Н.А., Сафронова Н.С., Шенелева Е.С. и др.* Эколого-геохимические исследования водных и наземных экосистем района Иваньковского водохранилища р.Волги // *Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология*. 2004. № 1. С. 42–53.
24. *Эйноор Л.О., Багоцкий С.В.* Макрофиты в бассейне Иваньковского водохранилища в разных условиях воздействия антропогенного пресса // *Вод. ресурсы*. 1993. Т. 20. № 5. С. 587–595.
25. *Aston S.R., Thornton I., Webb J.L. et al.* Stream sediment composition: an aid to water quality assessment // *Water, Air Soil Pollut.* 1974. № 3. P. 321–325.
26. *Chen W., Tan S.K., Tay J.H.* Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs // *Water, Air Soil Pollut.* 1996. 92. № 3–4. P. 273–287.

27. *Connell Des W., Miller G.J.* Chemistry and ecotoxicology of pollution. N.Y.: John Wiley and Sons. Inc., 1984. 423 p.
28. *Dekov V.M., Komy Z., Araujo F. et al.* Chemical composition of sediments, suspended matter, river water and ground water of the Nile (Aswan-Sohad traverse) // *Sci. Total Environ.* 1997. V. 201. № 3. P. 195–210.
29. *Domy C. Adriano.* Trace Elements in Terrestrial Environments // *Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals.* N.Y. etc.: Springer-Verlag, 2001. 879 p.
30. *Forstner U., Wittmann G.T.W.* Metal pollution in the aquatic environment. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1979. 486 p.
31. *Gibbs R.* Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers // *Geological Society of America Bull.* 1977. V. 88. P. 824–843.
32. *Gleick P., Cooley H., Katz D., Lee E.* The World's Water 2006–2007. The Biennial Report on Freshwater Resources (World's Water). Washington: Island Press, 2008. 388 p.
33. *Kurata A., Kira T.* Water quality aspects // *Guidelines Lake Management.* 1990. V. 3. P. 21–37.
34. *Lemly A.* Dennis Selenium Assessment in Aquatic Ecosystems: a Guide for Hazard Evaluation and Water Quality Criteria. N.Y. etc.: Springer, 2002. 161 p.
35. *Nienhuis P.H., Gulati Ramesh D.* Ecological Restoration of Aquatic and Semi-Aquatic Ecosystems in The Netherlands (NW Europe) // N.Y. etc.: Springer, 2003. 256 p.
36. *Ramamoorthy S., Rust B.R.* Heavy metal exchange process in sediment-water system // *Environ. Geol.* 1978. № 2. P. 165–172.
37. *Randall C.W., Hoehn R.C., Grizzard T.G. et al.* The significance of heavy metals in urban runoff entering the Occoquan reservoir // *Virginia Water Resources Center Bull.* 1981. V. 132. 252 p.
38. *Safronova N.S., Korobeinik G.S., Zhiltsova L.I., Lipatnikova O.A.* Application of gas chromatography in combination with atomic spectrometry and pyrolysis for environmental geochemical exploration of bottom sediments // *Land Contamination Reclamation.* 2006. V. 14 № 2. P. 661–669.
39. *Safronova N.S., Mazo G.N., Korobeinik G.S. et al.* Application of Atomic Spectrometric Methods Coupled with Gas Chromatography for Geochemical Exploration // *Geostandards Geoanalytical Res.* 2004. V. 28. № 2. P. 291–304.
40. *Sendergaard M., Jeppesen E., Jensen J., Lauridsen T.* Lake restoration in Denmark // *Lakes, Reservoirs: Research Manag.,* 2000. № 5. P.151–159.