

06
ИБВВ
АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ

ВНУТРЕННИХ ВОД

**БИОГЕННЫЕ
ЭЛЕМЕНТЫ
И ОРГАНИЧЕСКОЕ
ВЕЩЕСТВО
В ВОДОХРАНИЛИЩАХ**

34.840-17
РЫБИНСК
1974

BIOLOGICAL INSTITUTE FOR
INLAND WATERS RESEARCH
ACADEMY OF SCIENCES OF
THE USSR

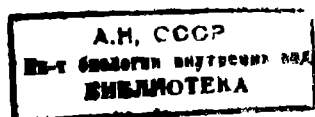
BIOGENIC
ELEMENTS
AND ORGANIC
MATTER
IN RESERVOIRS

RYBINSK
1974

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ
ВНУТРЕННИХ ВОД

БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ВОДОХРАНИЛИЩАХ

ТРУДЫ, ВЫП. 29 (32)



Р Ы Б И Н С К
1 9 7 4

ПРЕДИСЛОВИЕ

В водохранилищах, по типу водообмена приближающихся к озерам, превращение органического вещества и соединений, содержащих биогенные элементы, связано в основном с биопроцессами, происходящими в толще воды и донных отложениях. Роль последних усиливается по мере старения водохранилищ. Биотические процессы образования и распада органического вещества являются основным признаком природных вод, отличающих их от химически чистой воды и растворов.

В водохранилищах, расположенных в подзоне тайги и смешанных лесов, в период усиленного развития фитопланктона содержание минеральных соединений азота, фосфора, кремния истощается почти до аналитического нуля, что повышает интерес к вопросам механизма обмена и скорости оборота биогенных элементов. В соответствии с современным представлением концентрация в воде тех или иных соединений, содержащих биогенные элементы, и некоторых органических веществ представляет равнодействующую непрерывно идущих процессов обмена между гидробионтами и водной средой. Применение радиоактивных индикаторов дает сравнительно простой и надежный путь для измерения скорости оборота содержащихся в воде форм минеральных и органических соединений. По-видимому, именно эти методы откроют путь к непосредственному измерению напряженности биотических превращений вещества в водоеме. Указание Фореля, что каждое озеро представляет собой особый организм, в свете этих представлений получает новое содержание. В пределах проведенных исследований установлена связь между трофностью водоема и напряженностью обмена фосфатов и глюкозы. Дальнейшее развитие работ в этом направлении приведет к «биологизации» гидрохимии и в отношении поверхностных вод превращению этой дисциплины в биогидрохимию.

Интенсивность процессов превращения вещества и энергии в водоеме измеряется по тепловому эффекту и выражается соответственно в калориях. Мало изучены процессы, связанные с выделением световой энергии. Роль последних в общем энергетическом балансе, по-видимому, весьма невелика, но интерес к явлениям, связанным с выделением фотонов, оправдывается тесной связью этого рода процессов с превращением органических веществ, преимущественно синтетических, и образованием в водоеме люминесцирующих продуктов. Изучение окислительных процессов в пресных водах с применением методов люминесценции привело к представлению об участии свободнорадикальных реакций в окислении и синтезе органического вещества. В частности, изучение окислительной способности природной воды с применением энзимных реакций позволяет предполагать присутствие в воде перекисных соединений и, прежде всего, перекиси водорода. Дальнейшее развитие работ в этом направлении связано с усовершенствованием методики исследования. В данное время имеется возможность изучать не только интенсивность, цвет и продолжительность свечения, но и спектры различных видов люминесценции.

В мелководных водохранилищах равнинного типа образование донных отложений в первые годы существования в основном связано с переформированием речной долины в чашу водохранилища. В соответствии с гидродинамическими условиями огромные массы материала, образующегося при размыве берегов и мелководий, переносятся на значительное расстояние, создавая преимущественно минеральную основу донных отложений. Почвенный покров, содержащий вековые накопления органического вещества и биогенных элементов, либо размывается и диспергируется, либо заносится минеральным субстратом материнских и подпочвенных геологических образований. Интенсивность и направление воздействия донных отложений молодых водохранилищ на режим биогенных элементов схематически можно свести к двум типам. В периоды стагнации, сравнительно редкие и непродолжительные, при исчезновении в придонных слоях запасов кислорода, происходит переход в подвижное состояние значительных количеств азота, фосфора, кремния, железа. При этом в отдельных случаях содержание аммонийного азота, фосфатов и общего фосфора может возрастать на 1—2 порядка. Масштаб этого явления в отношении общих запасов биогенных элементов в водоеме недостаточно изучен и сильно варьирует в зависимости от длительности бескислородного периода, температуры и содержания органического вещества в донных отложениях. Еще менее изучено воздействие тонкодисперсной части размываемых почв, берегов и мелководий в условиях нормального кислородного режима. На основании проведенных исследований и экспериментов на водоеме установлена значимость донных отложений как источника поступления азота в толщу воды.

При сильных ветровых волнениях со дна крупных водохранилищ поднимаются сотни тысяч тонн иловых отложений. Наиболее тонкодисперсная часть их оседает медленно, а при коллоидальной степени измельчения остается практически постоянно во взвешенном состоянии. При обычных методах определения содержания биогенных элементов часть взвеси в результате воздействия реагентов определяется как воднорастворимая, это показано в отношении соединений фосфора, цинка, калия. Доступность та-

кого рода «реактивных» соединений биогенных элементов для фитопланктона и водной растительности подлежит дальнейшему изучению.

При значительном преобладании абиотических факторов в формировании донных отложений молодых водохранилищ роль водной растительности невелика. Однако, количество биогенных элементов, необходимое для продуцирования растительной массы, в этих условиях может быть заметным, как это показано для кремния, составляющего основную массу минерального субстрата донных отложений.

В настоящий сборник включены работы, проведенные в основном на водохранилищах Верхней Волги. При изучении режима биогенных элементов основное внимание уделялось выявлению роли биопроцессов, как главного фактора превращения вещества в водоеме.

Когда настоящий сборник находился в издательстве, скоропостижно умер доктор биологических наук, профессор Сергей Михайлович Драчев. В сборник вошли последние работы С. М. Драчева, им осуществлена общая редакция статей, написано предисловие.

С. М. Драчев — ученый гидрохимик, ведущий специалист в области охраны и рационального использования водных ресурсов. Характерная черта научной деятельности С. М. Драчева — всесторонний подход к изучению явлений наряду с отчетливым представлением главной его задачи, а также глубокое понимание важности методических разработок и применения новых методов. Широкий кругозор и эрудиция позволяли Сергею Михайловичу предвидеть актуальность научной проблемы, ее связь с запросами практики.

С. М. Драчевым опубликовано более 200 работ. Первая работа по изучению Сталинградского водохранилища, в то время нового гидротехнического сооружения, относится к 1934 г. В послевоенные годы — начало крупного гидростроительства в нашей стране — под руководством С. М. Драчева проводятся комплексные исследования на Клязьминском водохранилище. Изучаются факторы формирования качества воды, процессы загрязнения и самоочищения водоема. Систематические гидрохимические и гидробиологические исследования ведутся на экспериментальной базе непосредственно на водоеме. Результаты изучения, пополненные данными наблюдений на других водохранилищах, расположенных в различных климатических зонах, легли в основу обобщающей работы С. М. Драчева «Водоохранилища и каналы как источники питьевого водоснабжения» (1956).

На протяжении многих лет С. М. Драчевым изучались закономерности изменения химического состава и свойств воды малых рек в связи с процессами загрязнения и самоочищения. Большое внимание было уделено Москве-реке. Результаты исследований нашли отражение в ряде статей.

Научная деятельность С. М. Драчева необычайно многогранна. Под руководством Сергея Михайловича выполнены работы по гигиенической оценке качества воды, опресненной ионитами, столь актуальные в настоящее время; работы по изучению загрязнения водоемов радиоактивными выпадениями из атмосферы, проведены исследования концентрирования в поверхностной пленке и пене радиоактивных веществ, биогенных элементов и органических соединений; изучалось влияние депрессоров испарения на качество воды, загрязнение водоемов поверхностно-активными веществами и нефтью, влияние сбросов тепловых электростанций на химический режим водоема. С. М. Драчев — автор ряда методов химического анализа вод и редактор важных химических руководств. К последним относятся «Методы химического и бактериологического анализа воды» (1953) и «Приемы санитарного изучения водоемов» (1960).

Вышедшая в 1964 г. монография С. М. Драчева «Борьба с загрязнением рек, озер и водохранилищ промышленными и бытовыми стоками» посвящена проблеме охраны вод от загрязнения и включает обобщение многолетних исследований автора, а также отечественных и зарубежных специалистов в этой области. Актуальность этой проблемы особенно очевидна в данное время, когда загрязнение биосферы приобретает глобальные масштабы. В свете решения водохозяйственных проблем С. М. Драчевым неоднократно подчеркивалась необходимость планового использования водных ресурсов, рационального размещения отдельных отраслей промышленности на территории страны, целесообразность проведения мероприятий по охране не отдельных участков рек или водохранилищ, а водоема в целом с учетом его комплексного использования.

Работы последних лет касаются вопросов прогноза качества воды внутренних водоемов, в частности, основных его факторов биогенных элементов и органического вещества, а также биофизических аспектов превращения веществ в водоеме.

Значительна и обширна научно-общественная деятельность С. М. Драчева. Он был членом Научного совета АН СССР по проблемам биосферы, членом комиссии АН СССР по разработке проблем охраны природных вод, членом Научного совета по проблеме «Комплексное использование и охрана водных ресурсов» Государственного комитета Совета Министров СССР по науке и технике, а также консультантом Всемирной Организации здравоохранения и членом редакционной коллегии международного журнала «Air and Water Pollution».

С. М. Драчев награжден орденом В. И. Ленина и четырьмя медалями.

Настоящий сборник посвящается памяти Сергея Михайловича Драчева.

А. А. БЫЛИНКИНА, Л. Ф. ГЕНКАЛ

**СКОРОСТЬ ОБОРОТА МИНЕРАЛЬНОГО ФОСФОРА
И ПОГЛОЩЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ В ВОДЕ ПРИБРЕЖНОЙ
И ГЛУБОКОВОДНОЙ ЧАСТИ
РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА**

В задачу настоящих исследований входило определение содержания соединений фосфора в воде незарастающего мелководья прибрежной зоны, определение в этой зоне интенсивности биохимических процессов, связанных с фосфорным обменом, и гетеротрофной активности по скорости поглощения глюкозы, меченой C^{14} .

Наблюдения проводились в 1971 г. в прибрежной и глубоководной части Волжского плеса в районе пос. Борок. Прибрежье в районе наблюдений представляет собой защищенное от волнобоя мелководье, верхняя зона которого с глубинами до 1 м зарастает высшей водной растительностью; дно нижней зоны с глубинами более 1 м лишено растений. В силу особенностей гидрологического режима грунты защищенного мелководья в меньшей степени размываются и, по-видимому, более обогащены биогенными элементами за счет взвесей, поступающих с водами поверхностного стока.

Отбор проб для анализа производился два раза в месяц с конца мая до начала октября. По мере срабатки уровня на станции 4, расположенной в нижней зоне защищенного мелководья, глубина понизилась с 1.4 до 0.2—0.4 м. На станции 5 в русловой открытой части Волжского плеса глубина составляла 7—12 м. Пробы отбирались с горизонта 0.5 м. В июне дополнительно были отобраны пробы на станциях 2 и 3, расположенных в верхней зоне, зарастающей водной растительностью.

В период наблюдений температура воды колебалась в прибрежной зоне от 13.8 до 20.8° в июне — августе и от 5.2 до 11.6° в сентябре — октябре, в открытом плесе соответственно — от 15.6 до 20.1° и от 6.9 до 12.0°.

При определении ортофосфатов из-за высокой мутности воды применялась двойная экстракция бутанолом. Первая — для удаления окрашенных веществ и взвесей, вторая для извлечения фосфорно-молибденового комплекса и последующего определения фосфатов по Дениже. Разрушение органического вещества для определения общего фосфора проводилось двумя способами: с хлорной кислотой (Strickland, Parsons, 1968) и фотохимическим окислением (Петухова, 1972). Определение последним методом производилось Л. А. Петуховой. Оба метода дали хорошую сходимость результатов. Наряду с определением фосфора в пробах воды определяли рН, общее содержание железа и взвешенных веществ.

Результаты определения содержания ортофосфатов и общего фосфора приведены в табл. 1. Содержание растворенного минерального фосфора в прибрежной зоне и открытом плесе выражалось близкими величина-

ми и в среднем за период наблюдений составляло 21 и 24 мкг Р/л. Минимальные значения наблюдались в июне и начале августа — в период массового развития диатомовых и синезеленых. Содержание общего фосфора в воде побережья во все сроки наблюдений, за исключением первой декады июня, было заметно выше, чем в открытом плесе. На мелководье среднее содержание общего фосфора в летне-осенний период примерно в 2 раза превышало концентрацию его в русловой части Волжского плеса. Статистическая обработка данных показала достоверность различий при доверительном уровне 95⁰/₀.

Таблица 1.

Содержание общего и минерального фосфора (мг Р/л) в прибрежной зоне и открытой части Волжского плеса 1971 г.

Дата	Фосфор общий				Фосфор минеральный	
	мелководье			открытый плес, ст. 5	мелководье ст. 4	открытый плес, ст. 5
	ст. 2	ст. 3	ст. 4			
17/V	—	0,087	0,148	0,074	—	0,006
7/VI	—	—	0,054	0,062	0,007	0,017
21/VI	0,061	0,070	0,088	0,047	0,007	0,012
13/VII			0,242	0,076	0,042	0,029
19/VII			0,100	0,075	0,022	0,031
2/VIII			0,129	0,078	0,013	0,018
9/VIII			0,102	0,067	0,016	0,031
23/VIII			0,130	0,085	0,020	0,024
20/IX			0,074	0,067	0,031	0,022
27/IX			0,077	0,058	0,032	0,034
11/X			0,082	0,065	0,019	0,037
Среднее			0,111	0,068	0,021	0,024

В водах мелководья получено также статистически достоверное ($P=0,05$) превышение содержания общего железа (табл. 2). Как уже отмечалось, вода в прибрежной зоне отличалась высокой мутностью. Содержание взвешенных веществ в ветреную погоду достигало 30—80 мг/л и в среднем за период наблюдений составляло 24,6 мг/л (табл. 2).

На рис. 1 представлены данные по содержанию взвесей и общего фосфора в прибрежной зоне. Статистическая обработка результатов определения взвесей и общего фосфора показала тесную корреляционную связь между этими показателями ($r=0,94$, $P=0,01$).

Таким образом, на основании полученных данных можно предположить, что донные отложения прибрежной зоны в значительной степени обогащены соединениями фосфора и могут переходить во взвешенное состояние при ветровом волнении, являясь источником поступления фосфора в воду. Оценка влияния вод мелководья на содержание фосфора в открытой части водохранилища возможна при знании водообмена и площади защищенного мелководья, незарастающего высшей водной растительностью. По имеющимся в литературе данным площадь зарослей в Рыбинском водохранилище составляет 1,3⁰/₀ общей площади водоема (Экзерцев и др., 1971). Сведения о площади незарастающего защищенного мелководья отсутствуют, также нет ясного представления об интенсивности продукционных процессов в этой зоне.

Содержание взвешенных веществ и железа в прибрежной зоне и открытой части Волжского плеса 1971 г.

Дата	Взвешенные вещества мг/л		pH		Железо общее мг/л	
	мелководье ст. 4	Открытый плес, ст. 5	Мелководье ст. 4	Открытый плес, ст. 5	Мелководье ст. 4	Открытый плес, ст. 5
17/VI	17.0	6.0	7.90	7.92	0.24	0.15
21/VI	13.6	7.0	8.65	7.95	0.12	0.13
13/VII	80.0	6.0	7.75	7.70	0.14	0.55
19/VII	23.0	7.5	7.82	7.65	0.39	0.16
2/VIII	22.5	6.2	8.44	8.00	0.23	0.07
9/VIII	31.2	10.5	7.80	7.70	0.57	0.11
23/VIII	36.0	8.5	8.40	7.80	0.46	0.15
20/IX	5.5	4.0	8.00	7.80	0.36	0.17
27/IX	10.5	5.5	8.25	8.20	0.29	0.09
11/X	7.0	6.2	7.60	7.70	0.24	0.14
Среднее	24.6	6.7	8.06	7.84	0.31	0.16

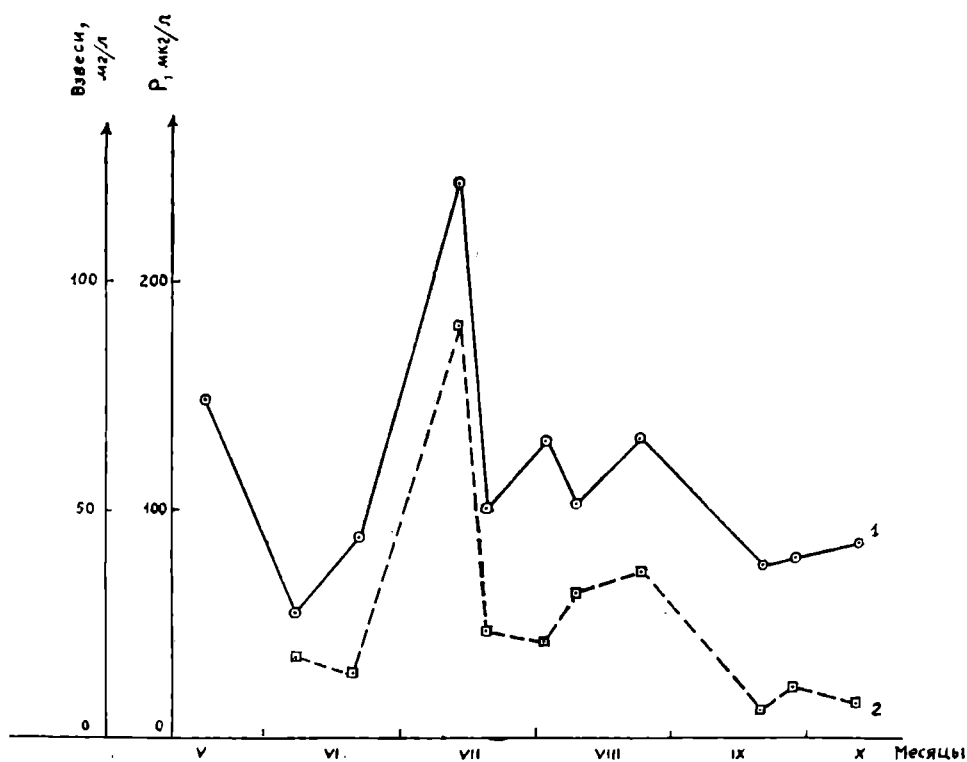


Рис. 1. Содержание общего фосфора и взвешенных веществ в прибрежной зоне Волжского плеса. 1971 г. 1 — общий фосфор, 2 — взвешенные вещества.

Интенсивность биохимических процессов, связанных с фосфорным обменом, измеряли с применением радиоактивного фосфора в пробах воды, только что отобранных из водоема (обычно через 45—60 мин. после отбора). P^{32} в виде фосфорной кислоты без носителя добавляли к 2 л исследуемой воды из расчета 1 мкк/л. Через определенные промежутки времени воду в объеме 10 мл фильтровали через плотный мембранный фильтр (№ 2) с диаметром пор 0.5 мкм. Радиоактивность сухих фильтров измеряли под торцовым счетчиком Т-25-БФЛ. По скорости поглощения P^{32} из воды определяли время и скорость оборота растворенного минерального фосфора (Былинкина, 1969). Величина скорости оборота представляет наибольший интерес. Этот показатель не зависит от концентрации фосфатов в исследуемой воде и характеризует интенсивность обмена минерального фосфора в экосистеме.

В июне наблюдения проводились как на основных станциях, расположенных в нижнем горизонте побережья и открытом плесе, так и на мелководье, заросшем погруженной водной растительностью (ст. 2 и 3). Максимальная скорость оборота растворенного фосфора получена на незарастающем мелководье; в зарослях макрофитов и открытом плесе скорость оборота выражалась близкими величинами (табл. 3). Поскольку определения проводятся в изолированных пробах воды, полученные данные дают представление о скорости обмена фосфатов в планктонном биоценозе и в случае зарослей не характеризуют интенсивность биохимических процессов экосистемы в целом.

Таблица 3

Время и скорость оборота минерального фосфора в воде прибрежной зоны и открытой части Волжского плеса 21 июня 1971 года.

Станция		Фосфаты, мкг Р/л	Время оборота	Скорость оборота, мкг Р/л в час
№	глубина, м			
2	0.35	12.2	3.6 час	3.3
3	0.75	11.8	1.6 час	7.2
4	1.2	6.8	4 мин	97.1
5	12.0	12.0	2.5 час	4.9

Последующие определения, выполненные в июле и августе, подтвердили крайнюю напряженность фосфатного обмена в водах мелководья, незарастающего макрофитами (табл. 4). Полученные здесь величины скорости оборота фосфатов на один-два порядка превышали таковые в глубоководной части водохранилища.

Объяснить это превышение высоким содержанием взвешенных веществ в водах мелководья не представляется возможным, поскольку при графическом определении времени оборота фосфатов вводится поправка на абiotическую сорбцию радиоактивного фосфора. Об этом же свидетельствует сопоставление величин скорости оборота фосфатов и содержания взвешенных веществ (рис. 2). Из рис. 2 видно, что высоким величинам скорости оборота фосфатов соответствуют малые количества взвесей.

Изменение величин скорости оборота минерального фосфора в течение летне-осеннего периода соответствовало динамике биологических процессов в планктонном биоценозе. Отмечено два максимума, первый в конце июня соответствовал максимуму бактериальной продукции, наступившему после спада развития диатомовых. По данным Г. Л. Марголиной

Таблица 4

Время и скорость оборота минерального фосфора в воде прибрежной зоны и открытой части Волжского плеса 1971 г.

Дата	Время оборота фосфатов		Скорость оборота фосфатов мкг Р/л в час	
	Мелководье ст. 4	Открытый плес, ст. 5	Мелководье ст. 4	открытый плес, ст. 5
7/VI	53 мин	16.0 час	14.4	0.47
21/VI	4	2.5	97.1	4.8
13/VII	46	24.0	54.0	1.2
19/VII	20	26.8	66.1	1,2
2/VIII	4	2.3	208.0	7.8
9/VIII	50	6.5	18.8	2.0
27/IX	29.0 час	69.0	0.96	0.42
11/X	15.5 час	154.8	1.24	0.24

(1973), величина гетеротрофной ассимиляции CO_2 на станции незарастающего мелководья составляла в это время более 20 мкгС/л в сутки. Второе, наиболее значительное увеличение скорости оборота фосфатов имело место в начале августа и совпало с интенсивным развитием синезеленых (величина фотосинтеза фитопланктона достигла 0.96 мг С/л в сутки). В конце сентября при температурах воды 9—11° произошло резкое сни-

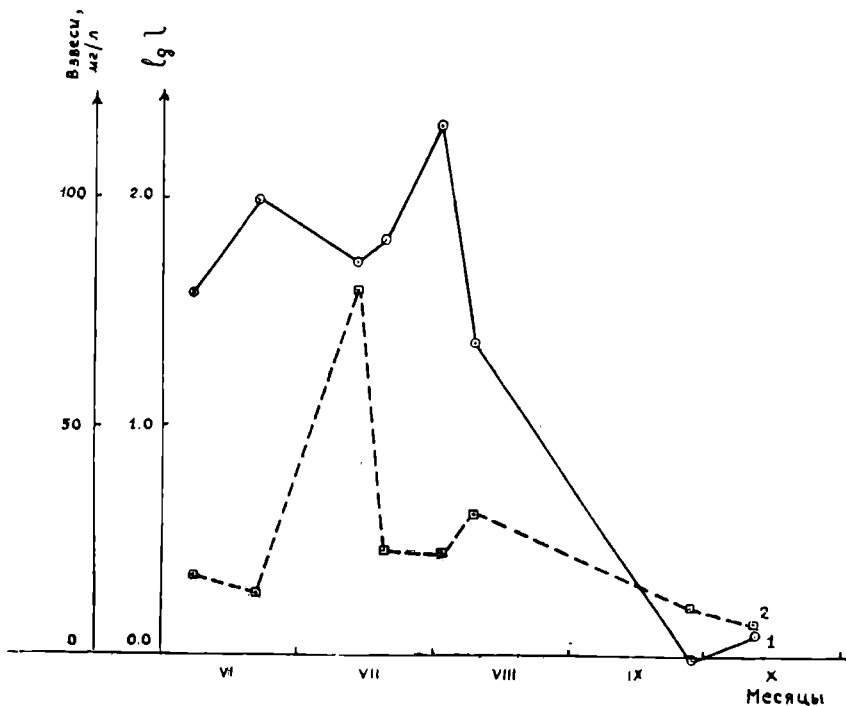


Рис. 2. Скорость оборота минерального фосфора и содержание взвешенных веществ в воде прибрежной зоны. 1971 г. 1 — скорость оборота минерального фосфора, 2 — взвеси. По осям ординат — взвеси в мг/л, логарифм значений скорости оборота.

жение величины скорости оборота фосфатов как на мелководье, так и в открытом глубоководном плесе (табл. 4).

В период наблюдений изменения скорости оборота минерального фосфора в прибрежной зоне и открытом плесе были почти синхронными (рис. 3) и, по-видимому, отвечали сезонной цикличности биологических процессов. Такая же синхронность динамики показателей продукционных процессов наблюдалась Ю. И. Сорокиным (1971) в 1967 г. в том же районе Волжского плеса, но на мелководье, зарастающем макрофитами. Абсолютные величины этих показателей были весьма сходными на станциях мелководья и открытого плеса. Значительно более высокий уровень интенсивности биохимических процессов в прибрежной зоне, установленной нами по скорости оборота минерального фосфора, по-видимому, следует объяснить экологическими особенностями незарастающего, защищенного от волнобоя мелководья, где донные отложения служат источником биогенных элементов и органического вещества.

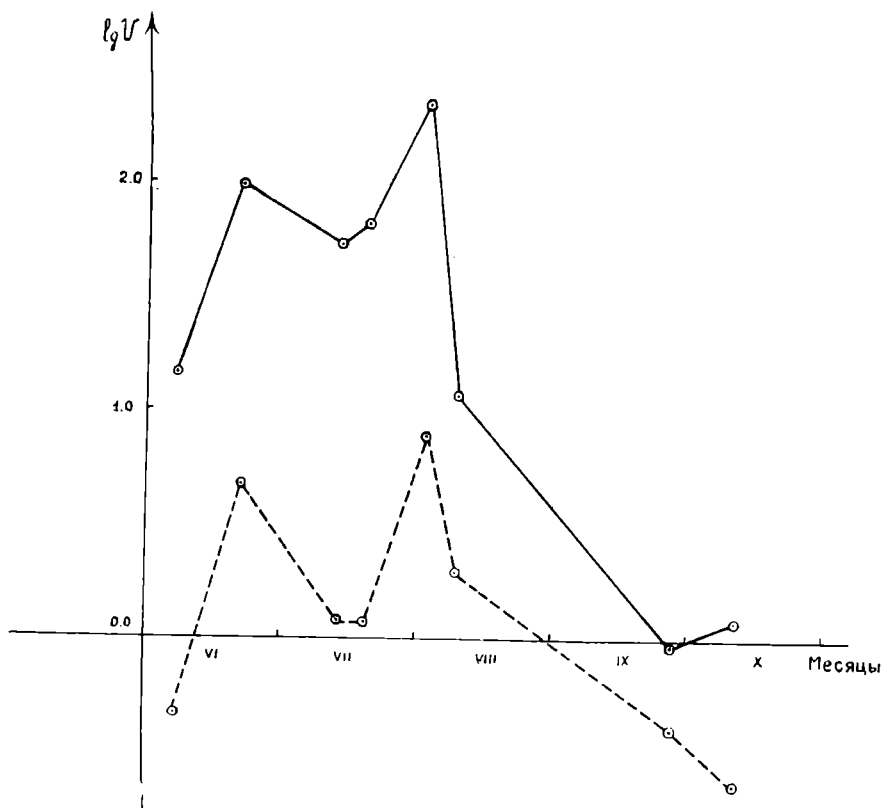


Рис. 3. Скорость оборота минерального фосфора в воде мелководья и открытой части Волжского плеса. 1971. 1 — мелководье, 2 — открытый плес. По оси ординат логарифм значений скорости оборота минерального фосфора.

Поскольку ортофосфаты поглощаются водорослями и бактериями, величина скорости оборота минерального фосфора является суммарным показателем интенсивности как автотрофных, так и гетеротрофных процессов. Для характеристики активности микробальной флоры было проведено определение гетеротрофного потенциала по скорости поглощения растворенного органического соединения, меченого C^{14} . Опыты выполнены с Д-глюкозой- $1\ C^{14}$. Радиохимический метод определения «относитель-

ного гетеротрофного потенциала» микроорганизмов разработан Парсонсом и Стриклендом (Parsons and Strickland, 1962) при изучении скорости поглощения органических соединений природными гетеротрофными популяциями в морской воде.

Эти авторы установили, что скорость поглощения добавленного органического вещества быстро достигает максимальной величины, зависимость скорости поглощения от концентрации вещества подчиняется закону энзимного переноса и может быть проанализирована по уравнению Михаэлиса-Ментон. Райт и Хобби (Wright and Hobbie, 1965) применили метод на пресных водах и показали различие в механизме поглощения органических соединений бактериями и водорослями. Энзимный перенос у бактерий может быть изучен при низких концентрациях органического субстрата в интервале от 0.002 до 0.2—0.5 мг/л, пассивная диффузия у водорослей, основанная на градиенте концентраций, — на серии высоких концентраций в пределах 0.5—4.0 мг/л. Предложенный метод изучения кинетики бактериального переноса позволяет определить максимальную скорость поглощения органического вещества — «гетеротрофный потенциал», концентрацию вещества, приближающуюся к природной и время оборота. Величина максимальной скорости поглощения субстрата характеризует потенциальную возможность данной популяции поглощать субстрат и зависит от активности и численности бактериальных популяций.

На практике метод заключается в следующем. Различные концентрации вещества с известной радиоактивностью добавляют к серии образцов (50 мл) только что отобранной воды. Образцы выдерживают в течение 2—3 часов при строго постоянной температуре, близкой к природной, затем фильтруют через плотный мембранный фильтр с диаметром пор 0.5 мкм и измеряют активность фильтров. Полученные результаты рассчитываются по уравнению Михаэлиса-Ментон в модификации Лайнвивера и Бэрка, превращающей гиперболическую кривую уравнения насыщения в линейную форму (1):

$$t/f = \frac{A}{V} + \frac{K+S}{V}, \quad (1)$$

где t — время инкубации, f — доля поглощенного вещества, установленная по активности, A — концентрация добавленного вещества, V — максимальная скорость поглощения при насыщении энзима субстратом, S — природная концентрация вещества, K — константа переноса. Графический анализ полученных данных позволяет определить значение перечисленных выше параметров.

При определении «гетеротрофного потенциала» природных бактериальных популяций нами испытывалось пять концентраций глюкозы в пределах 0.012—0.120 мг/л, что отвечало активностям 0.01—0.10 мккюри/л. Обработка полученных данных показала, что механизм поглощения глюкозы отвечал закону энзимного переноса. Это позволило, применив графический анализ, определить максимальную скорость поглощения и, с известным приближением, природную концентрацию глюкозы.

На рис. 4 приведены данные анализа проб воды, отобранных 19 июля 1971 г. в прибрежной зоне и открытом плесе. По оси ординат нанесены значения t/f (см. уравнение 1), по оси абсцисс — добавленные концентрации глюкозы (A). Величина, обратная наклону прямой, отвечает максимальной скорости поглощения глюкозы бактериальной популяцией; точка пересечения прямой с осью ординат соответствует времени, требуемому бактериям для удаления природного содержания глюкозы ($\frac{K+S}{V} = T$); точка пересечения прямой с осью абсцисс отвечает природной концентра-

ции глюкозы (K+S). В опытах Хобби и Райта (Hobbie and Wright, 1965) значение константы переноса K для бактериальной культуры, выращенной на синтетической среде с добавкой глюкозы, составляло 5 мкг/л.

Аналогичный анализ потребления глюкозы в пробах воды, отобранных в последующие сроки, показал, что концентрации глюкозы, приближающиеся к максимальным природным, оказались относительно высокими и колебались в пределах 9—35 мкг/л (табл. 5).

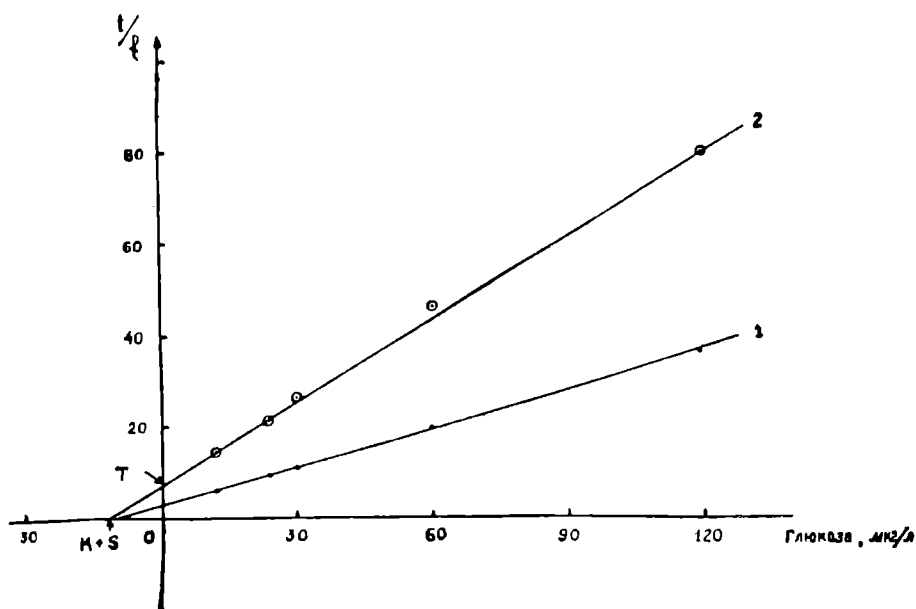


Рис 4. Графический анализ поглощения глюкозы в воде прибрежья и открытой части Волжского плеса. 1971. 1 — мелководье, 2 — открытый плес. По оси ординат значений i/i (см. формулу 1), по оси абсцисс — добавленная глюкоза (A) в мкг/л. Остальные объяснения см. в тексте.

Таблица 5

Содержание и скорость поглощения глюкозы в воде прибрежной зоны и открытой части Волжского плеса 1971 год

Дата	Скорость поглощения (v) мкг/л. час ⁻¹		Глюкоза (k+s) мкг/л	
	Мелководье ст. 4	Открытый плес ст. 5	Мелководье ст. 4	Открытый плес ст. 5
19/VII	3.6	1.7	9	12
2/VIII	8.0	1.5	20	24
9/VIII	17.5	3.3	35	10
11/X	1.0	пов. 0.5 дно 0.48	23	пов. 25 дно 20

Содержание глюкозы, установленное описанным выше методом, в евтрофном озере Лётссен (Швеция) изменялось в течение года незначительно и в основном было менее 10 мкг/л, максимум наблюдался в конце весны и составлял 24 мкг/л (Allen, 1969). Довольно устойчивый уровень

содержания глюкозы автор объясняет тем, что скорость образования вещества балансируется скоростью поглощения. Тенденция увеличения скорости поглощения глюкозы при повышении ее содержания наблюдалась нами в прибрежной зоне. Очень высокая величина максимальной скорости поглощения обнаружена здесь 9 августа в период снижения интенсивности фотосинтеза синезеленых. В это же время концентрация глюкозы была наибольшей. На глубоководном участке в открытом плесе такой тенденции не отмечено. При сравнительно высоком содержании глюкозы скорость поглощения здесь оказалась значительно ниже, чем в прибрежной зоне и составляла 2—3 мкг/л в час. Таким образом, бактериальные популяции мелководья обладают большей лабильностью и высоким гетеротрофным потенциалом, что, по-видимому, является ответной реакцией на экологические особенности прибрежной зоны защищенного мелководья.

Для оценки роли бактериальных популяций, ассимилирующих глюкозу, в деструкционных процессах экологической системы в целом представляет интерес сопоставить гипотетическое суточное поглощение глюкозы, рассчитанное по максимальной скорости поглощения, с величиной распада легкоусвояемого органического вещества, установленной по биохимическому потреблению кислорода в течение суток. Такое сопоставление было проведено нами летом 1972 г. на защищенном от волнобоя мелководье в Шекснинском и Моложском плесах и открытом побережье центральной части Рыбинского водохранилища. Результаты приведены в табл. 6.

Таблица 6

Деструкция органического вещества и поглощение глюкозы в прибрежье Рыбинского водохранилища (1972 г.)

Дата	Станция	Скорость поглощения (V)		Деструкция (БПК _t)		V/БПВ _t в %
		мкг/л. час	мкг С/л сутки	мг О/л	мкг С/л	
Защищенное мелководье						
20/VIII	Шекснинский плес, гл. 0,7 м	7.7	72.9	2.40	900	8.1
23/VIII	Моложский плес, гл. 0.4 м	7.25	69.6	1.45	544	12.8
Открытое мелководье						
24/VIII	район Центрального мыса глуб. 1.0 м	2.3	22.1	0.24	90	24.5
24/VIII	Средний Двор, глуб. 0.5 м	2.1	20.2	0.40	150	13.3

В прибрежной зоне защищенного мелководья при высоком содержании усвояемого органического вещества участие в его распаде бактерий, расщепляющих глюкозу, составляет около 10%. В водах с низким содержанием органического вещества относительное значение микрофлоры, ассимилирующей глюкозу, возрастает. Однако, абсолютные величины гетеротрофного потенциала, как и в Волжском плесе, были заметно выше в воде защищенного от волнобоя мелководья.

ВЫВОДЫ

Исследования, проведенные в прибрежной зоне и открытой части Волжского плеса Рыбинского водохранилища, позволили установить не-

которые особенности свойств воды защищенного от волнобоя мелководья, не зарастающего макрофитами.

1. В воде мелководья содержание общего фосфора оказалось примерно в два раза выше, чем в открытом плесе при почти одинаковых количествах ортофосфатов.

2. Время и скорость оборота ортофосфатов в прибрежной зоне на 1—2 порядка превышали таковые в открытом плесе.

3. Величина гетеротрофного потенциала, установленного по скорости поглощения глюкозы, меченой C^{14} , также была заметно выше в прибрежье.

Результаты исследований показывают, что скорость оборота минерального фосфора служит весьма чувствительным показателем активности биохимических процессов, протекающих в водоеме.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Былинкина А. А. О времени и скорости оборота минерального фосфора в поверхностных водах. В сб.: Материалы к совещанию по прогнозированию содержания биогенных элементов и органического вещества в водохранилищах. 1969. Рыбинск, 37-44.

Марголина Г. Л. Микробиологическая характеристика прибрежной зоны Рыбинского водохранилища. В сб. «Геохимическая деятельность микроорганизмов в водоемах и месторождениях полезных ископаемых». М., «Наука», 1973.

Сорокин Ю. И. Сравнительная оценка продуктивности планктона мелководий Волжского плеса Рыбинского водохранилища. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР. 1971, вып. 21 (24), 5—16.

Экзерцев В. А., Белавская А. П., Кутова Т. Н. Некоторые данные о растительности волжских водохранилищ. Матер. Первой конференции по изучению водоемов бассейна Волги, 1971, 116—120. Куйбышев.

Allen H. L. Chemo-organotrophic utilization of dissolved organic compounds by planktic algae and bacteria in a pond. Int. Revue ges. Hydrobiol. 1969. band 54, heft. 1, 1—33.

Hobbie J. E. and Wright R. T. Bioassay with bacterial uptake kinetics' glucose in fresh water. Limnol. Oceanogr. 1965. v. 10, N 3, 471—474.

Parsons T. R. and Strickland J. D. H. On the production of particulate organic carbon by heterotrophic processes in sea-water. Deep. Sea. Res. 1962., v. 8, 211—222.

Strickland J. D. H., Parsons T. R. A practical handbook of seawater analysis. Bull. Fich. Res. Bd. Can. 1968. 167, 311. Ottawa.

Wright R. T. and Hobbie J. E. The uptake of organic solutes in lake water. Limnol. Oceanogr. 1965, v. 10, N 1, 22—28.

А. А. БЫЛИНКИНА

О ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ СКОРОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ В ВОДЕ ВЕРХНЕВОЛЖСКИХ ВОДОХРАНИЛИЩ

При изучении круговорота органического вещества и биогенных элементов в водохранилище представляют интерес данные о скорости поглощения растворенных органических соединений природными популяциями бактерий. Для пресных вод методика определения скорости поглощения органических веществ с применением радиоактивных изотопов разработана и описана Хобби и Райтом (Hobbie and Wright, 1968). Метод позволяет определить максимальную скорость поглощения вещества бактериями (V), концентрацию вещества, приближающуюся к природной ($K+S$), и время его оборота (T). Определение этих показателей возможно только в том случае, если процесс поглощения подчиняется закону энзимного переноса. Величина V характеризует потенциальную способность бактериальной микрофлоры утилизировать органическое вещество в данных экологических условиях.

Данные по скорости поглощения и времени оборота глюкозы в природных водах дают представление не только об интенсивности потребления этого моносахарида, но и скорости образования в результате бактериального распада, по-видимому в первую очередь, автохтонного органического вещества. Глюкоза является доминирующим компонентом в составе углеводов фитопланктона (Parsons et. al. 1961) и высшей водной растительности (Rogers, 1965). Наличие в донных отложениях евтрофных озер больших количеств свободных сахаров, в составе которых преобладает глюкоза (Fleischer, 1972), и высокая усвояемость последней свидетельствует о непрерывно протекающих в водоеме процессах энзимного гидролиза полисахаридов.

По мнению Хобби и Райта (Hobbie and Wright, 1968), величина максимальной скорости поглощения глюкозы является чувствительным показателем загрязнения водоема. В бытовых сточных водах содержание углеводов, входящих в состав взвесей, достигает 28,6 мг/л (Neukelekian and Balmat, 1959).

В задачу настоящих исследований входило определение максимальной скорости поглощения глюкозы в водоемах различной трофности и степени загрязнения.

Исследования производились на Рыбинском и Ивановском водохранилищах. В мезотрофном Рыбинском водохранилище среднегодовая первичная продукция фитопланктона в 1958 г. составляла 1.432 г O_2/m^2 в сутки (Пырина, 1966), биомасса высшей водной растительности за вегетационный период — 8 г/ m^2 (Экзерцев и др., 1971). В более евтрофированном Ивановском водохранилище первичная продукция фито-

планктона соответствовала величине $2.398 \text{ г } O_2/m^2$, биомасса макрофитов — $75.8 \text{ г}/m^2$. В верховьях в Ивановское водохранилище поступают сточные воды г. Калинина. Главный плес Рыбинского водохранилища, составляющий основную водную массу водоема (80%), не загрязнен. В Шекснинский плес поступают бытовые и промышленные стоки г. Череповца.

Отбор проб производился во время экспедиционных рейсов. Определения выполнялись на судне сразу после выемки проб. К серии образцов воды объемом 50 мл добавлялись различные концентрации глюкозы: 12, 24, 30, 60 и 120 мкг/л, что соответствовало активностям 0.01, 0.02, 0.025, 0.05 и 0.10 мккюри/л. Один из параллельных образцов сразу после добавки глюкозы фиксировался раствором Люголя и служил контролем. В опытах использовалась Д-глюкоза-1 C^{14} . Образцы инкубировались в течение 1—2 часов при строгой регистрации времени экспозиции. Из-за резких колебаний температуры в экспедиционных условиях и необходимости поддержания постоянной температуры в течение определения инкубация производилась в ультратермостате при 20° , а в июле при 22° . Затем образцы фильтровались через мембранные фильтры с диаметром пор. 0.5—0.7 мкм. Активность высушенных фильтров измерялась на торцовом счетчике с диаметром слюдяного окна 25 мм. Графический метод определения максимальной скорости поглощения и времени оборота глюкозы изложен ранее (Былинкина, Генкал, наст. сборник).

Наряду с гетеротрофным потенциалом (максимальной скоростью поглощения глюкозы) производилось определение биохимического потребления кислорода за 1 сутки при 20° (БПК), величина которого характеризует разрушение легкоусвояемого органического вещества. Сравнение выраженных в углероде величин суточного поглощения глюкозы, рассчитанной по максимальной скорости, и суточной деструкции, установленной по БПК, позволило оценить потенциальное участие бактерий, расщепляющих глюкозу, в общем распаде легкоусвояемого органического вещества.

В Ивановском водохранилище пробы воды отбирались на 5 русловых глубоководных станциях по продольному разрезу (табл. 3). Ст. Мигалово расположена выше г. Калинина, остальные 4 на расстоянии 35, 75, 85 и 100 км от устья ручья Перемерки, через который поступают сточные воды канализации г. Калинина. Кроме того, были взяты пробы в мелководном Шошинском плесе и притоках водохранилища: р. р. Тверце, Орше, Сози и ручье Перемерки.

Отбор проб производился в мае и сентябре. В мае пробы отбирались с горизонта 0.5 Н, в сентябре на глубоководных станциях с двух горизонтов: 1.5 м от поверхности и 1 м от дна.

Определить максимальную скорость поглощения глюкозы в сточных водах г. Калинина в ряде случаев невозможно из-за хлорирования стоков. Так из 4 проб, отобранных в ручье Перемерки, только в 2 удалось провести определение. Однако и в этих пробах гетеротрофный потенциал оказался значительно ниже, чем в сточных водах пос. Борок, где стоки после очистки не хлорируются. Содержание глюкозы в обоих стоках было высоким и выражалось величинами одного порядка (табл. 1).

В табл. 1 даны следующие обозначения: V — максимальная скорость поглощения глюкозы, K — константа переноса, S — природная концентрация глюкозы, T — время оборота глюкозы, $БПК_1$ — биохимическое потребление кислорода за сутки, $V: БПК$ — отношение величины суточного потенциального поглощения глюкозы, выраженной в углероде, к величине суточной деструкции органического вещества, также выраженной в углероде. В табл. 3, 4, 6, 8—11 обозначения такие же.

Таблица 1

Скорость поглощения глюкозы и деструкция органического вещества в сточных водах (1972 г.)

Дата	Место отбора проб	V мкг/л, час	(K+S), мкг/л	T, час	БПК ₁ мг О/л	V:БПК в %
9/V	Ручей Перемерки	10.6	106.0	10.0	—	—
10/V	То же	38.6	382.0	9.9	—	—
16.IV	Сточные воды пос. Борок, у выпуска	116.0	133.0	1.1	—	—
5/VII	То же	144.0	111.0	1.3	6.25	45
5/VII	Сточные воды пос. Борок, 300 м ниже выпуска	37.0	103.0	2.8	2.80	34

В мае Ивановское водохранилище заполнено водами половодья, которые отличаются высокой мутностью и цветностью, высоким содержанием кислорода и относительно низкой минерализацией (табл. 2). Воды р. Волги выше Калинина в период наблюдений характеризуют вторую фазу половодья — спад расходов воды и увеличение роли грунтовых вод в питании реки.

Таблица 2

Некоторые показатели физических и химических свойств воды Ивановского водохранилища. 1972 г.

Дата	Станция	Темпе- ратура, в °	Взвесь, мг/л	Цвет- ность, в °	O ₂ , мг/л	pH	Щелоч- ность, мг- экв/л	P(PO ₄)	Р общий
								мкг/л	
8/V	Мигалово	13.4	4.4	52	9.12	8.10	2.48	2	18
9/V	То же	12.0	6.2	53	9.62	8.05	2.35	3	20
7/V	Городня	11.0	7.2	70	9.66	7.55	2.12	28	54
9/V	То же	11.0	—	70	10.05	7.80	2.30	27	57
7/V	Конаково	9.8	9.3	70	10.30	7.65	1.74	5	60
10/V	То же	9.8	23.1	70	10.33	7.75	1.81	8	53
5/V	Корчева	10.7	16.0	70	10.67	7.65	1.32	10	60
10/V	То же	10.8	26.6	75	9.73	7.75	1.70	16	59
5/V	5 км выше плотины	10.0	11.5	70	10.03	7.45	1.29	11	56
11/V	То же	9.1	11.1	75	10.00	7.70	1.29	7	63
10/V	Шошинский плес	10.0	16.0	70	10.03	8.00	1.71	8	65
5/V	Мошковичский залив, устье	12.3	14.2	75	12.46	8.30	1.22	19	58
11/5	То же	13.0	10.6	73	10.30	7.75	1.80	21	—
8/V	р. Тверца	13.0	5.3	75	7.29	7.80	3.03	10	58
9/V	р. Орша	10.0	5.3	240	7.42	7.00	1.64	59	88
6/V	р. Созь	11.7	8.0	120	11.06	7.30	0.97	7	56

Результаты определения гетеротрофного потенциала в пробах воды Ивановского водохранилища (2 продольных разреза) приведены в табл. 3. Минимальная величина получена в волжской воде выше Калинина. Ниже выпуска сточных вод скорость поглощения глюкозы замет-

но повышается. В районе Конакова, где расположен водозабор Конаковской ГРЭС, высокие значения гетеротрофного потенциала сохраняются. В расширенной приплотинной части водохранилища происходит заметное снижение не только скорости поглощения, но и содержания глюкозы. Высоким гетеротрофным потенциалом обладают воды мелководного Шо-

Таблица 3

Скорость поглощения глюкозы и деструкция органического вещества в воде Ивановского водохранилища. Май 1972 г.

Дата, станция	V мкг/л, час	(K+S). мкг/л	T, час	БПК, мг О/л	V : БПК в %
5—8 мая 1972					
Мигалово	1.5	30	19.5	0.43	9
Городня	4.1	30	7.7	0.51	21
Конаково	5.6	23	4.0	0.79	18
Корчева	4.5	10	2.2	0.78	15
5 км выше плотины	2.0	7	3.4	0.67	8
9—11 мая 1972					
Мигалово	2.5	30	11.8	0.52	13
Городня	8.9	25	2.8	0.58	39
Конаково	8.0	28	3.5	0.88	23
Корчева	4.2	11	2.6	0.94	12
5 км выше плотины	3.3	6	1.8	1.15	7

шинского плеса и притоков водохранилища, особенно р. Орши (табл. 4). Активность бактерий, утилизирующих глюкозу, оказалась наиболее высокой в устье Мошковичского залива — зоне максимального влияния по-

Таблица 4

Скорость поглощения глюкозы и деструкция органического вещества в заливах и притоках Ивановского водохранилища. 1972 г

Дата	Станция	V мкг/л, час	(K+S). мкг/л	T, час	БПК, мг О/л	V : БПК в %
10/V	Шошинский плес	8.9	25	2.8	1.09	17
6/V	Мошковичский залив	4.0	39	9.7	0.73	14
5/V	То же, устье	10.7	33	3.1	1.39	20
11/V	То же	8.5	42	5.0	—	—
8/V	р. Тверца	6.0	30	5.0	0.22	70
9/V	р. Орша	12.7	14	1.1	0.60	55
6/V	р. Созь	4.4	22	5.0	0.76	15

догретых вод Конаковской ГРЭС на биологические процессы (Девяткин, 1971). В период наблюдений вода в этом пункте перенасыщена кислородом (табл. 2) в результате фотосинтеза фитопланктона.

Судя по соотношению величин суточного поглощения глюкозы и БПК, участие бактериальных популяций, ассимилирующих глюкозу, в общем распаде легкоусвояемого органического вещества в весенних водах Вол-

ги выше г. Калинина невелико и составляет 10—15%. В водах Ивановского водохранилища ниже Калинина оно возрастает, по-видимому, под влиянием сброса сточных вод, содержащих большое количество углеводов, и снижается по мере продвижения к плотине. Особенно велико значение бактерий, расщепляющих глюкозу, в притоках водохранилища — р. Тверце и Орше, воды которых находятся под воздействием бытовых загрязнений (табл. 4).

Как указывалось, во время сентябрьского рейса пробы воды отбирались с двух горизонтов. Результаты химического анализа приведены в табл. 5.

Таблица 5

Некоторые показатели физических и химических свойств воды Ивановского водохранилища 9—11 сентября 1972 г.

Станция	Горизонт	Температура в °	Взвесь, мг/л	Цветность в °	О ₂ мг/л	рН	Щелочность, мг-экв/л	Р(Р _{О₄})	Р общий
								мкг/л	
Мигалово	Поверхн.	15.2	4.9	35	10.12	8.25	2.80	10	40
Городня	Поверхн.	17.0	7.1	60	8.27	7.68	2.40	47	87
То же	Придон.	16.2	9.8	65	6.97	7.60	2.50	54	107
Конаково	Поверхн.	17.8	10.6	63	12.73	8.30	2.00	21	76
То же	Придон.	16.0	12.4	63	7.94	7.60	2.20	54	70
Корчева	Поверхн.	19.5	10.6	60	11.30	7.90	1.90	54	72
То же	Придон.	15.4	13.3	60	7.33	7.60	2.20	45	97
5 км выше плотины	Поверхн.	16.0	8.0	53	9.58	7.92	1.90	25	63
То же	Придон.	14.8	12.9	55	7.09	7.60	2.00	25	81
Шошинский плес	Поверхн.	16.3	17.7	65	14.57	8.90	2.75	37	124
р. Тверца	Поверхн.	16.2	7.5	115	5.92	7.68	3.30	50	67
р. Созь	Поверхн.	17.0	8.9	60	8.42	7.75	2.25	16	70

В сентябре в отличие от весеннего периода гетеротрофный потенциал в р. Волге выше г. Калинина резко увеличился (табл. 6). Ниже выпуска сточных вод по продольному разрезу водохранилища различий, отмеченных в мае, не наблюдалось. У г. Конакова, где скорость поглощения глюкозы была более высокой, вода оказалась пересыщена кислородом и имела высокое значение рН (табл. 5). Максимальные величины гетеротрофного потенциала обнаружены в Шошинском плесе и р. Тверце. Содержание глюкозы почти на всех станциях в сентябре было выше, чем в мае. Отношение величины суточного поглощения глюкозы к БПК₁ оказалось очень высоким в р. Волге у Мигалова и р. Тверце. В придонных пробах из водохранилища величина этого показателя снижалась по мере продвижения к плотине.

Увеличение содержания глюкозы и слабо выраженная тенденция к снижению гетеротрофного потенциала по мере удаления от места выпуска сточных вод, по-видимому, обусловлены внутриводоемными процессами. Лето 1972 г. было необычно жарким. Средняя месячная температура воды в июле составляла 24.4°, что на 5.4° превышало таковую в 1971 г. Наблюдения над кислородным режимом летом 1972 г. свидетельствуют о высокой интенсивности как продукционных процессов, так и деструкции органического вещества в водной толще и донных отложениях (Бы-

Скорость поглощения глюкозы и деструкция органического вещества в воде
Иваньковского водохранилища 9—11 сентября 1972 г.

Станция	V мкг/л, час	(K+S), мкг/л	T, час	БПК ₁ мг О ₂ /л	V : БПК в %
<i>Поверхностные пробы</i>					
Мигалово	6.3	53.0	8.4	0.20	86
Городня	4.7	32.0	6.8	0.64	19
Конаково	6.7	58.2	8.7	2.03	8
Корчева	3.8	7.2	2.1	1.79	6
5 км выше плотины	3.9	26.0	6.6	0.85	12
Шошинский плес	8.8	44.0	5.0	1.60	14
р. Тверца	8.5	40.0	4.7	0.28	82
р. Созь	4.0	14.0	2.8	1.37	9
<i>Придонные пробы</i>					
Городня	4.1	4.5	1.1	0.15	66
Конаково	4.1	24.5	5.6	0.33	35
Корчева	3.8	10.0	2.6	0.49	20
5 км выше плотины	3.3	21.0	6.4	0.73	12

линкина, наст. сборник). В сентябре на всех станциях, расположенных в Иваньковском плесе — озерной части водохранилища вода в поверхностном слое была пересыщена кислородом и его содержание на 25—40% было выше, чем в придонном слое (табл. 5).

Наблюдения на Рыбинском водохранилище производились во время стандартных рейсов в июне и июле. Пробы отбирались во всех плесах водохранилища, в основном, на глубоководных (7—13 м) русловых станциях с горизонта 2 м от поверхности.

В первую декаду июня воды Рыбинского водохранилища неоднородны. Речные плесы заполнены весенними водами с повышенной цветностью и высоким содержанием органического вещества и взвесей. Основная водная масса Главного плеса представляет трансформированные зимние воды, характеризующиеся более высокой минерализацией, малой цветностью, окисляемостью и небольшим содержанием взвесей (табл. 7). Несмотря на различие физических и химических свойств гетеротрофный потенциал во всех плесах выражался близкими величинами. Колебание составляло от 1.2 до 4.6 мкг глюкозы/л в час (табл. 8). В центре Главного плеса скорость поглощения глюкозы была минимальной; на станциях, расположенных ближе к берегу, в районе Брейтова и Измайлова, увеличилась до 3—4 мкг/л в час. Доля участия в распаде органического вещества микрофлоры, расщепляющей глюкозу, невелика (табл. 8).

В июле различие водных масс отдельных плесов по химическим показателям сглаживается (табл. 7) вследствие смешения вод Главного и речных плесов. В среднем скорость поглощения и содержание глюкозы в этот период мало отличались от значений, полученных в июне (табл. 8, 9). В Главном плесе относительно высокие величины гетеротрофного потенциала (3.0—3.4 мкг/л в час) наблюдались в штормовую погоду, когда по данным В. Ф. Рошупко сила ветра достигала 8—12 м/сек. Содержание взвешенных веществ на станциях Измайлово и Волково в это время составляло 8 и 14 мг/л. Из табл. 9 видно, что воды Моложского

Таблица 7

Показатели физических и химических свойств воды Рыбинского водохранилища, 1972 г.

Плес водохранилища	Температура в	Взвесь, мг/л	Цветность в	Окисляемость, мг О/л	pH	Щелочность, мг экв/л	P(PO ₄)	Р общий
							мкг/л	
8—10 июня								
Моложский	17.0	5.6	70	15.3	7.50	1.45	7	35
Шекснинский	15.8	6.7	63	12.7	7.55	1.38	5	39
Волжский	16.4	6.2	45	17.3	7.40	1.37	10	62
Главный	15.2	3.2	36	9.7	7.80	1.72	2	32
20—25 июля								
Моложский	22.4	8.0	60	13.8	8.30	1.86	12	69
Шекснинский	24.4	10.6	47	11.0	7.90	1.72	20	68
Волжский	22.6	10.2	50	10.2	7.90	1.61	32	80
Главный	22.4	6.6	42	10.2	8.05	1.69	7	37

Таблица 8

Скорость поглощения глюкозы и деструкция органического вещества в воде Рыбинского водохранилища 8—10 июня 1972 г.

Станция	V мкг/л, час	(K+S) мкг/л	T, час	БПК, мг О/л	V : БПК, в %
Моложский плес					
Весьегонск	2.3	7	3.0	0.64	10
Противье	1.7	26	15.0	0.18	25
Шекснинский плес					
Устье Суды	4.6	13	2.8	—	—
Мякса	2.1	6	2.8	—	—
Волжский плес					
Коприно	1.6	13	8.0	0.12	26
Главный плес					
Наволоки	1.2	3	2.5	0.27	12
Средний Двор	2.1	18	8.5	0.48	11
Брейтово	3.5	28	8.0	0.58	15
Измайлово	4.2	24	5.7	—	—
Волково	3.5	17.5	5.0	0.48	19
Молога	2.6	11	4.2	0.39	17

плеса отличались максимальным гетеротрофным потенциалом и высокой скоростью оборота глюкозы. По данным И. И. Балонова, в период наших наблюдений развитие фитопланктона в Моложском плесе достигало силы цветения. Так, величина биомассы фитопланктона по средневзвешенным пробам, у Весьегонска составляла 15,9 г/м³, у Противья — 25,1 г/м³. Соответственно в июне на этих же станциях биомасса фитопланктона была равна 3,5 и 2,8 г/м³. Однако, в июле при обильном раз-

Скорость поглощения глюкозы в Волжском плесе Рыбинского водохранилища (ст. Коприно)

Дата	Температура в °		V мкг/л, час	(K+S), мкг/л	T, часы
	исходная	опыта			
3. V. 1972	6.4	20.5	1.8	16.5	9.0
8. VI. 1972	16.7	20.0	1.6	13.0	8.0
19. VII. 1971	17.9	19.0	1.7	12.0	7.0
2. VIII. 1971	19.6	20.0	1.5	24.0	17.5
9. VIII. 1971	20.1	20.0	3.3	10.0	3.0
7. IX. 1972					
пов.	14.6	22.0	1.7	37.0	21.6
придон.	14.2	22.0	1.9	21.0	11.0
11. X. 1971					
пов.	6.9	7.0	0.5	25.0	46.0
придон.	6.5	7.0	0.5	20.0	42.0
16. XI. 1972	3.7	5.5	0.2	25.5	132.0
16. XI. 1972	3.7	20.0	0.7	53.0	75.0

нилище были примерно в 3 и 1.5 раза ниже значений, полученных в опыте при 20°.

Сравнительная оценка потенциальной физиологической активности бактерий, поглощающих глюкозу, в Ивановском и Рыбинском водохранилище затрудняется тем, что наблюдения проводились в разные сезоны. Однако, если рассматривать данные по гетеротрофному потенциалу, установленному при постоянной температуре (20°), в качестве показателя загрязнения и потенциального самоочищения водоемов, сравнение полученных результатов возможно.

В июне речные плесы Рыбинского водохранилища, как и Ивановское в мае, заполнены водами половодья. В этот период средняя величина гетеротрофного потенциала в Ивановском водохранилище была в два раза выше, чем в Рыбинском (табл. 11). Различие достоверно при доверительном уровне 95%. Такое же соотношение средних величин скорости поглощения глюкозы установлено в июле и сентябре. Данные по гетеротрофному потенциалу хорошо согласуются с результатами определений легкоусвояемого органического вещества (БПК₁), которые в Ивановском водохранилище также оказались в два раза выше, чем в

Таблица 11

Скорость поглощения глюкозы и деструкция органического вещества в воде Ивановского и Рыбинского водохранилищ (средние значения) в 1972 г.

Водохранилище	Дата	V мкг/л, час	БПК ₁ мг О/л	V : БПК в %	(K+S), мкг/л
Иваньковское	май	6.1±1.5	0.74±0.13	22±4	24.0±4.6
Рыбинское	июнь	2.7±0.7	0.39±0.16	17±2	15.1±4.5
Иваньковское	сентябрь	5.3±1.2	0.95±0.41	31±9	27.9±4.6
Рыбинское	июль	2.9±0.6	0.44±0.13	17±2	18.1±2.7

Рыбинском ($P=0.05$). По средним данным, потенциальное участие бактерий, поглощающих глюкозу, в распаде органического вещества в Ивановском водохранилище составило 22—31%, в Рыбинском — 17% (табл. 11).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные определения показывают, что бытовые сточные воды обладают высокой потенциальной скоростью поглощения глюкозы и ее регенерации. Судя по отношению величины гетеротрофного потенциала к БПК₁, бактериям, утилизирующим глюкозу, принадлежит заметная роль в общем окислении органических веществ бытовых сточных вод. Это отношение наряду с гетеротрофным потенциалом можно рассматривать как показатель загрязнения природной воды органическими веществами бытового происхождения. Высокие значения обоих показателей свидетельствуют о значительном антропогенном загрязнении исследуемых вод. Увеличение значений гетеротрофного потенциала без заметного повышения второго показателя говорит об активизации процессов распада органического вещества автохтонного происхождения.

Установленное по скорости поглощения глюкозы различие интенсивности бактериальных процессов в Ивановском и Рыбинском водохранилище согласуется с трофностью этих водоемов и степенью загрязнения сточными водами.

ЛИТЕРАТУРА

Былинкина А. А. Режим фосфора в Ивановском водохранилище в вегетационный период 1972 г. Наст. сборник.

Былинкина А. А., Л. Ф. Генкал. Скорость сброса минерального фосфора и поглощения глюкозы в водах прибрежья и глубоководной части Рыбинского водохранилища. Настоящий сборник.

Девяткин В. Г. Динамика фитопланктона в зоне влияния подогретых вод Коноватовской ГРЭС. Симпозиум по влиянию подогретых вод тепловых электростанций на гидр. и биол. водоемов. Борок. 1971. с. 14—15.

Пырина И. Л. Первичная продукция фитопланктона в Ивановском, Рыбинском и Куйбышевском водохранилищах в зависимости от некоторых факторов. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1966, вып. 13 (16), с. 249—270.

Экзерцев В. А., Белавская А. П., Кутова Т. Н. Некоторые данные о растительности волжских водохранилищ. Материалы Первой конференции по изучению бассейна Волги. Куйбышев. 1971, с. 116—120.

Heukelekian H. and J. L. Balmat. Chemical composition of the particulate fractions of domestic sewage. Sewage and Industr. Wastes. 1959. v. 31, N 4, p. 413—423.

Hobbie J. and R. Wright. A new method for study of bacteria in lakes: description and results. Mittl. Internat. Verein. Limnol. 1968, v. 14, p. 64—71.

Fleischer S. Sugars in the sediments of lake Trummen and Reference lakes. Archiv für Hydrobiologie. 1972, b. 70, H. 3, s. 392—412.

Parsons T. R., Stephens K. and Strickland. On the chemical composition of eleven species of marine phytoplankters. J. Fisheries research Board of Canada. 1961, v. 18, N 6, p. 1001—1016.

Rogers M. A. Carbohydrates in aquatic plants and associated sediments from two Minnesota lakes. Geochim. Cosmochim. Acta. 1965, v. 29, p. 183—200.

В. Е. СИНЕЛЬНИКОВ, А. Ш. ЛИБЕРМАН

О ФАКТОРАХ, ВЛИЯЮЩИХ НА СОДЕРЖАНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА И ДРУГИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

Перекись водорода совместно с растворенным в воде кислородом и другими минеральными и органическими окислителями, а также экзоферменты и кофакторы биологического окисления образуют окислительную систему природной воды, осуществляющую в водоеме окисление органических соединений. Количественная оценка активности некоторых компонентов окислительной системы воды была выполнена с помощью определения суммы окислителей ($\Sigma_{ок}$) и измерения интенсивности хемилюминесценции люминола. Сумма окислителей определялась после удаления из воды растворенного кислорода по величине окисления иодида калия в кислой среде (Синельников, 1969 а). Данные о величине окисления KI в этих условиях в течение 20 мин через интервалы времени 1—5 мин позволили определить скорость и энергию активации этой реакции при температурах 10—20° и 20—30°. Иодид калия окисляется в мягких условиях. Величина нормального потенциала окисления реакции $2I^- \rightarrow 2e \rightleftharpoons I_2$ составляет 0.5345. Следовательно, соединения в ионной форме с нормальным потенциалом выше этой величины будут окислять иодид калия. Минеральные соединения алюминия, меди, никеля, азота и других элементов, органические соединения углерода в реакциях, E_h которых более 0.54, даже в микрограммовых концентрациях будут усиливать окислительную способность кислорода, растворенного в воде.

Для изучения этих соединений также использовались хемилюминесцентные реакции. Интенсивность свечения вносимого в образец люминола (гидразид 3-аминофталевой кислоты) характеризует степень и скорость его окисления растворенным в воде кислородом при участии биологических и абиогенных факторов, активирующих кислород.

Природа большей части окислителей и активаторов кислорода далеко не изучена. Помимо минеральных окислителей, находящихся в растворенном и взвешенном состоянии, при аэробном и анаэробном распаде органических веществ образуется ряд промежуточных соединений, также способных окислять иодид калия. Их природа не изучалась. Во внутренних средах живых организмов некоторые соединения окисляются с образованием органических перекисей (Михлин, 1956). Озониды и органические производные перекиси водорода образуются и под влиянием физико-химических факторов в свободнорадикальных реакциях. К этим соединениям относятся гидроперекиси, органические перекиси, диперекиси, диоксиперекиси (А. Н. и Н. А. Несмеяновы, 1969). Перекисные соединения могут образовываться из альдегидов, кетонов, сложных эфиров и других соединений жирного и ароматического рядов. Окислители обра-

зуются также в процессе гидроксирования организмами различных соединений промышленного синтеза, токсических и канцерогенных веществ (Маслова, Райхман, Скулачев, 1969).

К числу промежуточных соединений, часто встречающихся в реакциях биологического и абиогенного окисления, относится H_2O_2 . Она найдена нами в воде чистых и загрязненных участков водоема (Синельников, 1969 а). Перекись водорода относится к числу нестойких соединений, распадающихся под влиянием катализаторов, ферментов и других веществ, содержащихся в природных водах. В опытах по обеззараживанию воды перекисью установлено, что H_2O_2 , внесенная в количестве 2.75 мг/л (Болотный и др., 1955) и 3 мг/л (Батарова, 1965), в течение 0,5—1.0 часа уменьшается до 0.7—1.5 мг/л. Однако, несмотря на нестойкость H_2O_2 , определенные ее количества постоянно обнаруживаются в водоемах. Вследствие нестойкости поступление H_2O_2 в водоем извне в значительных количествах, по-видимому, может происходить только в тех случаях, когда она поступает с атмосферными осадками (Шене, 1881) или со сточными водами некоторых химических производств (Смирнов, Космина, 1971). Эти факторы действуют непостоянно и на ограниченных участках водоемов. В реках и водохранилищах непрерывно протекают процессы, связанные с образованием перекиси и других окислителей. Настоящая работа посвящена выяснению факторов, влияющих на этот процесс.

Изучение образования H_2O_2 и окислителей проводили на водоеме в экспедиционных условиях и в лабораторных опытах с добавлением к воде аквариумов нестойких органических веществ. Определения H_2O_2 проводили в середине мая 1972 г. на участке Волги: г. Калинин—с. Коприно. Во всех случаях вода исследовалась тотчас после отбора проб. Метод определения H_2O_2 и $\Sigma_{\text{ок}}$ -иодометрический (Синельников, 1969 а). Образцы воды отбирали с 0.6 глубины, а выборочно — из придонного слоя. При отборе проб воды придонного слоя батометр Молчанова опускали очень медленно и, избегая взмучивания ила, погружали на дно. После соприкосновения нижней части прибора с твердым дном опускали посыльный груз для захлопывания крышки батометра, погруженного в ил. В отобранной таким образом пробе можно было сквозь прозрачные стенки батометра различить 2 четких не смешивающихся слоя: нижний слой — 15—25 см черного или темносерого ила и слой прозрачной, не смешанной с илом придонной воды. Образец воды отбирали через верхнюю крышку батометра сифоном или отсасыванием пипеткой.

Результаты определения перекиси водорода и суммы окислителей в воде Волги от г. Калинина до Волжского плеса Рыбинского водохранилища (с. Коприно) представлены в табл. 1. Концентрация H_2O_2 в среднем оказалась в 1.5—2 раза выше, чем при определениях, проводимых нами на этих же станциях в период летней межени 1969 г. Отмечено возрастание H_2O_2 в Ивановском водохранилище от г. Калинина к Ивановской плотине. Низкие значения перекиси непосредственно ниже г. Калинина могут быть связаны с подавлением ферментативной активности веществами, содержащимися в сточной воде городской канализации. Примерно такие же концентрации H_2O_2 определялись ниже Калинина в 1969 г. На обследованном участке сумма окислителей почти не изменилась. Перекись водорода составила 12—22% от $\Sigma_{\text{ок}}$.

Результаты исследования придонной воды представлены в табл. 2.

Концентрация H_2O_2 в придонном слое оказалась в 1.5—2.0 раза выше, чем в водной толще, а сумма окислителей выше на 8—40%. Концентрация перекиси в придонном слое на участке от Калинина до плотины возрастает более чем в 2 раза. Это связано с различным характером дон-

Таблица 1

Содержание перекиси водорода и суммы окислителей в воде Волги на участке от г. Калинина до с. Коприно. Май 1972 г.

Дата отбора пробы	Место отбора пробы	Глубина, м	Прозрачность, см	Σок мкг.экв/л	H ₂ O ₂	
					мкг/л	мкг.экв/л
9/V	пос. Мигалово	6.0	180	9.2	40.8	1.2
8/V	г. Калинин	11.0	180	8.3	<20.0	<0.5
10/V	р. Орша	—	—	11.0	<20.0	<0.5
7/V	с. Городня	10.5	100	9.8	40.8	1.2
10/V	с. Городня	11.0	100	11.0	54.4	1.6
10/V	Шошинский залив	6.0	80	12.6	54.4	1.6
10/V	Шошинский залив	—	—	12.8	54.4	1.6
6/V	Водозабор Конаковской ГРЭС	11.0	98	11.2	47.2	1.4
5/V	Выход подогретых вод Конаковской ГРЭС	3.0	95	10.0	61.0	1.8
5/V	Верхний бьеф Ивановской ГРЭС	16.0	90	9.0	86.0	2.6
11/V	Верхний бьеф Ивановской ГРЭС	17.0	90	13.2	102.0	3.0
4/V	Верхний бьеф Угличской ГРЭС	22.0	100.0	10.8	20.4	0.6
3/V	Волга у с. Коприно (Рыбинское водохранилище)	13.0	100.0	12.2	68.0	2.0

Пробы отобраны на горизонте 0,6 Н.

Таблица 2

Содержание перекиси водорода и суммы окислителей в придонном слое и на горизонте 0.6 Н в Ивановском водохранилище (май, 1972)

Дата отбора пробы	Место отбора пробы	Содержание H ₂ O ₂ , мкг.экв/л			Σок мкг.экв/л	
		придонный слой	слой 0.6 Н	разница между слоями	0.6 Н	у дна
8/V	Волга у г. Калинина	2.0	1.2	0.8	9.2	10.0
7/V	Волга у с. Городня	2.7	1.6	1.1	11.0	17.3
10/V	Волга у с. Городня	2.4	1.2	1.2	9.8	12.8
10/V	Шошинский залив	3.2	1.6	1.6	12.4	20.0
11/V	Верхний бьеф Ивановского водохранилища	4.6	3.0	1.6	13.2	10.0

ных отложений и содержащимся в них органическим веществом на проточном участке (песок) и в приплотинной части (серый ил) (Синельников, 1972).

Как правило, в придонных слоях воды концентрация минеральных и органических веществ значительно выше, чем в толще воды. В этом слое идут интенсивные процессы биохимического окисления, что сопровождается высокими величинами потребления кислорода и его дефицитом. Поэтому в придонных слоях и следовало ожидать более высоких концентраций перекиси водорода и других окислителей. Здесь отмечены повышенные концентрации солей железа и марганца. Легкораспадающиеся органические вещества диффундируют со дна в придонный слой и пере-

носятся в вышележащие слои с помощью конвекционных и турбулентных потоков. Перекись водорода образуется как промежуточный продукт в реакциях окисления растворенных органических веществ. Помимо наличия в воде легкораспадающихся органических веществ для образования H_2O_2 должны сохраняться окислительные условия среды, обеспечиваться присутствие растворенного кислорода и отсутствие ингибиторов ферментных реакций.

Для оценки потенциальной способности к образованию H_2O_2 и $\Sigma_{ок}$ в части проб определяли содержание перекиси после облучения их ультрафиолетовым светом. С этой целью 0.5 л воды наливали в кристаллизатор площадью 300 см². Толщина слоя была 1.8 см. Образец облучался ультрафиолетовым светом не позднее, чем через час после отбора пробы. В экспедиционных условиях в качестве источника ультрафиолетового облучения использовали 2 осветителя ОКН-11 с кварцевой лампой ПРК-4. Расстояние от источника излучения до поверхности воды было 20 см. Мощность излучения 1 Вт/см². Длительность облучения 10 мин. За это время температура воды повышалась не более, чем на 0.5—1.5°.

В образце воды выше г. Калинина содержание H_2O_2 и $\Sigma_{ок}$ после облучения практически не возросло, а в образце воды, отобранном у правого берега Волги в промышленной черте города, концентрация H_2O_2 возросла почти в 7 раз, а сумма окислителей в 5 раз (табл. 3).

Таблица 3

Изменение содержания перекиси водорода и суммы окислителей в воде р. Волги после облучения ультрафиолетом

Место отбора проб	Цвет- ность, в град.	Окис- ляе- мость перман- ганат- ная, мг O ₂ /л	Концентрация H ₂ O ₂			Изменение содержания	
			мкг/л	мкг.экв	Σок	H ₂ O ₂	Σок
				л	л		
				мкг.экв л			
Выше г. Калинина (Мигалово)	52	12.6	20	0.6	9.8	-0.3	+0.6
г. Калинин (правый берег)	65	16.6	135.0	4.0	39.0	+3.4	+29.8
р. Орша (7 км выше устья)	240	36.6	170.0	5.0	41.2	+4.4	+30.2
с. Городня	70	—	91.8	2.7	17,3	+1.1	+6.3
Шошинский залив у с. Безбородово	70	14.4	54.4	1.6	15.4	0.0	+2.8
Шошинский залив у жел. дор. моста	85	12.8	81.6	2.4	15.6	+0.8	+2.8
г. Конаково (водозабор)	70	14.4	71.4	2.1	17.4	+0.8	+2.8
Верхний бьеф Ивановской плотины	70	13.9	43.6	1.2	23.4	-1.2	+14.6
Дистиллированная вода	0.0		0.0		0.21	0.0	+0.21

Резкое возрастание суммы окислителей и H_2O_2 отмечено в воде р. Орши, имевшей очень высокую цветность. На участке водохранилища от с. Городня до г. Конаково, где цветность и окисляемость были одинаковыми, значения H_2O_2 и $\Sigma_{ок}$ также одинаковы. Значительное возрастание суммы окислителей отмечено у верхнего бьефа Ивановской плотины. Прямой зависимости между показателями содержания органического вещества и потенциальной способностью воды к образованию H_2O_2 нет.

Для выяснения условий образования H_2O_2 и $\Sigma_{ок}$ в процессе фотохимической деструкции были проведены лабораторные опыты с облучением водных растворов некоторых органических соединений. Условия постановки опыта были те же, что и в опытах с природной водой. В качестве источника ультрафиолета использовали лампу ПРК-2 мощностью 350 Вт,

помещенную в ультрафиолетовый осветитель ОКУФ-5. Глюкоза, фенол и олеиновая кислота были взяты, как образцы легкоокисляющихся органических веществ, а н-гексан в виде водной эмульсии — как трудноокисляющееся соединение (табл. 4).

Таблица 4

Содержание H_2O_2 и $\Sigma_{ок}$ в растворах органических веществ после их ультрафиолетового облучения

Раствор	Концентрация органического вещества, в М	Концентрация H_2O_2		Сумма окислителей мкг-экв/л
		мкг/л	мкг-экв/л	
Глюкоза ($C_6H_{12}O_6$)	10^{-6}	26.7	0.7	0.7
То же	10^{-5}	47.3	1.3	1.3
То же	10^{-4}	110.4	3.2	7.8
Фенол (C_6H_5OH)	10^{-6}	<20.0	<0.6	0.6
то же	10^{-5}	27.6	0.8	2.9
то же	10^{-4}	51.3	1.5	4.7
Олеиновая кислота $C_{18}H_{34}O_2$				
то же	10^{-6}	39.1	1.1	1.1
то же	10^{-5}	95.8	2.8	4.6
то же	10^{-4}	260.0	7.3	9.0
Н — гексан (C_6H_{14})	10^{-6}	отсутствует		отсутствует
то же	10^{-5}	отсутствует		отсутствует
то же	10^{-4}	24.1	0.7	0.9

Концентрации растворов органических веществ в дистиллированной воде, необходимые для получения тех же концентраций H_2O_2 и $\Sigma_{ок}$, которые были обнаружены в природной воде, оказались довольно высокими (~ 100 мг/л). Подобные концентрации органических веществ могут быть только в водах с весьма высокой цветностью, а легкоокисляющиеся вещества в таких количествах могут обнаруживаться непосредственно у выпусков сточных вод и на значительно загрязненных участках водоемов. Концентрация H_2O_2 и $\Sigma_{ок}$ в растворах органических веществ после облучения возрастала с увеличением их содержания (табл. 4). Количество образующейся H_2O_2 и $\Sigma_{ок}$ не пропорциональны общей концентрации органических веществ в растворе. Результаты лабораторных опытов с облучением растворов органических веществ показали, что различные соединения в процессе фотохимического распада образуют разные количества H_2O_2 и $\Sigma_{ок}$ и, следовательно, выход последних зависит от природы органических соединений. Это положение подтверждается результатами определения H_2O_2 и $\Sigma_{ок}$ в опытах с облучением сточных вод (табл. 5). Сточные воды пос. Борок бытового происхождения. Они подвергаются полной биологической очистке. Во всех образцах сточных вод обнаружены высокие концентрации H_2O_2 и $\Sigma_{ок}$. После облучения концентрация H_2O_2 и $\Sigma_{ок}$ возрастает в среднем в 2 раза. Величина изменения концентрации H_2O_2 составляет 12.5—38.4% от величины изменения концентрации $\Sigma_{ок}$. В одном случае она составляла 1.2%. В 1969 г. попытки определить H_2O_2 в сточной воде г. Калинина и в канализационных стоках

Изменение содержания H_2O_2 и суммы окислителей после облучения сточных вод ультрафиолетом (апрель, май 1972)

Дата отбора	Образцы сточных вод	Содержание H_2O_2 , мкг/л		Изменение концентрации H_2O_2 , мкг-экв/л	Σ ок мкг-экв/л		Изменение Σ ок мкг-экв/л
		до облучения	после облучения		до облучения	после облучения	
11/IV	пос. Борок	192.4	204.0	+0.4	80.8	112.0	+31.2
17/IV	то же	252.0	592.0	+10.0	75.2	101.2	+26.0
19/IV	то же	238.0	442.0	+5.7	49.0	94.4	+45.5
14/IV	то же	288.0	572.0	+8.4	82.7	147.0	+64.3
8/V	г. Калинин	>20.0	170.0	+4.4	11.0	41.0	+30.0
5/V	г. Конаково	68.8	не определено		2.5	10.6	+8.1
11/V	то же	43.6	не определено		2.1	16.8	+14.2

других городов дали отрицательные результаты. Образованию и определению H_2O_2 мешают взвешенные вещества, красители, а, возможно, и соединения промышленного синтеза, ингибирующие действие ферментов. Не удалось определить H_2O_2 до облучения в сточной воде г. Калинина и в 1972 г. Однако потенциальная способность к образованию H_2O_2 в этой воде, также как и в воде пос. Борок велика.

Сумма окислителей в сточной воде г. Калинина была в 4—8 раз ниже, чем в сточной воде пос. Борок, а после облучения разница между суммой окислителей в этих стоках была в 2 раза меньше. Таким образом, в составе городских стоков существуют соединения, ограничивающие возможность образования и определения H_2O_2 и $\Sigma_{\text{ок}}$. О природе этих веществ некоторое представление дают работы Кёппена (Körpen, 1955, 1957). Этот автор провел обстоятельные исследования веществ, которые могут содержаться в промышленных сточных водах и подавлять ферментную активность. К ним относятся соли тяжелых металлов и органические вещества промышленного синтеза: ароматические кислоты, фенол, цианиды. Концентрации, снижающие ферментную активность в 2 раза, составляют для фенола 40 мг/л; KCN —0.1 мг/л; HgCl_2 —0.3 мг/л. При образовании H_2O_2 в фотохимических реакциях действие ферментных ядов не сказывается. Поэтому из органических соединений, содержащихся в промышленных сточных водах, после их облучения образуются высокие концентрации H_2O_2 и $\Sigma_{\text{ок}}$. В стоках с низким содержанием органических веществ (г. Конаково) содержание окислителей и после облучения оказывается небольшим (табл. 5). Механизм образования H_2O_2 и $\Sigma_{\text{ок}}$ в процессе фотохимического распада и ферментативного окисления органических веществ различен. В результате поглощения высокоэнергетических квантов ультрафиолетового излучения возникает большое количество активных частиц и соединений с ненасыщенными связями, из которых образуется H_2O_2 . Ферментативные реакции окисгенирования и дегидрирования, протекающие с небольшими энергиями активации, более специфичны. Однако, легкоусвояемые вещества значительно легче распадаются при кратковременном облучении небольшими дозами ультрафиолетового излучения, чем стойкие соединения промышленного происхождения. Определения H_2O_2 и $\Sigma_{\text{ок}}$ могут дать некоторое представление о характере исходных соединений, из которых они образуются. Ниже приводятся результаты наблюдения в аквариумах с природной водой.

Цель лабораторных опытов состояла в том, чтобы показать возможность образования H_2O_2 и других окислителей в процессе биологического распада легкоокисляющихся органических веществ, а также выяснить некоторые стороны механизма распада растворенных органических веществ в природной воде. Помимо ранее описанных определений был использован хемилюминесцентный метод (Синельников, 1971 а, б) обнаружения химически-активных продуктов, образованных в процессе окисления растворенных органических веществ. Как упоминалось выше, метод основан на том, что окисление люминола сопровождается излучением света. Интенсивность свечения зависит от характера и концентрации веществ, участвующих в окислительном процессе. Слабая хемилюминесценция раствора люминола возникает в результате его самоокисления в воде при реакции среды более 8.0 и обязательном наличии растворенного кислорода. Люминол может также окисляться пероксидазой в присутствии H_2O_2 и O_2 (Мамедов и соавторы, 1972).

Хемилюминесценция люминола может использоваться для качественного и количественного определения H_2O_2 , для оценки ингибирующей активности воды, т. е. определения наличия в воде веществ, которые тормозят свободно-радикальные реакции окисления, а также для определения окислительной активности природных вод, т. е. способности суммы веществ, содержащихся в воде, окислять люминол.

По интенсивности вспышки хемилюминесценции нами определялось суммарное действие химически-активных веществ или отдельных добавок на окислительную активность воды. Для оценки величины окислительной активности были поставлены 2 серии опытов. В первой серии 50 мл исследуемой воды наливали в кювету с плоским дном объемом 100 мл, хорошо перемешивали для насыщения воды кислородом и прибавляли 2 мл 0.06% раствора люминола в 1% содовом растворе и затем измеряли интенсивность и длительность хемилюминесценции. Каждое определение проводили не менее чем в 3 повторностях. Воспроизводимость составляла 13%.

Интенсивность хемилюминесценции регистрировали на установке для измерения слабых световых потоков и выражали в единицах шкалы интегратора скорости счета ИСС-3 (имп/сек). За длительность хемилюминесценции исследуемого образца принимали время в минутах от начала введения раствора люминола до момента, при котором интенсивность хемилюминесценции снижалась до величины фона. Длительность хемилюминесценции измерялась по секундомеру. Чем выше была окислительная активность суммы веществ, содержащихся в исследуемой воде, тем больше величина начальной интенсивности и длительности хемилюминесценции люминола.

Во второй серии опытов оценивалась окислительная активность отдельных ферментов, аденозинтрифосфата (АТФ) и продуктов распада органических веществ. Во вбрасыватель установки для измерения слабых световых потоков вводили 2 мл исследуемого раствора или 10 мл воды из аквариума с добавками органических веществ. Сначала измеряли фоновую интенсивность хемилюминесценции 2 мл 0.06% раствора люминола в 50 мл дистиллированной воды. Затем в него вбрасывали исследуемое вещество и наблюдали за вспышкой свечения. Об окислительной активности внесенных веществ судили не только по интенсивности и длительности, но и по световой сумме излучения. Световая сумма характеризует общее количество световой энергии, излучаемой в данной реакции, и определяется площадью, охватывающей на графике пространство,

которое описывается кривой от начала возникновения вспышки свечения до падения интенсивности хемилюминесценции до фоновых величин.

При введении люминола в дистиллированную воду наблюдалась хемилюминесценция интенсивностью около 100—200 имп/сек по максимальной величине. Максимальная интенсивность хемилюминесценции люминола в воде Рыбинского водохранилища колебалась от 300 до 700 имп/сек, а в сточной воде пос. Борок после биологической очистки 1100—1300 имп/сек (табл. 6). Интенсивность хемилюминесценции люминола в воде Рыбинского водохранилища в 3—7 раз выше, чем в дистил-

Таблица 6

Характеристика хемилюминесценции люминола в воде Рыбинского водохранилища и в сточной воде пос. Борок (июнь, 1972)

Дата	Место отбора проб	Интен-сивность имп/сек	Длитель-ность, мин	Свето-сумма, см ²
7/VI	Мелководье у пос. Борок	650	35	580
9/VI	Мелководье у Красного ручья	700	30	520
3/V	Русло Волги у с. Коприно	300	13	200
25/VI	То же	450	25	370
5/VI	Сток пос. Борок	1150	45	1320
12/VI	То же	1100	30	940
14/VI	То же	1300	65	1650
	Дистиллированная вода	100	6	30

лированной воде, а световая сумма больше в 6—19 раз. В сточной воде после биологической очистки интенсивность свечения в 2—3 раза выше, чем в природной, а средняя светосумма — в 3 раза. Светосумма нагляднее отражает характер и величину окислительной активности вод, чем интенсивность хемилюминесценции. Вспышка может быть интенсивной, но короткой, что свидетельствует о быстром израсходовании соединений, активирующих окислительный процесс. Тогда светосумма будет небольшой. Возрастание светосуммы при небольшой интенсивности свечения указывает на то, что химически-активные соединения расходуются медленно. Высокие интенсивность свечения и светосумма свидетельствуют о высокой концентрации в среде химически-активных соединений. Сравнение характеристик хемилюминесценции в воде водохранилища (табл. 6) и в опытных сосудах с водорослями (табл. 7) показывает, что окислительная активность в последних по светосумме была в 8 раз ниже. Окислительная активность в сосудах с внесенным органическим веществом также была низкой.

В табл. 7. приведены данные первых трех дней опытов, когда в воде еще не обнаруживался дефицит кислорода. Светосумма воды из сосуда с внесенными хлороформорастворимыми веществами сточных вод была ниже, чем светосумма дистиллированной воды. Показатели окислительной активности в воде с добавкой растительного масла и жира также в этот период были низкими. Сравнение данных по длительности и светосумме хемилюминесценции в табл. 6 и 7 показывает, что расходование химически-активных соединений в воде сосудов происходит медленнее, чем в воде водохранилищ.

Характеристика хемилюминесценции люминола в водах опытных сосудов с водорослями и внесенным органическим веществом (июнь, 1972)

Образец	Концентрации добавленных органических веществ, мг/л	Интенсивность, имп/сек	Длительность, мин	Светосумма, см ³
Дистиллированная вода	Контроль	80	6	25
		90	4	30
Хлорелла	Контроль	125	9	75
		150	12	110
Колониальные водоросли перифитона	Контроль	110	10	90
		100	10	80
Хлороформорастворимые вещества стока пос. Борок	250.0	50	3	20
		30	3	17
Растительное масло	750.0	170	20	210
		210	35	280
Животный жир (мг/100 г песка)	1100.0	100	12	90
		130	8	100

При введении растворов ферментов (каталазы, пероксидазы, глюкозооксидазы) и кофермента (АТФ) также возникала вспышка свечения. Введение 1 мл глюкозооксидазы в виде препарата микроцида вызывало вспышку свечения интенсивностью 2900 имп/сек. Длительность хемилюминесценции, превышавшей фон в 10 раз, соответствовала 30 мин. Инактивированная нагреванием до 90° глюкозооксидаза также давала вспышку свечения, но в 10 раз менее интенсивную и менее длительную (4 мин), чем активная глюкозооксидаза.

Интенсивная вспышка хемилюминесценции отмечена при добавках водных растворов динатриевой соли аденозин-5-трифосфорной кислоты (АТФ) к раствору люминола в дистиллированной или природной воде. При введении АТФ интенсивность хемилюминесценции в дистиллированной воде была почти в 3 раза выше, чем в воде Рыбинского водохранилища. Но длительность хемилюминесценции в воде водохранилища в 10 раз больше, а светосумма на 50% выше, чем в дистиллированной воде. Такая кинетика хемилюминесценции позволяет сделать вывод о присутствии в воде водохранилища веществ, которые замедляют расходование соединений, активирующих свечение. В зависимости от того, повышается или понижается интенсивность свечения водных растворов люминола по сравнению с контролем или с исходными условиями, люминол может использоваться для определения окислительной или ингибирующей активности. В рассматриваемой серии опытов вводили соединения, активирующие окислительный процесс. В природной воде одновременно присутствуют вещества, действующие как ингибиторы и как инициаторы. Между ними устанавливается определенное равновесное состояние, которое отражается в кинетике хемилюминесценции люминола. Наши опыты показали, что интенсивность хемилюминесценции люминола в воде может повышаться не только за счет перекисей и соединений в форме свободных радикалов, но и за счет действия ферментов и участия в реакции коферментов, например, аденозинтрифосфата.

Ю. А. Владимиров и соавторы (1972) показали, что люминол как активатор (10^{-4} М) усиливает интенсивность свечения фосфолипидов на

всех стадиях развития перекисного окисления с ионами двухвалентного железа в качестве катализатора. Авторы объясняют усиление свечения люминола появлением H_2O_2 и радикалов HO_2^\cdot или OH^\cdot в процессе перекисного окисления фосфолипидов. Добавки ортофосфатов (KH_2PO_4 1—40 мМ) также усиливали свечение люминола на всех стадиях перекисного окисления. Таким образом, в воде имеется значительное число соединений биогенного происхождения, активирующих хемилюминесценцию люминола. Одно общее свойство всех этих соединений состоит в том, что они стимулируют окислительный процесс.

Активирование хемилюминесценции люминола ферментами и другими биологически-активными соединениями было использовано для обнаружения их суммарного действия в процессе образования перекисей. С этой целью аквариумы наполнялись водой Рыбинского водохранилища, а на дно помещался слой грунта. Опыт продолжался в течение двух недель. В воде аквариума обнаружены зеленые одноклеточные и колониальные водоросли в морфологически измененном виде, единичные инфузории и жгутиковые. В аквариум вносили от 100 до 1000 мг/л глюкозы. Концентрация H_2O_2 в воде до внесения глюкозы составляла 12—16 мкг/л. Возрастание концентрации H_2O_2 в воде аквариума при температуре 21° начало обнаруживаться через 3 часа после введения глюкозы в концентрации 1000 мг/л и достигло максимума (140 мкг/л) через 5—6 часов (рис. 1). В опытах с добавкой 1000 мг/л глюкозы после 5 часов содержа-

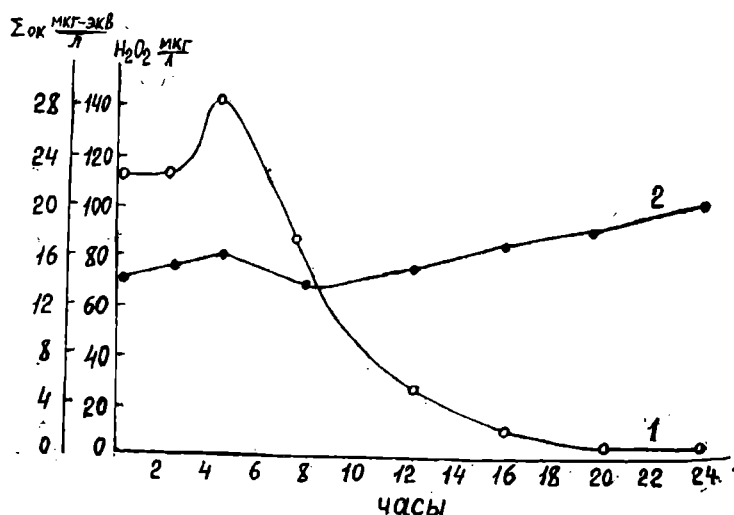


Рис 1. Изменение концентрации H_2O_2 (1) и $\Sigma_{ок}$ (2) в воде аквариума после прибавления глюкозы (1000 мг/л).

ние O_2 начало резко падать и на следующие сутки кислород в воде не обнаруживался. В это же время концентрация H_2O_2 снизилась до фоновых величин, однако сумма окислителей продолжала нарастать и увеличилась с 13 до 20 мкг—экв/л. В последующие дни в аквариуме развились процессы брожения, а сумма окислителей возросла более чем на 50% по сравнению с определениями в аэробный период распада. Количественное нарастание окислителей учитывалось по окислению KI , а не по хемилюминесценции люминола. Окисление KI идет с низкой энергией активации (1.38—7.29 ккал/моль), в то время как окисление люминола идет с энергией активации 26.50—32.7 ккал/моль и требует присутствия растворенного кислорода. В условиях анаэробной фазы распада глюкозы, когда

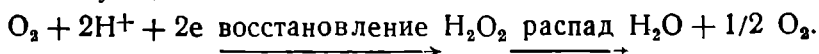
растворенный кислород быстро потреблялся, более показательными были данные о содержании окислителей, полученные по KI, а не по люминолу.

Введение в раствор люминола 2-х мл воды, отобранной в начальный период процесса, вызывало вспышку свечения, аналогичную введению фермента глюкозооксидазы. Ее интенсивность была 1300—1700 имп/сек, а введение тех же количеств воды, взятой из аквариума во время анаэробной фазы распада, дало вспышку меньшую по интенсивности (500—700 имп/сек). Несмотря на менее интенсивную вспышку, световая сумма составила 87 см², а в первом случае — 76 см². В анаэробной фазе вследствие накопления продуктов восстановленного характера, реакция окисления люминола тормозится. При добавлении в аквариумы небольших количеств глюкозы (100 мг/л), когда дефицит O₂ отсутствовал, концентрация H₂O₂ возрастала весьма незначительно (21 мкг/л).

Опыты в аквариумных сосудах показали, что с прекращением поступления в водную среду O₂ прекращается образование H₂O₂. Однако, образование других окислителей, способных окислять иодид калия, и продуктов, активирующих окислительные процессы, продолжается и в бескислородной среде.

В отдельной серии опытов биологически-активные соединения (глюкозооксидаза, пероксидаза, АТФ) вводились в раствор люминола, из которого кислород был удален продуванием углекислотой. Во всех опытах свечение отсутствовало. Таким образом, кислород представляет собой основной компонент окислительной системы, в которой происходит окисление люминола. Остальные компоненты (H₂O₂, катализаторы, ферменты) участвуют в системе, усиливая его действие. Наличие первоначальной вспышки при внесении в систему люминола воды, содержащей продукты брожения, может быть объяснено постоянным соприкосновением верхних слоев с атмосферой, наличием активных частиц: H⁺, HO₂⁻, OH[•], e⁻.

Кислород слабый окислитель, но под влиянием абиогенных (свет, свободные радикалы) и биологических агентов (ферменты, коферменты) он активируется. В присутствии только растворенного кислорода самоокисление люминола идет с очень небольшими скоростями и интенсивность хемилюминесценции невелика, а при введении ферментов происходит активация O₂, восстановление его до перекисей. По мнению Брек (Breck, 1972) механизм этой реакции в абиогенных условиях заключается в следующем:



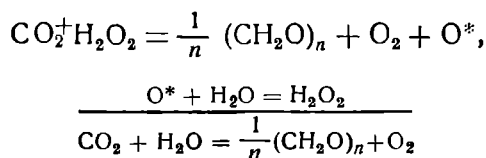
Оксидазы используют имеющуюся в воде перекись в реакциях окисления и поэтому возникает вспышка свечения при введении экзаметаболитов. Падение интенсивности свечения связано с расходом H₂O₂ и окислением люминола в продукты, не способные излучать свет. Элементарная окислительная реакция осуществляется через промежуточный комплекс, представляющий собой химически-активную частицу, энергия возбуждения которой мигрирует на люминол. Квант света испускает возбужденная молекула продукта окисления люминола. При этом образуется новая молекула, дальнейшее окисление которой протекает в реакциях без излучения света.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ПРИРОДНЫХ ВОД

Наблюдения на водоеме и лабораторные опыты показали, что в процессе аэробного распада некоторых групп легкоокисляющихся органических веществ образуются H₂O₂ и другие окислители. Легкоокисляющие-

ся органические вещества в воде представляют собой один из факторов, участвующих в образовании H_2O_2 . Концентрация H_2O_2 и окислителей, способных окислять К1, на 1—3 порядка меньше, чем кислорода. Они принадлежат к микроэлементам окислительной системы природных вод и в действии O_2 на органические вещества играют роль посредников. К окислителям, образующимся из распадающихся органических веществ, могут относиться органические перекиси, гидроперекиси, пероксикислоты. Возросшая концентрация $\Sigma_{\text{ок}}$, по-видимому, связана только с продуктами распада органических веществ. Некоторые из этих соединений могут образоваться в процессе биологического оксидирования и гидроксилирования (см. схему). В этом случае молекула O_2 или гидроксильная группа включается в состав молекулы субстрата. Этим процессам, в частности, принадлежит ведущая роль в механизме детоксикации вредных соединений, поступающих в организм. Процессы включения молекулы O_2 в субстрат, осуществляемые с помощью ферментов оксидаз и оксигеназ, рассмотрены в монографии Б. Б. Вартапетяна (1969). Механизм включения гидроксильной группы в состав молекулы субстрата описан в монографии В. П. Скулачева (1969), в сводной работе Г. М. Масловой, Л. М. Райхмана, В. П. Скулачева (1969). Авторы рассматривали роль оксидирования и гидроксилирования в процессах биологического окисления, протекающего в организмах. Аналогичные в отдельных стадиях процессы окисления органических веществ могут протекать в воде водоемов, но в отличие от процессов, осуществляемых в биологических средах, в них вторгаются абиогенные факторы: действие солнечного света, фотооксидантов, выпадающих из атмосферы, растворенных и взвешенных минеральных катализаторов и т. д.

Отдельные стадии процесса окисления органических веществ в водоеме показаны на схеме. Процесс окисления носит сопряженный характер. В нем чередуются стадии биологического и физико-химического окисления. В том и другом случае образуются короткоживущие соединения и частицы (H_2O_2 , R , ROO , H^+ , OH^- , e^- и т. д.). На первом этапе органические вещества распадаются под влиянием ферментов. При воздействии физико-химических факторов на промежуточные и конечные продукты распада могут образоваться свободные радикалы. Брек (Breck, 1972) показал, в частности, что в этом процессе участвует карбонатная система водоема:

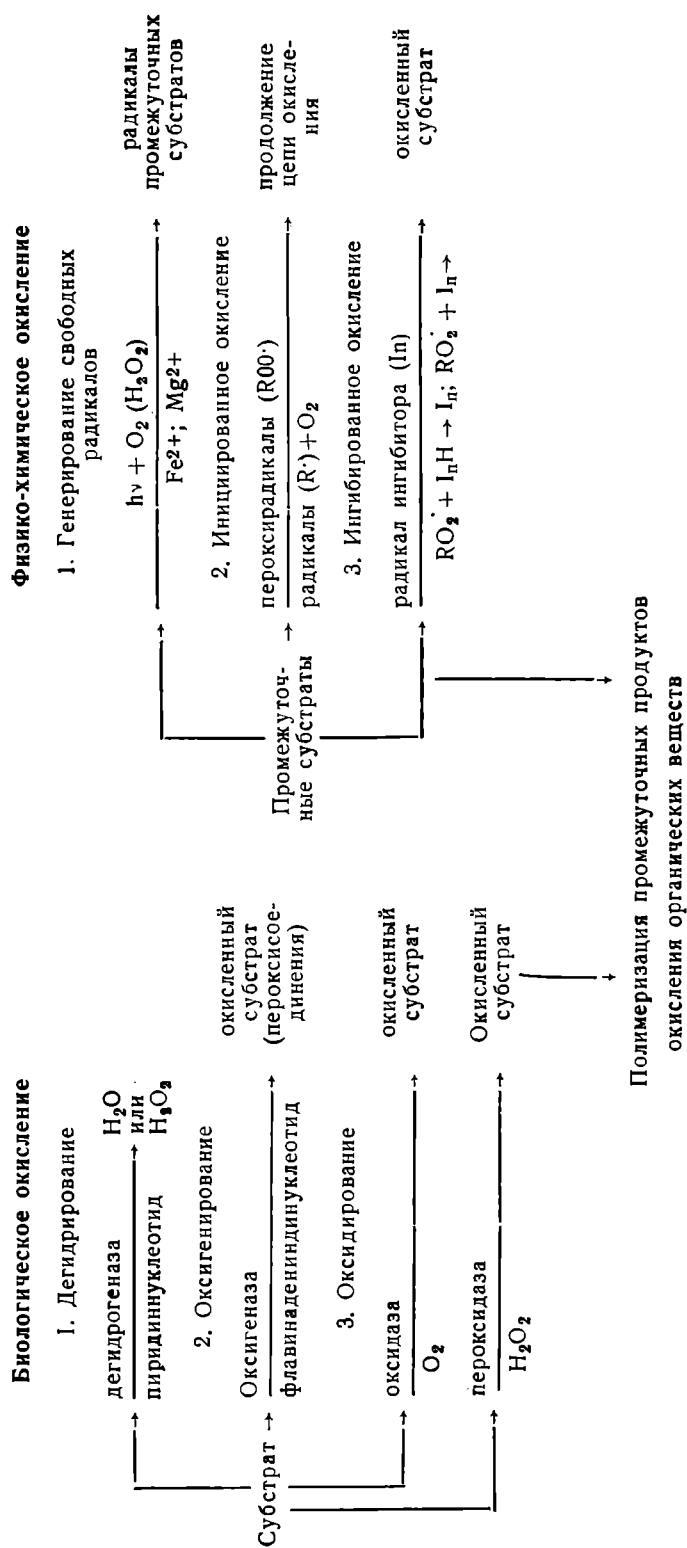


В качестве источника размножения свободных радикалов известны каталитические системы типа H_2O_2 — железосодержащий катализатор или комплекс H_2O_2 — железосодержащий катализатор — органический субстрат (система Фентона) (Маслова и др. 1969). Участие компонентов этой системы в окислении органических веществ в водоеме было проверено ранее (Синельников, 1969).

Известны и другие модели биологического гидроксилирования (Маслова и др., 1969). К ним относятся:

1. Система Юденфренда: O_2 + ионы железа + этилендиаминтетраацетат + восстановитель (аскорбиновая кислота),
2. Система Штаудингера: окисленный никотинамидадениндинуклеотид фосфат + цитохром b_5 — редуктаза;
3. Система Гамильтона: пирокатехин + ионы железа + H_2O_2 .

СХЕМА АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ ОТКРЫТЫХ ВОДОЕМОВ



Это системы, генерирующие активные частицы. Необходимо проверить присутствие отдельных компонентов и функционирование приведенных гидроксилирующих систем в условиях водоема.

Изучение механизма окисления необходимо для оценки полноты и направленности процессов самоочищения в водоеме. С одной стороны, H_2O_2 и другие компоненты гидроксилирующей системы могут дать начало цепи свободных радикалов, и в то же время промежуточные продукты окисления, имеющие свободную валентность, могут дать начало процессу полимеризации, приводящему к образованию гидрофобных битумоидов или гидрофильных гумусовых веществ. Перекись водорода необходимо рассматривать, как важную составную часть окислительной системы. Растворенный кислород представляет собой, хотя и основной, но не всегда присутствующий компонент этой системы.

ЛИТЕРАТУРА

Батарова А. Н. Бактерицидные, вирулицидные и спороцидные свойства перекиси водорода и возможности практического ее применения для обеззараживания воды. Автореф. канд. дисс. 1965. Л.

Болотный В. В., Эттингер А. И., Купперберг Л. С. Обеззараживание питьевой воды перекисью водорода. Гигиена и санитария, 1955, № 3, стр. 7—9.

Вартапетян Б. Б. Молекулярный кислород и вода в метаболизме клетки. 1970, «Наука», М., 253 с.

Владимиров Ю. А., Черемисина З. П., Суслова Т. Б. Хемилиуминесценция, сопряженная с образованием липидных перекисей в биологических мембранах. IX. Свечение в присутствии люминола. Биофизика, 1972, т. XVII, № 4, с. 702—704.

Мамедов Т. Г., Попов Г. А., Конев В. В. О хемилиуминесценции пероксидазной реакции. «Сверхслабые свечения в биологии». 1972. «Наука», М., с. 204—208.

Маслова Г. И., Райхман Л. М., Скулачев В. П. Свободное окисление в дыхательной цепи как механизм окислительного гидроксилирования. Успехи современной биологии. 1969, т. 67, вып. 3, стр. 400—422.

Михлин Д. М., Биологическое окисление. 1965, Изд. АН СССР. М., 443 с.

Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. 1969, т. I «Химия», М., с. 203—208.

Синельников В. Е. К использованию хемилиуминесцентного метода в изучении веществ, ингибирующих химическое окисление в водной среде. Тезисы докладов на IV научной конференции по химии моря. 1968, М., с. 47—49.

Синельников В. Е. К выяснению роли перекисей в процессе окисления фенола в водоемах. «Материалы к совещанию по прогнозированию содержания биогенных элементов и органических веществ в водохранилищах». 1969, Рыбинск, с. 118—126.

Синельников В. Е. Установка для изучения превращений органических соединений в воде хемилиуминесцентным методом. «Материалы к совещанию по прогнозированию содержания биогенных элементов и органических веществ в водохранилищах». 1969 б. Рыбинск, с. 163—171.

Синельников В. Е. Опыт изучения отдельных стадий в механизме окисления органических веществ вод методом хемилиуминесценции. «Абиотические факторы биологического круговорота в водоемах». 1971, а. «Наука», Л., с. 159—171.

Синельников В. Е. Содержание перекиси водорода в речной воде и методика ее определения. Гидробиологический журнал, 1971 б, т. VII, № 1, с. 115—119.

Синельников В. Е. К оценке загрязнения Ивановского водохранилища битумоидами. «Органическое вещество и элементы гидрологического режима Волжских водохранилищ». 1972, «Наука», Л., с. 226—240.

Скулачев В. П. Аккумуляция энергии в клетке. 1969, «Наука», М., 440 с.

Смирнова Р. Д., Космина Л. Ф. Экспериментальные данные к обоснованию предельно-допустимых концентраций гидроперекиси изопропилбензола в водоемах. Гигиена и санитария, 1971, № 12, с. 17—19.

Шене Э. М. О закономерностях в колебаниях атмосферной перекиси водорода. 1881. М.

Breck W. G. Redox potentials by Equilibration I. of Marine Research. 1972, v. 30, N 1, pp. 121—139.

Körpen R. Versuche zu einer ne wasserbeurteilung. Vom Wasser 1955, XXII, 344, Hartßen Ah

Körpen R. Charakteristische Hemmstoffe für Katalase—Eiweißlösungen. Gesundheits—Ingenieur; 1957, 13/14, s. 212—217.

Б. А. СКОПИНЦЕВ, А. Г. БАКУЛИНА, Ю. В. ЛАРИОНОВ

БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В АТМОСФЕРНЫХ ВОДАХ

Знание химического состава атмосферных вод имеет широкое значение. Растворенные в них соединения, наряду со взвешенными (дисперсными) частицами участвуют в формировании химического состава поверхностных и подземных вод. Ряд компонентов атмосферных вод, выпадающих на сушу, являются источником минерального питания наземной растительности. Их наличие в атмосфере является следствием выделения из недр земли и ряда процессов, происходящих на ее поверхности, например, эоловый вынос с суши, механическое и молекулярное испарение с водной поверхности и с увлажненной твердой поверхности. В этих случаях нередко имеет место изменение состава ионов. В атмосфере также может образоваться абиогенное органическое вещество (ОВ) при воздействии на смесь газов электрических зарядов, а также ультрафиолетового и еще более короткого излучения. В середине этого столетия отчетливо стала проявляться деятельность человека (антропогенный фактор) в проникновении в атмосферу продуктов неприродного происхождения и, в частности, различных газов и взвешенных частиц.

Здесь следует упомянуть и о значении изучения химического состава атмосферных вод для познания обмена химическими компонентами между атмосферой и поверхностями суши и океанов, а также и между последними. Это необходимо и для познания круговорота веществ на земле. Химические показатели используются также для характеристики воздушных масс.

Присутствие в атмосфере ряда соединений проявляется также в результате их коррозионного воздействия на поверхности металлических и других сооружений. Известно их вредное влияние на человека и вообще на все живое. До сего времени в атмосферных водах обычно определялось содержание неорганических соединений, находящихся в растворенном и взвешенном состоянии.

Учет ОВ, определенного по органическому С или N, производится довольно редко. То же следует сказать и о непосредственном определении отдельных органических соединений и их групп. В то же время наличие ОВ в атмосферных водах имеет значение при составлении баланса ОВ, при изучении его круговорота в водоемах и т. д.; качественный состав его, очевидно, может быть использован и для характеристики воздушных масс. Весьма своевременно изучение ОВ в атмосферных водах и для оценки всевозрастающего загрязнения атмосферы органическими соединениями в результате деятельности человека.

Первые определения органического углерода и азота, выполненные в Швеции в 1958—1959 г. г. (Neuman, Fonselius, Wahlman, 1958), были проведены в средне-месячных пробах дождя и снега, собранных на 9 станциях, расположенных в различных районах страны. Пробы воды были профильтрованы через стеклянные фильтры (Jena G-3) и выпарены в вакууме; определение проведено по методу мокрого сжигания. Содержание органического углерода в сухих остатках от упаривания составляло от 1.7 до 3.4 и в среднем 2.5 мг С/л в дождевых водах, собранных в мае—августе, и от 0.8 до 1.9 и в среднем 1.3 мг С/л — в снеговых водах. Содержание органического N составляло от 0.00 до 0.35 и в среднем 0.14 мг N/л.

В нашей стране первые определения органического углерода были выполнены в Гидрохимическом институте также в сухих остатках от выпаривания натуральных вод (Семенов, Немцева и др., 1966 и 1967); применялся метод сухого сжигания в расплавленной селитре. Было исследовано 20 проб дождевой воды и 9 проб снеговых вод, собранных в 1965—1966 г.г. в Новочеркасске, на территории Ростовской, Архангельской, Омской, Новосибирской, Якутской и Хабаровской областей. Количество органического углерода в дождевых водах колебалось от 2.1 до 24 и в среднем составляло 8.5 мг С/л, в снеговых водах — от 2.5 до 7.2 и в среднем 5.1 мг С/л. Содержание органического азота составляло в дождевых водах от 0.7 до 5.0 и в среднем 2.2 мгN/л и в снеговых водах от 0.7 до 2.9 и в среднем 1.8 мгN/л. Отношение C:N колебалось в широких пределах, но в большинстве случаев оно было ниже, чем в водах суши.

Определение органического углерода в атмосферных осадках было проведено в Ин-те биологии внутренних вод АН СССР в 1967—1968 г.г. в сухих остатках выпаренных вод (объем от 25 до 50 мл) и в 1969—1970 г.г. непосредственно в воде и параллельно в сухих остатках.

Определение углерода непосредственно в воде (без ее упаривания) характеризует содержание валового органического углерода (Скопинцев, Бакулина, Мельникова, 1971). Ввиду сравнительно малой загрязненности атмосферы в местах отбора снега и дождевой воды (пос. Борок, Ярославской обл.), полученные данные в известной степени могут рассматриваться как фоновые. Дождевую воду собирали в двухлитровую бутыль с вставленной воронкой широкого диаметра; эта бутыль помещалась на крышу четырехэтажного дома, расположенного на краю поселка. Снег (всегда свежеевыпавший) собирался широкой стеклянной лопаткой в большие широкогорлые склянки на окраине поселка на отлогом берегу водохранилища вблизи опушки леса. После растаивания снега, воду сливали в отдельные склянки и хранили (как и дождевые воды) в холодильнике. Анализ производился в тот же день или, в крайнем случае, на следующий. В 1967—1968 гг. содержание органического углерода в натуральных снеговых водах составляло от 0.7 до 1.8 и в среднем 1.4 мг/л и в натуральных дождевых водах — от 1.0 до 3.7 и в среднем 1.8 мг/л.

В 1969—1970 гг. валовой органический углерод в натуральных снеговых водах составлял от 1.5 до 6.0 и в среднем 3.1 мг/л; в сухом остатке выпаренных 5.0 мл воды* количество углерода колебалось от 1.5 до 5.6 и в среднем было равно 2.9 мг/л. При упаривании 25—50 мл натуральной снеговой воды содержание углерода колебалось от 0.7 до 5.8 и в среднем составляло 2.0 мг/л. В натуральных дождевых водах в 1969—1970 гг. валовой органический углерод составлял от 1.1 до 4,5

* Такой же объем воды брали и для определения валового органического углерода во всех пробах атмосферных вод.

и в среднем — 2,5 мг/л; в сухом остатке выпаренных 5 мл воды количество углерода колебалось от 1,6 до 4,2 и в среднем было равно 2,6 мг/л. При упаривании 25—50 мл дождевой воды содержание углерода было от 0,7 до 3,9 и в среднем составляло 1,7 мг С/л.

По отношению к валовому углероду количество органического углерода в сухих остатках от упаривания снеговой воды составляло от 58 до 100 и в среднем 91%, если упаривался такой же объем воды, который был взят для определения валового углерода. При 5—10 кратном увеличении объема упариваемой воды, количество органического углерода в сухих остатках составляло от 39 до 97 и в среднем 68% валового. В дождевых водах процентное содержание углерода в сухих остатках по отношению к валовому соответственно составляло от 64 до 100 и в среднем 91% и от 41 до 94 и в среднем 67%.

Таким образом, органическое вещество атмосферных вод содержит соединения, улетучивающиеся при нагревании воды до 50—60°, и их потеря тем больше, чем продолжительнее время упаривания.

Характерной особенностью многих снеговых вод была их большая мутность по сравнению с дождевыми водами. После их суточного отстаивания в холодильнике содержание органического углерода по отношению к его содержанию в натуральной воде составляло:

1) в 1967—1968 гг. при определении в сухих остатках — от 43 до 53 и в среднем 47%;

2) в 1969—1970 гг. при определении валового углерода — от 57 до 80 и в среднем 65%;

3) в 1969—1970 гг. при определении в сухих остатках — от 35 до 75 и в среднем 55%.

Согласно имеющимся данным, содержание валового органического углерода в водах Рыбинского водохранилища (Скопинцев, Бакулина, 1971) в 3 и более раз выше соответствующих средних величин, найденных в атмосферных водах; потеря органического вещества при упаривании вод водохранилища в среднем составляла около 10%.

Содержание органического углерода в сухих остатках от выпаривания натуральных атмосферных вод, которые были собраны в районе пос. Борок, близко к данным, полученным в Швеции в фильтрованных водах; в отстоянных пробах снеговой воды, собранной в Борке, содержание углерода было меньше.

Высокое содержание органического углерода в атмосферных водах, исследованных в Гидрохимическом институте, дает основание полагать, что это было следствием локального загрязнения атмосферы и, возможно, результатом значительного содержания в них взвешенных частиц.

Естественно, что для получения правильного представления о химическом составе атмосферных вод и, тем более, для познания содержания и состава находящегося в них органического вещества необходим выбор надежного места и условий отбора атмосферных осадков.

Какова же природа и свойства органического вещества атмосферных осадков? Согласно опубликованным данным, в атмосферных водах найдены следующие группы органических соединений: аминокислоты, амины, редуцирующие сахара, полисахариды, органические кислоты, альдегиды, сложные эфиры.

Наличие аминокислот в дождевых водах Швеции вначале было констатировано методом бумажной хроматографии (Fonselius, 1954). Они были определены в дождевых водах Лондона (Sidle, 1967): в 1964—1965 гг. количество свободных аминокислот составляло от 0 до 0,7, а сумма свободных и связанных аминокислот от 0 до 3,3 мкгN во всем объеме осадков, выпавших на площадь 80 см² в течение месяца.

Выполненные в Гидрохимическом институте (Семенов и др. 1966, 1967*) определения свободных и связанных аминокислот (белкоподобные соединения) дали следующие результаты: в дождевых водах свободные аминокислоты содержались в пересчете на аминный азот — от 4 до 60 мкг/л; в пересчете на аминокислоты это соответственно будет составлять величины порядка сотых и десятых долей мг/л. Концентрация связанных аминокислот в большинстве проб была в 3—4 раза больше. В снеговых водах количество и свободных, и связанных аминокислот было значительно меньше.

Суммарное содержание аминов в дождевых водах составляло от 3 до 73 мкгN/л (в расчете на аминный азот), а в снеговых — несколько мкгN/л.

Содержание редуцирующих сахаров колебалось от 280 до 1800 мкг/л в дождевых водах и от 120 до 330 мкг/л в снеговых водах; концентрация сложных углеводов (полисахаридов) — соответственно от 80 до 4000 мкг/л и от 50 до 480 мкг/л.

Количество сложных эфиров было близко в дождевых и снеговых водах, и оно колебалось от 18 до 70 мкг—экв/л. Была также обнаружена мочевина в количестве 0.2—0.3 мг/л.

В значительном количестве были найдены органические кислоты; их содержание в дождевых водах изменялось от 18 до 300 и в снеговых — от 24 до 110 мкг — экв/л. В их составе обнаружены следующие кислоты: уксусная (преобладающая), масляная, валериановая, капроновая (Гончарова и др., 1968). Того же порядка было найдено содержание органических кислот в атмосферных осадках, собранных в районе Отказненского водохранилища (Матвеев, Башмакова, 1968). В этом случае их количество (0.01—0.06 мг—экв/л) было вычислено по разности между суммами катионов и анионов.

В отдельных пробах атмосферных вод, исследованных в Гидрохимическом институте, были определены альдегиды; их концентрация в пересчете на ацетальдегид составляла от 250 до 600 мкг/л в дождевых водах и от 120 до 200 мкг/л в снеговых. В пробах дождевой воды, собранных на территории Индии, найден формальдегид в количестве от 0.1 до 1.0 мг/л (Юнге, 1965).

Большой интерес для оценки вышеприведенных данных по содержанию органических компонентов в атмосферных водах представляют результаты их определения в высокогорных районах Северного Кавказа, также выполненных в Гидрохимическом институте (Матвеев, Брызгалов, 1969). В атмосферных водах содержание сложных эфиров колебалось от 0 до 43.0 и в среднем составляло 23.8 мкг-экв/л; количество органических кислот — от 14.4 до 64.3 и в среднем 36.2 мкг-экв/л и альдегидов — от 1.2 до 9.1 и в среднем 3.9 мкг-экв/л.

Несколько меньше было найдено этих соединений в снегу, собранном на ледниках; в среднем содержание сложных эфиров составляло 15.7, органических кислот — 21.5 и альдегидов — 0.9 мкг-экв/л. Как видим, содержание исследованных соединений в атмосферных осадках и снегу высокогорных районов, за исключением сложных эфиров, было во много раз меньше, по сравнению с их содержанием в тех же атмосферных осадках, которые были собраны Гидрохимическим институтом в равнинной части нашей страны и рассмотрены выше.

Главной причиной такого различия, очевидно, является меньшее

* Эти и последующие определения отдельных компонентов ОВ были выполнены в тех же пробах атмосферных вод, в которых было определено содержание органического С и N (см. выше).

поступление органических соединений в атмосферу в изученных высокогорных районах вследствие природных процессов и, возможно, за счет меньшего влияния антропогенного фактора.

Несмотря на малое содержание органических соединений в атмосферных осадках и снегу высокогорных районов Северного Кавказа, их содержание вместе с биогенными элементами составляет большую часть всей суммы растворенных веществ (Матвеев, Брызгалов, 1969). Характерно, что в верховьях исследованных 6 горных рек Северного Кавказа содержание определенных органических соединений было даже несколько меньше, чем в атмосферных осадках и снегу: количество органических кислот колебалось от 6 до 16 и альдегидов от 0.2 до 3.1 мкг-экв/л. В дождевых водах, собранных в районе г. Сент-Луис (США), методом биотеста были обнаружены витамины: кобаламин, биотин, ниацин (Parker and Wathel, 1973). Частота их встречаемости в этих водах выше в вегетационный период.

Рассмотренные здесь данные дают основание предполагать наличие в атмосферных водах лабильных органических соединений.

Для суммарной оценки их содержания в этих водах нами использован метод определения биохимического потребления кислорода (БПК), который (в сочетании с определением органического углерода) дает представление об относительном содержании в воде нестойких органических соединений. В настоящем сообщении будут приведены результаты определения БПК в атмосферных водах, собранных в 1969—1970 и в 1972 гг.

Место и техника сбора дождевой воды и снега, а также подготовка к анализу описаны выше. Инкубационные склянки для определения БПК имели объем около 200 мл; в отдельных сериях для сравнения были использованы склянки объемом 100 мл. Склянки хранили при 5° в холодильнике и при 20° в темном термостате. В исследуемой воде определялся валовой органический углерод (Бакулина и Скопинцев, 1969). По содержанию в воде валового органического углерода, путем помножения на «кислородный эквивалент» (2.66) рассчитывали расход кислорода на общее содержание в воде ОВ, обозначая его как «общее БПК». Отношение к этой величине найденных значений БПК позволяет получить представление об интенсивности потребления кислорода в исследуемой воде и, следовательно, относительном содержании в ней нестойкого ОВ. Результаты исследования приведены в табл. 1 и 2.

Известно, что в природных водах растворенный кислород может расходоваться не только на окисление ОВ, но и на окисление аммиачных соединений до нитритов и нитратов. Этот процесс осуществляется специфическими нитрифицирующими бактериями. Атмосферные воды обычно содержат соли аммония; согласно В. М. Дроздовой и ее сотрудникам (1964) среднегодовое содержание иона аммония в атмосферных осадках, выпадающих на территорию Европейской части СССР, колеблется от 0.2 до 1 мг N/л. Наименьшая его концентрация наблюдается на северо-западе, к юго-востоку она возрастает, в теплое время его концентрация меньше, чем в холодное. Для контроля в пробах снеговой воды, собранных зимой 1971/1972 гг., проводилось определение содержания соединений минерального азота как в исходной воде, так и после инкубации (табл. 3).

Согласно таблице 3 за все время хранения снеговой воды и аммиачный и нитратный азот убывали. Это, очевидно, обусловлено использованием этих соединений сапрофитными бактериями в качестве источника азота (Егорова, Дерюгина, Кузнецов, 1952). Таким образом можно полагать, что найденные нами величины потребления кислорода атмосферными во-

Таблица 1

Биохимическое потребление кислорода (БПК) в натуральных дождевых водах в 1969 г в районе п. Борок

Дата	Время инкубации в сутках	БПК, мг О/л при 20°	Валовой органический углерод, мг/л	БПК общее (расчетное) мг О/л	Отношение БПК определенного к БПК общему, %
3/VII	5	1.4	2.0	5.3	26
23/IX	5	1.7	4.4	11.8	14
26/IX	5	1.3	1.6	4.2	31
29/IX	5	1.5	1.3	3.5	43
"	20	2.6	1.3	3.5	74
5/X	5	2.4(?)	2.0	5.3	?
"	20	2.4	2.0	5.3	45
6/X	5	1.9	2.3	6.1	31
9/X	3	0.37	2.4	6.4	6
"	5	1.9	2.4	6.4	30
14/XI	5	1.9	3.9	10.4	18
16/XI	5	2.2(2.3—2.2)	3.4	9.0	25
"	20	3.3(3.4—3.1)	3.4	9.0	37
25/XI	5	1.9(1.8—2.0)	1.2	3.2	59
"	20	2.6	1.2	3.2	81
26/XI	5	1.9(1.8—1.9)	1.2	3.2	59

дами в основном определяются процессами биохимического окисления ОВ.

Обращают внимание большие различия интенсивности БПК при 5° и 20°; температурный коэффициент в этом случае значительно выше обычно применяемого ($Q_{10}=2.2-2.8$). Возможно, здесь сказывалась характерная для атмосферных вод относительно низкая величина рН — от 4.5 до 5.5 (Скопинцев, Бакулина, Мельникова, 1971); и этот фактор в большей степени проявлялся при 5°, чем при 20°.

При изучении усвояемости ОВ снега со льда Рыбинского водохранилища (Романенко и Безлер, 1971) талая снеговая вода со средней перманганатной окисляемостью = 2.30 мг О/л перед определением БПК предварительно нейтрализовалась до нейтральной реакции. И в этих пробах БПК₂₀ при 25° в среднем составляла 4.18 мг О/л; в наших исследованиях, которые были ближе к естественным, даже БПК₃₀ при 20° в среднем было равно 2,6 мг О/л.

Как это следует из табл. 1 и 2 результаты параллельных определений БПК в двух склянках за 5 и 20 суток при 20° были близки; отклонение от среднего обычно меньше 5—7%. При параллельном определении БПК в снеговых водах объем склянок сказывался мало.

В табл. 4 приведены крайние и средние величины БПК в атмосферных водах (по данным табл. 1 и 2) и для сравнения, такие же данные для лета 1968 г в водах Рыбинского и ряда других прилегающих водоемов (Скопинцев, Бакулина, Мельникова, 1972); в последних исследованиях температура во время инкубации колебалась от 15 до 20° и в среднем была = 18°.

Из рассмотренных здесь данных следует, что в атмосферных водах

Таблица 2.

Биохимическое потребление кислорода (БПК) в натуральных снеговых водах в 1969—1970 и 1972 гг. в п. Борок

Дата	Время инкубации в сутках	БПК мг О/л при		Валовой органический углерод, мг/л	БПК общее (расчетное), мг О/л	Отношение БПК определенного к БПК общему, в % %, при	
		5°	20°			5°	20°
1969							
3/XI	5	—	0.71	2.0	5.3	—	13
"	20	—	1.4(1.3—1.5)	2.0	5.3	—	27
"	29	—	1.8(1.7—1.9)	2.0	5.3	—	34
29/XII	5	0	—	1.8	4.8	0	—
"	20	0	2.3(2.1—2.5)	1.8	4.8	0	48
"	30	0.07(0.06—0.08)	2.8(2.7—2.8)	1.8	4.8	2	58
1970							
4/I	5	0	2.2(1.9—2.5)	2.5	6.6	0	33
"	20	0.29	2.2	2.5	6.6	4	33
"	30	0.26	2.6	2.5	6.6	4	40
11/II	5	0(0 и 0)	1.1(1.2—1.0)	1.8	4.8	0	23
"	20	0.91	2.2(2.4—2.1)	1.8	4.8	19	47
"	30	1.0(1.1—1.0)	2.6	1.8	4.8	22	55
3/III	5	0.06	1.6(1.6—1.5)	4.3	11.4	0.5	14
"	20	0.8(1.0—0.6)	2.4(2.4—2.4)	4.3	11.4	7	21
30/III	5	а) 0.16 б) 0.17	а) 1.5(1.3—1.7) б) 1.1(1.1—0.9)	2.7 2.7	7.2 7.2	2 2	17 17
"	20	а) 0.33 б) 0.30	а) 2.5 б) 2.7	2.7 2.7	7.2 7.2	5 5	36 36
1972							
	5	0.2	0.7	2.0	5.3	4	13
	20	0.2	2.5	2.0	5.3	4	47
	30	0.3	3.3	2.0	5.3	6	62
3/III	5	0.1	1.5	3.3	8.8	1	17
	20	0.2	3.3	3.3	8.8	2	41

Примечание: 1. В серии от 30/III 1970 г. определение БПК проводилось в склянках разного объема: а) 100 мл и б) 200 мл.

2. В 1972 г. в снеговой воде был определен органический углерод во взвешях, собранных на мембранных фильтрах № 2 с накладкой SiO₂, (Ларионов и Скопинцев, 1974). Его содержание в опыте от 28/I составляло 1.4 мг С/л или 70 % и в опыте от 3/III—1.5 мг С/л или 45% от валового углерода.

Измерение содержания минерального азота за время хранения снеговой воды, мг N/л.

Дата	Время инкубации в сутках	Азот		
		аммиачный	нитритов	нитратов
28.01	0	0.26	0.00	1.2
2.02	5	0.20—0.18	0.00—0.00	1.2 —1.2
12.02	20	0.07—0.05	0.00—0.00	1.0 —1.0
27.02	30	0.05—0.08	0.025—0.03	0.45—0.48
6.03	0	0.1	0.00	0.84
11/03	5	0.1—0.1	0.00—0.00	0.80—0.80
27.03	20	0.1—0.0	0.00—0.00	0.48—0.32

Примечание: определения проводились в двух инкубационных склянках; здесь даны средние величины.

района пос. Борок Ярославской обл. средние величины БПК₅ и БПК₂₀ характеризуются сравнительно невысокими значениями: в дождевых водах соответственно 1.8 и 2.7 и в снеговых водах 1.3 и 2.5 мг О/л. Имеющаяся тенденция большего содержания легкоусвояемого ОВ в дождевых водах, по сравнению со снеговыми, более убедительно проявляется на величинах отношений БПК₂₀: БПК_{общий} (59 и 38%). Это согласуется с большей концентрацией изученных Гидрохимическим Институтом отдельных компонентов ОВ в дождевых водах по сравнению со снеговыми. Окисление ОВ в атмосферных водах в преобладающем числе случаев не может быть описано уравнением реакции 1-го порядка.

Для снеговых вод характерно наличие значительного содержания взвешенных веществ. При 5° биохимическое потребление кислорода за 5—20—30 суток протекает очень медленно; средние величины равны 0.1—0.4—0.4 мг О/л. Это имеет значение для оценки процессов окисления ОВ в вешних водах при температуре *in situ*. В водах Рыбинского и Шекснинского водохранилищ и других водоемов Волго-Балтийского пути (в летний период) абсолютные средние величины БПК₅ и БПК₂₀ близки к таковым в атмосферных водах, хотя содержание органического углерода в водах названных водоемов значительно больше. Поэтому значения БПК₅ и БПК₂₀, отнесенные в процентах к общему БПК (рассчитанному по содержанию в воде ОВ) в несколько раз больше в атмосферных водах, чем в водах упомянутых водоемов суши. Таким образом, ОВ атмосферных вод содержит значительное количество нестойкого — усвояемого ОВ.

Крайние и средние величины БПК в атмосферных водах и в водах Рыбинского водохранилища и некоторых водосемов Волго-Балтийского водного пути, в мг О/л, при 18–20° *.

БПК за (число суток)				Углерод органический, мг/л	Общее (расчетное) БПК, мг О/л	Отношение		
5	20	30	$\frac{\text{БПК}_5}{\text{БПК}_{\text{общее}}}, \%$			$\frac{\text{БПК}_{20}}{\text{БПК}_{\text{общее}}}, \%$	$\frac{\text{БПК}_{30}}{\text{БПК}_{\text{общее}}}, \%$	
Дождевые воды								
1.8(1.3–2.2)	2.7(2.4–3.3)	—	2.3(1.2–4.4)	6.1(3.2–11.8)	34(14–59)	59(37–81)	—	
Снеговые воды								
1.3(0.7–2.2)	2.5(1.4–3.3)	2.6(1.8–3.3)	2.6(1.8–4.3)	6.9(4.8–11.5)	19(13–33)	38(21–48)	50(34–62)	
Рыбинское водохранилище								
0.9(0.2–1.7)	3.1(2.4–3.9)	—	11.6(10.4–12.9)	30.0(27.0–33.6)	3(1–5)	10(9–12)	—	
Шекснинское водохранилище								
1.4(0.7–1.6)	3.5(3.2–3.8)	—	11.8(11.4–2.3)	30.8(29.6–32.0)	4(2–6)	11(10–12)	—	
Онежское озеро								
0.6(0.3–1.1)	1.4(1.4–1.4)	—	6.0(5.7–6.6)	17.7(17.1–19.8)	3(2–4)	8(8–8)	—	
Белое озеро								
1.1(0.4–1.6)	3.5(3.8–3.3)	—	10.7(10.6–10.7)	27.6(27.4–27.8)	3(2–6)	12(12–12)	—	
Сиверское озеро								
1.1(1.1–1.1)	2.5(2.5–2.5)	—	6–9	20.3	5(5–5)	12(12–12)	—	

* В снеговых водах при 5° БПК₅ составляет 0.1(0–0.2) мг О/л и от общего БПК 1(0–4)%,
 БПК₂₀ " 0.4(0–0.9) мг О/л " 3(0–19)%,
 БПК₃₀ " 0.4(0.1–1.0) мг О/л " 8(2–22)%.

ВЫВОДЫ

1. Атмосферные воды содержат значительное количество усвояемого органического вещества. Средние величины отношений БПК₂₀ к БПК_{общему}, рассчитанному по содержанию в воде углерода, в дождевых водах равно 59 и в снеговых водах 38‰ (20°C).

2. Величины этих отношений в атмосферных водах в несколько раз больше, чем в воде Рыбинского и Шекснинского водохранилищ и других водоемов Волго-Балтийского пути, содержание органического углерода в которых значительно выше.

ЛИТЕРАТУРА

Бакулина А. Г. и Скопинцев Б. А. Определение валового органического углерода в природных водоемах методом сухого сжигания. Гидрохим. материалы, 1969, т. 52, с. 133—141.

Гончарова И. А., Страдомская А. Г., Хоменко А. Н. Органические кислоты в некоторых природных водах Советского Союза. Гидрхим. материалы, 1968, т. 47, с. 110—130.

Дроздова В. М., Петренчук О. П., Селезнева Е. С., Свистов П. Ф. Химический состав атмосферных осадков на Европейской территории СССР, Л, Гидрометиздат, 1964, с. 209.

Егорова А. А., Дерюгина З. П. и Кузнецов С. И. Характеристика сапрофитной микрофлоры озёр различной степени трофии. Тр. Инст. микроб. АН СССР, 1952, № 2, с. 139—149.

Ларионов Ю. В. и Скопинцев Б. А. Выделение взвешенных веществ из природных вод для исследования органической фракции. Гидрохимические материалы, 1974, т. 60.

Матвеев А. А., Башмакова О. И. Вынос из атмосферы растворенных веществ на поверхность малых водоемов. Гидрохим. материалы, 1968, т. 44, с. 5—15.

Матвеев А. А., Брызгалов В. А. Содержание некоторых органических веществ и биогенных элементов в атмосферных осадках, снежном покрове, талых и речных водах высокогорной зоны Кавказа. Гидрохим. материалы, 1969, т. 49, с. 115—124.

Романенко В. И. и Безлер Ф. И. Химический и микробиологический анализ снега со льда Рыбинского водохранилища. Информ. бюлл. Ин-та биол. внутр. вод АН СССР, 1971, № 10, с. 14—18.

Семенов А. Д., Немцева Л. И., Кишкинова Т. С., Потапова А. П. О содержании отдельных групп органических веществ в атмосферных осадках. Гидрохим. материалы, 1966, т. 42, с. 17—21.

Семенов А. Д., Немцева Л. И., Кишкинова Т. С., Пашанова А. П. Об органических веществах атмосферных осадков. ДАН СССР, 1967, т. 173, № 5, с. 1185—1188.

Скопинцев Б. А., Бакулина А. Г. Оценка размеров потерь органического вещества при выпаривании природных вод. Гидробиологический журн., 1971, т. 7, № 6, с. 15—18.

Скопинцев Б. А., Бакулина А. Г., Мельникова Н. И. Валовой органический углерод в атмосферных водах. Гидрохим. материалы, 1971, т. 56, с. 3—10.

Скопинцев Б. А., Бакулина А. Г., Мельникова Н. И. Органическое вещество в воде Онежского озера и некоторых водоемов Волго-Балтийского водного пути летом 1968 г. Труды Ин-та биол. внутр. вод АН СССР, 1972, № 23 (26), с. 54—61.

Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. Из-во «Мир», М., 1965, с. 424.

Fonselius S. T. Aminoacid in rain water. Tellus, 1954, v. 6, N 1, p. 90.

Neuman G. H., Fonselius S. T., Wahlman L. Measurement on the content of nonvolatile organic matter on the atmosphere precipitation, Internat. Journal Air Pollution 1959, v. 2, p. 132—139.

Parker B., Watchel M. Seasonal distribution of cobalamins biotin and niaein in rainwater. In: "Struct. and Funct. Fresh water Microbiol. Communit." Цитировано по РЖ «Биология», реферат № 6У48, 1973.

Sidle A. B. Aminoacid content of atmospheric precipitation. Tellus, 1967, v. 13, N 1, p. 128—135.

С. М. ДРАЧЕВ, Л. А. ПЕТУХОВА

О ПРИЧИНАХ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФАТОВ ПРИ ХРАНЕНИИ ПРОБ ВОДЫ

При исследовании водоемов определение фосфатов рекомендуется проводить на месте, непосредственно после взятия пробы. При необходимости доставки проб в лабораторию воду обычно консервируют, применяя антисептики или охлаждение и даже замораживание (Gilmartin, 1967). Для выяснения стабильности фосфатов в пробах воды при комнатной температуре (16—21°C) без применения каких-либо средств стабилизации были проведены наблюдения за изменением содержания фосфатов при сроках хранения проб до 4-х месяцев. Летом первое определение проводили через 20 минут после взятия, зимние пробы предварительно доводили до температуры 20°C, для чего требовалось от одного до двух часов. Фосфаты определялись по Дениже. Обработка проб для определения общего фосфора производилась в автоклаве (Скопинцев и др. 1963) или УФ-облучением (Петухова, 1972). Пробы воды объемом один литр хранились в склянках обычного стекла с притертой пробкой в условиях рассеянного освещения. При определении содержания фосфатов вода тщательно перемешивалась. Перед определением общего фосфора биообрастания и взвесь, осевшая на дно и стенки склянки, счищались стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Большинство проб взято из верхневолжских водохранилищ. Кроме того проводились наблюдения на речной и водопроводной воде. Содержание фосфатов в исследованных пробах находилось в пределах 3—96 мкгР/л, общего фосфора — 48—104 мкг Р/л.

Как видно из табл. 1, содержание фосфатов в первые часы хранения было устойчивым, колебания находились в пределах ошибки методики определения. Наблюдения с радиоактивным фосфором показали, что концентрация фосфатов в природной воде является равнодействующей двух противоположно направленных процессов: непрерывного потребления гидробионтами и выделения в процессе их жизнедеятельности (Былинкина, 1969). Устойчивость концентрации фосфатов указывает на стабильность экосистемы в изолированных пробах воды в течение первых суток хранения. Поэтому нет основания для излишней поспешности при определении фосфатов сразу после взятия пробы.

В таблице 2 приведены результаты определения содержания фосфатов с интервалом в одни сутки. В пробах из водохранилищ содержание фосфатов через сутки практически не изменялось. В дальнейшем наблюдалась тенденция к понижению содержания фосфатов, достигавшему через пять суток хранения аналитически достоверных величин. Обычно изменение концентрации фосфатов происходило постепенно, за исключе-

Таблица 1

Изменение содержания фосфатов в воде в день отбора проб (мкг Р/л)

Место взятия проб	Дата	Исходное	Время хранения в часах					
			1	2	3	4	5	24
Рыбинское водохранилище, мелководье в районе пос. Борок	19/VIII-70	5	4	5	5	4	4	4
То же	8/IX—70	18	18	18	17	17	18	18
Угличское водохранилище, 5 км выше плотины	13/V—70	22	21	22	22	22	22	21
р. Суножка	25/III—70	92	92	94	93	93	93	94
Водопровод пос. Борок	21/VIII—70	86	86	86	—	83	83	81

нием пробы, отобранной в Угличском водохранилище, где отмечено резкое падение на пятые сутки. Ни в одной из исследованных проб не отмечено повышения фосфатов. Тенденция снижения содержания фосфатов, установленная при хранении в течение пяти суток, отчетливо проявляется при более длительных сроках хранения.

Таблица 2

Изменение содержания фосфатов при 5-суточном хранении проб воды (мкг Р/л)

Место взятия проб	Дата	Исходное	Время хранения проб				
			1	2	3	4	5
Рыбинское водохранилище, с. Коприно	10/III—70	28	28	26	25	—	23
То же	12/V—70	14	13	13	14	13	14
Угличское водохранилище, 5 км выше плотины	13/V—70	22	21	21	22	21	8
Иваньковское водохранилище							
д. Корчева	14/V—70	9	8	8	7	7	7
д. Иваньково	14/V—70	11	10	9	9	9	9
р. Суножка	26/VIII—70	96	98	87	87	—	86
Водопровод пос. Борок	21/VIII—70	86	81	—	—	73	70

Так, в пробе, взятой в марте в Рыбинском водохранилище у с. Коприно, при исходном содержании фосфатов 28 мкг/л через 6 суток хранения содержание их снизилось до 23, через полтора месяца — до 3, через три месяца — до 1 мкг Р/л. В летней пробе из р. Суножки с высоким исходным содержанием фосфатов — 92 мкг Р/л — через месяц было обнаружено 60, а через два — 48 мкг Р/л. Менее ощутимые изменения в содержании фосфатов были обнаружены в осенней пробе из р. Суножки, где содержание фосфатов за четыре месяца изменилось с 50 до 41 мкг Р/л. Понижение фосфатов имело место и в артезианской водопроводной воде, где отсутствовал фитопланктон и значительно беднее мик-

робияльное население. За месяц хранения концентрация фосфатов в этой пробе снизилась с 86 до 62 мкг Р/л. Возможно, что в связи с высоким содержанием Са и Fe снижение содержания фосфатов в этом случае происходило за счет образования труднорастворимых соединений кальция и железа. Одной из причин снижения содержания фосфатов, особенно при длительном хранении, могут быть явления химического порядка. Расчеты показали, что вода р. Москвы, судя по величине произведения концентраций, насыщена трехкальциевым фосфатом (Драчев и Петухова, 1971). Длительное хранение могло привести к осаждению трехкальциевого фосфата. Расчеты отрицательного логарифма произведения концентрации кальция — и фосфат-ионов для Волжского плеса у с. Коприно дали величины 31.82 и 33.27, т. е. указали на состояние насыщения трехкальциевым фосфатом. Этим Волжский плес отличался от Моложского, где указанная величина равнялась 34.3 и 35.0.

Понижение содержания фосфатов нередко связывают с влиянием стенок сосудов, особенно при хранении небольших объемов воды. Малое влияние физико-химической адсорбции в условиях постановки наших наблюдений подтверждается постоянством содержания общего фосфора. В пробах р. Суножки при исходном содержании 100—96—102 мкг Р/л через месяц хранения было найдено соответственно 98—95—104 мкг Р/л общего фосфора.

В пробах из водохранилищ понижение содержания фосфатов происходит, скорее всего, за счет биопроцессов. Если принять, что содержание фосфора в бактериях составляет около 2% на сухое вещество, то среднее снижение содержания фосфатов за пять суток хранения проб воды из водохранилищ на 4,6 мкг говорит об образовании микробальной массы в 230 мкг/л или 46 мкг/л в сутки. По имеющимся средним многолетним данным, бактериальная продукция в Рыбинском водохранилище составляет 43 мкг/л в сутки (Рыбинское водохранилище, 1972). Полученное совпадение величин является, конечно, случайным, но все же указывает на возможную роль биопроцессов в снижении содержания фосфатов.

При распаде органического вещества, имевшегося в исходной пробе или образовавшегося в результате микробной деятельности, должен происходить прирост некоторого количества фосфатов. Между тем, в наших пробах отмечено только снижение фосфатов. Повышение содержания фосфатов обнаружено нами ранее при хранении проб воды из р. Оки, отобранных в октябре 1964 г. (Драчев, Петухова, 1971). Содержание общего фосфора в исходных пробах из р. Оки на участке ниже впадения р. Москвы было высоким — 160—408 мкг Р/л — при сравнительно невысоком содержании фосфатов 20—65 мкг Р/л. Через месяц хранения проб воды в темноте содержание фосфатов (мкг Р/л) значительно возросло во всех пробах:

Место отбора проб	Исходное	Через месяц
Ниже с. Белоомут	65	145
5 км ниже с. Кузьминского	65	116
То же	50	103
Борковский перекат	30	127
То же	20	118

Интересно отметить, что в пробах, взятых на загрязненном участке р. Москвы приблизительно в тот же период и еще более богатых общим (до 1190 мкг Р/л) и растворенным фосфором (до 600 мкг Р/л), через месяц хранения содержание фосфатов уменьшилось в 2—4 раза. Изменение концентрации фосфатов в пробах рек Оки и Москвы в противопо-

ложном направлении при одинаковом насыщении трехкальциевым фосфатом говорит о преимущественном значении биологического фактора. Не исключено, что повышение содержания фосфатов может быть отмечено и в пробах из верхневолжских водохранилищ, взятых в период усиленного развития фитопланктона. Возможно, что более частые определения при длительном хранении наших проб воды могли бы отметить повышение фосфатов, связанное с распадом органического вещества.

ВЫВОДЫ

При хранении проб в течение суток изменений в содержании фосфатов не отмечено.

При длительном хранении, в течение нескольких дней и месяцев, содержание фосфатов в незагрязненной воде верхневолжских водохранилищ неизменно снижалось, что, по-видимому, связано с биологическим поглощением фосфатов. Содержание общего фосфора при хранении проб воды до одного месяца практически не менялось.

ЛИТЕРАТУРА

Былинкина А. А. О времени и скорости оборота минерального фосфора в поверхностных водах. «Материалы к совещанию по прогнозированию содержания биогенных элементов и органического вещества в водохранилищах». Рыбинск, 1969, с. 37—45.

Драчев С. М. и Петухова Л. А. Источники поступления и формы соединений фосфора в загрязненных реках. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1971, вып. 20 (23), с. 29—34.

Петухова Л. А. Об использовании ультрафиолетового облучения при определении общего фосфора в поверхностных водах. Информ. бюлл. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1972, № 16, с. 71—73.

Скопинцев Б. А., Карпов А. В. и Тимофеева С. Н. Опыт применения автоклава для минерализации органического вещества природных вод. Гидрохим. материалы, 1963, т. 35, с. 183—200.

Рыбинское водохранилище и его жизнь. Л. «Наука», 1972.

Gilmartin M. Changes in inorganic phosphate concentration occurring during seawater sample storage. Limnology and oceanography. 1967, v. 12, № 2, p. 325—328.

С. М. ДРАЧЕВ , **А. А. БЫЛИНКИНА**, **Л. А. ПЕТУХОВА**

О СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ И СКОРОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ВЗВЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОР

Для определения скорости оседания взвешенных соединений фосфора в лабораторных условиях была проведена серия опытов. Пробы воды отбирались зимой в глубоководной части Волжского плеса Рыбинского водохранилища у с. Коприно, в поверхностном (0,5 м) и придонном (0,5 м от дна) слоях.

В период наблюдений производилась сработка верхневолжских водохранилищ. Поступление воды из Угличского водохранилища в Волжский плес Рыбинского составляло в январе 365, феврале — 369, марте — 341 и апреле 1971 г. — 2241 млн. м³. Исходя из объема верхневолжских водохранилищ, следует считать, что Волжский плес Рыбинского водохранилища зимой был заполнен водами Угличского, а в апреле — Иваньковского водохранилищ. В апреле при резко возросших расходах воды, несмотря на сохранившийся ледяной покров, в поверхностном слое сказывалось влияние подтока весенних вод, на что указывает более низкая величина щелочности на поверхности — 2,35 мг экв, при ее значении у дна — 3,55 мг экв/л.

В связи со сработкой водохранилища у места взятия проб постоянно наблюдалось заметное течение. По данным А. С. Литвинова и К. А. Бакулина (1968), в зависимости от расхода воды на Угличской ГЭС скорости течения у Коприна зимой изменяются в пределах от 3 до 30 см/сек. Отбор проб воды производился от 10 час 30 мин до 12 час, в период увеличения скоростей течения. Несмотря на движение воды, во все сроки отбора проб наблюдалась слабовыраженная разница температур между поверхностной (0,1—0,2°) и более теплой придонной водой (0,4—0,5°).

В апреле подток весенних вод и увеличение скорости течения вызвали повышение содержания взвесей в поверхностном слое до 9,6 мг/л, в придонном — до 6,3 мг/л по сравнению с их количеством в январе и марте — 1,5—1,8 у поверхности и 2,8—3,4 мг/л у дна.

В исходных нефилтрованных и фильтрованных пробах воды производились определения общего и растворенного фосфора; те же анализы проводились через определенные сроки отстоя. Фосфатный фосфор определяли по Дениже. Для определения общего фосфора пробы подкисляли серной кислотой и выдерживали в термостате при 95° в течение 45 мин, затем подвергали ультрафиолетовому облучению лампой ПРК-5 мощностью 375 ватт в течение 1 часа (Петухова, 1972).

В течение зимних месяцев в исследуемых пробах воды как поверхностных, так и придонных содержание общего фосфора оставалось до-

вольно стабильным в пределах 60—70 мкг Р/л. Лишь в апреле у поверхности в связи с подтоком внешних вод содержание общего фосфора возросло до 112 мкг/л. Во всех пробах около 50% от общего Р приходилось на фосфатный. Фильтрация исходной воды через мембранный фильтр № 2 снижала содержание общего фосфора на 40—60%.

На основании разности содержания общего фосфора в исходной нефльтрованной и фильтрованной воде и количества взвесей, задержанных на фильтре, было рассчитано процентное содержание фосфора во взвешенных веществах:

в январе у поверхности	— 2.4 %	у дна	— 0.70%
в марте	— 1.10	„	0.35
в апреле	— 0.66	„	0.40

Полученные данные указывают на высокое содержание фосфора во взвешенных веществах, особенно в январской пробе. По содержанию фосфора взвешенные вещества в поверхностных пробах были значительно богаче, чем в придонных. Наименьшее процентное содержание фосфора во взвесах поверхностного слоя отмечено в апрельской пробе, разбавленной внешними водами. По данным А. А. Былинкиной и Л. А. Петуховой (1971), в весеннем речном стоке содержание фосфора во взвешенных веществах составляло 0.10—0.43%. Содержание фосфора в донных отложениях Волжского плеса у Коприна соответствует 0.17%. Таким образом, в течение всего периода наблюдений концентрация фосфора во взвешенных веществах превышала его содержание в донных отложениях, что по-видимому, связано с биотическим происхождением взвесей.

Для определения скорости оседания содержащих фосфор взвешенных частиц и их ориентировочных размеров были проведены опыты по отстаиванию. Исходя из скорости оседания минеральных взвесей, продолжительность отстоя и слой, из которого отбирались пробы, рассчитывались таким образом, чтобы можно было разделить взвешенные соединения фосфора на три фракции: более 10 мкм, от 1 до 10 мкм и от 0.5 до 1 мкм. Для выделения указанных фракций отбор проб производился через 18 мин 40 сек, 15 час 35 мин и через 12 суток. Соответственно скорость падения осевших фракций составляла 90, 0.9 и 0.3 мкм/сек при температуре 15—20°C.

При постановке опыта имелось в виду сравнить результаты фракционного разделения взвесей путем отстаивания и фильтрации. Для фильтрации использовался мембранный фильтр № 2 со средним размером пор 0.5 мкм. После длительного отстоя (12 суток) в воде во взвешенном состоянии должны остаться частицы диаметром меньше 0.5 мкм. Используемые методы отстаивания и фильтрации имеют существенные недостатки. Известная формула Стокса, применяемая при анализе дисперсных систем, основана на опытах с осаждением шарообразных частиц одинакового удельного веса. При механическом анализе почв и донных отложений оба указанных условия не соблюдаются. При выяснении дисперсности взвеси, содержащей фосфор, дополнительно может накладываться влияние микробиологических процессов, вызывающих переход растворенного фосфора во взвешенное состояние и обратно. Фильтрация воды через фильтр с определенными размерами пор может дать завышенные результаты вследствие забивания пор и задержки более мелких фракций. Результаты разделения взвешенных веществ методом отстаивания и фильтрации в исследованных пробах воды приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, при фильтрации отстоянной воды, в которой, по расчету, частицы более 0.5 мкм должны отсутствовать, некоторое количе-

Таблица 1

Количество взвесей, задержанных на фильтре (d пор — 0,5 мкм) при фильтрации отстаивной воды

Время отбора проб	Горизонт	Содержание взвесей до отстоя, мг/л	Содержание взвесей после 12-ти суточного отстоя	
			мг/л	% от исходного
Январь	поверхн.	1.5	0.6	40.0
	придонный	2.8	0.8	28.6
Март	поверхн.	1.8	0.3	16.7
	придонный	3.4	0.6	17.6
Апрель	поверхн.	9.6	0.7	7.3
	придонный	6.3	0.5	7.9

ство взвесей задержалось фильтром с диаметром пор 0.5 мкм. Абсолютное количество задержанной взвеси во всех пробах выражалось величинами порядка нескольких десятых мг/л, составляя в среднем 0.5 мг/л. В пробах с высоким содержанием взвесей, где определение их количества аналитически наиболее достоверно, разница двух методов составила 7—8%. Наиболее вероятно, что в отстаивной воде находились частицы и с меньшим удельным весом, чем было принято при расчете. Забивание пор и задержка более мелких частиц имеет, по-видимому, второстепенное значение. Это подтверждается тем обстоятельством, что повышение содержания взвесей в исходной воде не сопровождалось увеличением осадка на фильтре в пробах после длительного отстоя (12 суток). На фильтрах с порами 0,5 мкм задерживается значительная часть микрофлоры, в то время как осаждение микроорганизмов, удельный вес которых близок к 1, при отстое не происходит. Обычное, характерное для Рыбинского водохранилища содержание микробов — около 1 миллиона в мл — соответствует примерно 0.1 мг сухого веса на литр. Последняя величина составляет 12—33% от количества взвешенных веществ, задержанных при фильтрации проб воды после длительного отстоя.

Сравнительно небольшое расхождение результатов метода отстаивания и фильтрации (в среднем 0.5 мг/л), составляющее в апрельской пробе 7—8% от исходного количества взвесей, оправдывает попытку определения степени дисперсности (размера) частиц, содержащих соединения фосфора, по скорости оседания.

Почти во всех пробах, как поверхностных, так и придонных, присутствовали частицы более 10 мкм. Эта фракция по весу составляла 0.1—1.5 мг/л, что отвечало 5—54% от исходной концентрации. В придонных пробах процентное содержание ее было несколько выше.

Более дисперсные частицы размерами от 1 до 10 мкм обнаружены во всех пробах. В апрельской пробе содержание их составляло 22%. Суммарное содержание первой и второй фракций было заметно выше в придонных пробах, чем в поверхностных:

	Январь		Март		Апрель	
	мг/л	% от исходного	мг/л	% от исходного	мг/л	% от исходного
Поверхностная	0.7	47	0.8	42	3.3	34
Придонная	1.6	60	2.1	62	3.0	48

Наиболее мелкая по размерам фракция от 0.5 до 1 мкм составляла:

	Январь		Март		Апрель	
	мг/л	% от исходного	мг/л	% от исходного	мг/л	% от исходного
Поверхностная	0.8	53	1.0	58	6.3	66
Придонная	1.2	40	1.3	38	3.3	52

ОСАЖДЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕЙ ВЗВЕСИ

Кратковременный отстой (19 мин) не вызвал снижения содержания общего фосфора за исключением одной пробы, отобранной в январе у дна. Следовательно, в анализируемых пробах фракция взвесей размерами более 10 мкм бедна соединениями фосфора. Оседание следующей фракции вызвало понижение общего фосфора, наиболее заметное в апреле, когда снижение составило 34 % у поверхности и 89 % — у дна. При 12-ти суточном отстое наибольший эффект получен в пробах, отобранных в марте, в которых снижение фосфора за счет тонкодисперсной фракции составило 90—95%. Значительное понижение фосфора, вызванное оседанием этой фракции, наблюдалось и в поверхностной апрельской пробе. Таким образом, в апреле по содержанию взвесей и количеству в них фосфора придонная и поверхностная пробы значительно отличались (табл. 2). В поверхностной пробе, обогащенной взвесью за счет вод сне-

Таблица 2

Фракционный состав взвесей и содержание в них фосфора

Фракция, мкм	Вес		Фосфор общий		
	мг	% от суммарного	мкг	% от суммарного во взвесах	% в данной фракции взвесей
У поверхности					
Более 10	1.2	12	2	4	0.17
от 1 до 10	2.1	22	19	34	0.90
от 0,5 до 1	6.3	66	34	62	0.54
У дна					
Более 10	} 3.0	} 48	0	0	} 1.03
От 1 до 10			31	89	
От 0,5 до 1			4	11	

готаяния, преобладала тонкодисперсная фракция от 0.5 до 1 мкм, составившая 2/3 от общего содержания взвешенных соединений фосфора. В придонной взвеси, содержание которой повысилось за счет увеличения скорости течения, тонкодисперсная фракция составила примерно 50 % и была относительно бедна фосфором. Содержание фосфора в ней было почти таким же, как и в донных отложениях. Максимальное содержание фосфора во взвесах апрельских проб составило 1.0%. Между размерами фракций и содержанием в них фосфора соответствия нет, что связано, по-видимому, с различным генезисом взвесей.

В результате отстаивания во всех пробах содержание общего фосфора понизилось на 30—57% от исходного. Как отмечалось выше, скорость падения частиц при кратковременном и длительном отстое составляла 90 и 0.3 мкм/сек. По сравнению со скоростью течения воды в Волжском плесе, даже при минимальном ее значении 3 см/сек, скорость падения частиц в условиях эксперимента ничтожна. Учитывая, что при температурах близких к 0° вязкость воды в 1.8 раза больше, чем при 20° и что движение воды в потоке носит турбулентный характер, нет основания считать, что в зимних условиях в Волжском плесе может происходить осаждение фосфора со взвешенными веществами.

Почти во всех пробах после длительного отстаивания произошло снижение и фосфатов. Разница в содержании фосфатов в нефiltroванной и фильтрованной воде указывает на извлечение некоторого количества фосфатов из взвесей при обычной методике определения. Эта величина может быть обозначена как дополнительный реактивный фосфор, поскольку она вызывается действием кислого молибдатного реагента на взвесь. Количество дополнительного реактивного фосфора было наибольшим (13 мкг/л) в апрельской пробе при исходном содержании взвесей 9.6 мг/л. При снижении содержания взвешенных веществ при отстаивании с 9.6 до 0.7 мг/л значение дополнительного реактивного фосфора снизилось с 13 до 3 мкг Р/л. Во всех 6 пробах при длительном отстаивании в последний срок наблюдений, когда частицы более 0.5 мкм были удалены из воды, величина реактивного фосфора падала до значений, близких к пределу чувствительности методики определения фосфатов. Снижение фосфатов в отстоянных пробах лишь частично объясняется снижением содержания реактивного фосфора, связанным с оседанием взвесей. Не менее важным фактором при длительном отстое следует считать биологическую активность проб воды. Потребление ортофосфатов микроорганизмами связано с переходом растворенных фосфатов в органическую взвесь и растворенные органические соединения — продукты метаболизма.

Показателем биологической активности исследуемых проб в отношении фосфатов являются результаты опытов по скорости оборота растворенного минерального фосфора, полученные с помощью радиоактивного изотопа P^{32} . Методика постановки опытов изложена ранее (Былинкина, 1969).

Опыты проводили в пробах, отобранных в декабре, январе и апреле. Предварительно выяснялось влияние температуры на скорость процесса. Наблюдения проводились параллельно при температуре 0.5—2.0° и комнатной температуре 16.2—18.0° в пробах поверхностной и придонной воды, отобранной в декабре. При низкой температуре, отвечающей природным температурным условиям, скорость оборота фосфатов составляла 0.08 мкг Р/л в час в поверхностной пробе и 0.16 мкг Р/л в час — в придонной. При комнатной температуре величина эта составила соответственно 0.18 и 0.45 мкг Р/л. Полученные данные говорят о характере и степени влияния температурного фактора на биологические процессы в условиях проведенной работы. Дальнейшие наблюдения выполнялись при комнатной температуре. В пробе воды, отобранной в январе, определение скорости оборота проводилось в исходной поверхностной и придонной воде и после 12-ти суточного отстоя. В результате получены следующие величины в мкг Р/л в час:

в исходной воде у поверхности — 0.26; у дна — 0.38 через 12 суток у поверхности — 0.19; у дна — 0.24. В отстоявшейся воде отмечена тенденция к снижению биологического обмена фосфатов как в поверхностной, так и придонной пробах. При добавке сулемы (5 мл насыщенного раст-

вора на 10 л) после отстаивания поглощение фосфатов не происходило.

В результате измерения этого показателя в апреле установлено резкое различие величин в поверхностной (0.84 мкг Р/л в час) и придонной (0.20 мкг/л) пробах. Большая скорость оборота фосфатов в поверхностной пробе, по-видимому, связана с подтоком вод снеготаяния, на что указывает более низкая щелочность и повышенное содержание взвесей.

Сопоставление количеств общего и фосфатного фосфора в фильтрованной воде позволяет оценить суммарный фосфор, входящий в состав частиц менее 0.5 микрона и растворенных органических соединений. В начале опытов во все сроки наблюдений суммарное содержание указанных форм фосфора, рассчитанное по разности между общим и фосфатным фосфором, заметно различалось в поверхностных и придонных пробах (табл. 3). От общего содержания фосфора в воде и взвешях оно составляло 3—8% в поверхностных пробах и 19—30% в придонных.

Таблица 3

Содержание общего и растворенного фосфора в фильтрованной воде (мкг Р/л)

Время отбора проб	Горизонт	В начале опыта			Через 12 суток		
		Р _{общ.}	Р(РO ₄)	Разность	Р _{общ.}	Р(РO ₄)	Разность
Январь	пов.	38	34	4	52	41	11
	придон.	53	33	20	52	39	13
Март	пов.	40	38	2	31	25	6
	придон.	56	38	18	41	34	7
Апрель	пов.	48	39	9	58	29	29
	придон.	50	36	14	37	21	16

За время постановки опытов содержание этой фракции в поверхностных пробах возросло, в придонных снизилось (табл. 3). В апрельской пробе повышение составило 20 мкг Р/л — величину, которая точно соответствовала снижению фосфатов за время опыта. Таким образом, в поверхностной пробе в течение опыта растворенный минеральный фосфор перешел в растворенный органический и тонкодисперсную фракцию менее 0.5 мкм. Снижение общего фосфора было вызвано здесь оседанием более крупной взвеси. В придонной апрельской пробе фракция растворенного органического и тонкодисперсного (менее 0.5 мкм) фосфора за время экспозиции практически не изменилась, в то время как фосфаты снизились на 15 мкг Р/л. Отсюда следует, что в этой пробе снижение содержания фосфора произошло не только за счет оседания взвесей, содержащих фосфор, но и абиотической сорбции фосфатов взвешенными частицами размерами от 1 до 10 мкм. За счет оседания этой фракции содержание фосфора снизилось на 89% (табл. 2). Таким образом, в поверхностной пробе, где скорость оборота фосфатов в 4 раза превышала таковую в придонной, более активная деятельность микроорганизмов препятствовала осаждению фосфатов, что согласуется с результатами опытов Хейса и Филлипса (Hayes and Phillips, 1958).

ВЫВОДЫ

На основе совместного применения способа отстаивания и фильтрации, определения общего и растворенного фосфора произведено определение дисперсности частиц, содержащих фосфор, в зимних пробах воды из Рыбинского водохранилища.

В условиях опыта осаждение соединений фосфора происходит в основном за счет частиц размерами 0.5—1.0 мкм, скорость падения которых составляет 0.3 мкм/сек.

Выделение фракции взвесей от 0.5 до 1.0 мкм методом фильтрации через мембранный фильтр (диаметр пор 0.5 мкм) и продолжительного отстоя, обеспечивающего удаление частиц более 0.5 мкм, дали близкие результаты.

Содержание фосфора во взвесах было значительно более высоким, чем в донных отложениях и дерновоподзолистых почвах площади водосбора. Среднее содержание фосфора во взвесах составило у поверхности 1.4%, у дна 0.48% на сухое вещество.

Результаты определения ортофосфатов в фильтрованной и нефилтрованной воде указывают на возможность перехода минерального фосфора из взвесей в аналитически достоверных количествах при обычной методике определения в природных водах.

Сопоставление скорости оборота растворенного минерального фосфора в исходной воде и после длительного отстоя показало незначительное снижение биологической активности за время опытов. В пробе с повышенной скоростью фосфорного обмена значительное снижение ортофосфатов за время опыта сопровождалось увеличением тонкодисперсной (менее 0.5 мкм) фракции более сложных по составу органических и минеральных соединений фосфора.

Сопоставление скорости осаждения взвешенных соединений фосфора в опыте со скоростью течения воды указывает на то, что зимой в Волжском плесе нет условий для накопления фосфора в донных отложениях.

ЛИТЕРАТУРА

Былинкина А. А. О времени и скорости оборота минерального фосфора в поверхностных водах. Материалы к совещанию по прогнозированию содержания биогенных элементов и органического вещества в водохранилищах. 1969, Рыбинск, с. 37—44.

Былинкина А. А. и Петухова Л. А. Поступление соединений фосфора в Рыбинское водохранилище с местным стоком и сточными водами. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1971, вып. 20 (23), с. 35—42.

Литвинов А. С. и Бакулин К. А. Динамика вод Волжского плеса Рыбинского водохранилища в зимний период. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1968, вып. 18 (21), с. 100—119.

Петухова Л. А. Об использовании ультрафиолетового облучения при определении общего фосфора в поверхностных водах. Бюлл. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1972, № 16, с. 71—73.

Hayes F. R. and Phillips J. E. Radiophosphorus equilibrium with mud, plants and bacteria under oxidized and reduced conditions. Limnol. Oceanogr. 1958, v. 3, N 4, p. 459—475.

[С. М. ДРАЧЕВ], Л. А. КАЛИНИНА

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА ПРИ ОСАЖДЕНИИ ВЗВЕШЕННЫХ В ВОДЕ ВЕЩЕСТВ

Цинк, как и другие элементы, может находиться в воде в растворенном виде и присутствовать во взвешенных веществах. Мы сделали попытку выделить цинк, связанный со взвесью. Фракционный состав взвеси определяли по скорости оседания частиц. С этой целью были взяты пробы воды в Волжском плесе Рыбинского водохранилища у с. Коприно в декабре 1970 г., январе, марте и апреле 1971 г. Взятие проб производилось при помощи батометра из плексигласа с глубины 1 м от поверхности и 0.5 м от дна. После тщательного перемешивания вода разливалась в стеклянные сосуды емкостью три литра. Отстаивание производилось при температуре 15—20°C. Через 18 мин 40 сек сливался верхний десятисантиметровый слой воды через стеклянный сифон. Затем сосуды доливались до прежнего объема из поверхностного слоя запасного сосуда, стоявшего в тех же условиях. После тщательного взбалтывания и последующего отстаивания в течение 15 час. 32 мин. вновь сливался верхний пятисантиметровый слой воды. Оставшаяся вода вновь взбалтывалась и следующий отбор пробы проводился через шесть суток. На основании времени отстаивания и глубины взятия проб рассчитывалась скорость падения взвешенных частиц, содержащих цинк. Для приближенного расчета размеров частиц использовались данные о скорости падения минеральной взвеси в воде (Быков, Васильев, 1965).

В исходной пробе и в пробах, отобранных после каждого отстаивания, определяли общий и растворенный цинк. Растворенный цинк определяли в нефилтрованной воде колориметрическим методом с дитизоном (Колесникова, 1961). Для определения общего цинка производили выпаривание пробы и «мокрое» сжигание остатка со смесью серной и азотной кислот (Методы определения..., 1969). После нейтрализации пробы аммиаком определение цинка производили колориметрически с дитизоном. Данные анализов приведены в таблице 1. Во всех исходных пробах, особенно в марте и апреле, количество цинка было выше фоновых величин, установленных для водоемов бассейна Верхней Волги. Подобное явление отмечалось нами в этом пункте и ранее (Калинина, 1972).

При отстаивании было отмечено снижение содержания как общего, так и «растворенного» цинка. Если снижение содержания общего цинка можно связать с осаждением взвешенных веществ, то уменьшение концентрации растворенного цинка было неожиданным. Снижение растворенного цинка при отстаивании нельзя отнести за счет сорбции стенками сосудов. опыты показали, что при отстаивании в течение месяца раствора сернокислого цинка в бидистиллированной воде (20 мкг Zn/л) изменения концентрации не происходит.

Понижение цинка в растворе может быть вызвано биологическим поглощением. В условиях нашего опыта при хранении зимних проб воды в темном помещении нельзя ожидать столь значительных изменений содержания цинка под влиянием биопроцессов. Об этом свидетельствуют также данные описанных ниже краткосрочных опытов.

Наиболее вероятным представляется следующее объяснение. При определении растворенного цинка в нефильтованной воде в реакцию вступает не только истинно растворенный цинк, но и часть цинка, находящегося во взвешенных веществах. Это подтверждается следующим опытом. В опыте использовались пробы, отобранные на Ивановском водохранилище. Пробы воды тщательно перебалтывались и в них производилось определение растворенного цинка. Затем пробы отстаивались

Таблица 1

Изменение содержания общего и «растворенного» цинка при отстаивании воды (в мкг/л)

Время отстоя	Размер частиц	Проба	Декабрь 1970		Январь 1971		Март 1971		Апрель 1971	
			растворенный цинк	общий цинк	растворенный цинк	общий цинк	растворенный цинк	общий цинк	растворенный цинк	общий цинк
Исходная вода		Поверхностная	—	—	3	15	150	260	100	140
		Придонная	7	32	6	18	160	300	200	260
18 мин 40 сек	< 10 мкм	Поверхностная	—	—	2	15	130	240	90	125
		Придонная	7	32	3	16	120	250	170	230
15 час 30 мин	< 1 мкм	Поверхностная	—	—	0	13	115	225	80	108
		Придонная	6	26	0	15	120	245	150	205
6 суток	< 0,5 мкм	Поверхностная	—	—	0	10	100	155	45	70
		Придонная	2	6	0	8	105	225	135	172

при температуре 20°C в течение трех суток, после чего пипеткой отбиралась вода для анализа из поверхностного пятисантиметрового слоя и придонного слоя на расстоянии 0.1 см от дна сосуда. Результаты определений приведены в таблице 2.

Как видно, содержание «растворенного» цинка в придонном слое во много раз превышало содержание цинка как в поверхностном слое после отстоя, так и в исходной воде. Результаты опыта подтверждают предположение о том, что при определении растворенного цинка в реакцию вступает некоторое количество цинка, находящегося во взвешенных веществах.

Если отстаивающуюся в течение трех суток пробу перемешать, то содержание «растворенного» цинка выражается величинами, близкими к полученным до отстоя. Так в исходной, отобранной выше г. Углича, пробе концентрация «растворенного цинка» была 20.0 мкг/л, после отстоя в перемешанной пробе содержание цинка составило также 20. мкг/л. У Корчевы эти величины составляли соответственно 26.0 мкг/л и 25.0 мкг/л.

При определении цинка в пробу воды добавляются насыщенные растворы сегнетовой соли, гипосульфита и ацетатный буфер с тем, чтобы довести активную реакцию до 5.5. Активная реакция исследуемых проб

Таблица 2

Влияние отстаивания на содержание «растворенного» цинка (в мкг/л)

Место отбора проб	Исходная проба	Проба после отстаивания	
		поверхностный слой	придонный слой
Волга у пос. Мигалово	1.1	0.7	2.5
Иваньковское водохранилище:			
у с. Городня	62.0	4.0	288.0
у с. Городище	25.0	2.0	80.0
у с. Корчева	26.0	3.0	374.0
у с. Иваньково	30.0	20.0	84.0
Угличское водохранилище у плотины	20.0	2.5	84.0

воды находилась в пределах 7.0—7.4. Подкисление проб воды, возможно, является главной причиной растворения значительной части цинка, находящегося во взвешенных веществах.

Извлеченный из взвешенных веществ цинк может быть обозначен как «реактивный». Снижение взвешенного цинка при отстаивании влекло за собой уменьшение содержания «растворенного» цинка, который представляет собой сумму истинно растворенного и реактивного.

Проба воды после шестисуточного отстоя не должна содержать частицы крупнее 0.5 мкм. При фильтрации через мембранный фильтр № 2 также должны задерживаться все частицы крупнее 0.5 мкм. В пробе, отобранной у Коприна в апреле, количество общего и растворенного цинка в фильтрованной воде оказалось близким к содержанию его в пробе после шестисуточного отстоя (таблица 3). Аналогичные результаты получены и на других пробах.

В пробах после шестисуточного отстоя и после фильтрации содержался истинно растворенный цинк и некоторое количество коллоидного цинка. Вероятно, часть последнего при обработке реактивами выделялась в раствор и определялась как растворенный цинк. Определить содержание его принятым нами способом мы не можем. Поэтому растворенный цинк, определенный нами в пробах после шестисуточного отстаивания и в воде, фильтрованной через фильтр № 2, мы условно приняли за истинно растворенный. Вычитая величину последнего из общего содержания цинка, определенного нами в исходной воде, получаем коли-

Таблица 3

Содержание цинка в фильтрованной и отстоянной воде (в мкг/л)

Проба		Общий цинк	Растворенный цинк
Поверхностная	Исходная	140.0	100.0
То же	Отстоянная	70.0	45.0
То же	Фильтрованная	82.0	56.0
Придонная	Исходная	260.0	200.0
То же	Отстоянная	172.0	135.0
То же	Фильтрованная	165.0	130.0

чество цинка во взвешенных веществах. Вычитая эту же величину из «растворенного» цинка в исходной пробе, получаем содержание реактивного цинка (извлеченного из взвешенных веществ). Отнеся содержание реактивного цинка к цинку во взвешенных веществах, мы установили, что в пробах, отобранных у с. Коприно, извлечение цинка из взвешенных веществ в апреле составило 57% в поверхностной пробе и 54% в придонной пробе, в марте соответственно 32% и 28%. В пробах, отобранных в декабре и январе, были получены величины, близкие к установленным в марте. По-видимому, полученные величины несколько занижены вследствие принятого нами в расчетах допущения.

Данные по количеству взвеси, задержанной на мембранном фильтре № 2, и по количеству цинка в ней, позволили вычислить процентное содержание цинка во взвешенных веществах (таблица 4). Содержание

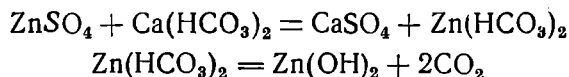
Таблица 4

Содержание цинка во взвешенных веществах

Месяцы	Проба	Взвесь, в мг/л	Цинк взвеси	
			в мкг/л	%
Декабрь	Придонная	4.0	30.0	0.75
Январь	Поверхностная	1.5	15.0	1.00
	Придонная	2.8	18.0	0.64
Март	Поверхностная	1.8	160.0	8.89
	Придонная	3.4	195.0	5.73
Апрель	Поверхностная	9.6	95.0	0.99
	Придонная	6.6	125.0	1.89

цинка во взвешенных веществах было рассчитано с учетом реактивного. Полученные величины процентного содержания цинка во взвешенных веществах оказались близки к обнаруженным в р. Дунае, сильно загрязненном промышленными стоками (Коновалов, Иванова, Колесникова, 1966). Обращает внимание высокое содержание цинка во взвешенных веществах проб, отобранных в марте. В этот период происходит усиленная сработка верхневолжских водохранилищ. В Волжский плес Рыбинского водохранилища поступает вода из Ивановского, непосредственно находящегося под воздействием промышленных сточных вод с высоким содержанием цинка.

В сточных водах цинк находится в виде соли серной кислоты. Дальнейшее химическое превращение в водохранилище можно схематически представить следующим образом:



Дальше цинк вступает в более сложные соединения. В зимних условиях в водохранилище происходит выпадение и осаждение железа, марганца в виде гидратов, обычно дающих с органическим веществом сложные комплексы. В этот процесс образования взвеси могут вовлекаться соединения цинка. Скорость осаждения образовавшихся частиц зависит от их размера и удельного веса.

В таблице 5 приведены данные о содержании соединений цинка по фракциям. Для первых трех фракций вводилась поправка на содержание реактивного цинка. Для определения содержания цинка в отдельных фракциях проведены следующие расчеты. Из общего количества цинка, содержащегося в исходных пробах, вычтено общее содержание цинка, обнаруженное в пробе воды после первого отстаивания (18 мин. 40 сек.). Эта фракция взвесей состоит из частиц диаметром больше 10 мкм. Вычитая из общего количества цинка в пробах после первого отстоя величину, найденную в пробах после второго срока отстаивания, получаем

Таблица 5

Распределение цинка по фракциям в мкг/л и в % от общего содержания цинка

Скорость оседания взвешенного вещества, мкм/сек	Размеры фракций, мкм	Декабрь		Январь				Март				Апрель			
		Придонная проба		Поверхностная проба		Придонная проба		Поверхностная проба		Придонная проба		Поверхностная проба		Придонная проба	
		мкг/л	%												
90	>10	0	0	0	0	2	11.1	20	7.7	50	16.6	15	10.7	30	12.0
0.9	10—1	6	18.7	2	13.3	1	5.6	15	5.7	5	1.7	17	12.1	25	9.2
0.03	1—0.5	20	62.4	3	20.0	7	38.9	70	26.9	20	6.7	38	27.1	33	12.7
—	0.5—0.001	4	12.5	10	66.7	8	44.4	55	21.2	120	40.0	25	17.9	37	14.1
—	<0.001	2	6.2	0	0.0	0	0	100	38.5	105	35.0	45	32.2	135	52.0
Итого		32	100.0	15	100.0	18	100.0	260	100.0	300	100.0	140	100.0	260	100.0

содержание цинка во взвешенных веществах второй фракции с ориентировочными размерами частиц диаметром от 10 до 1 мкм. Таким же путем были получены величины фракции с частицами диаметром от 1 мкм до 0.5 мкм. Для расчета величин коллоидной фракции (частицы с диаметром от 0.5 до 0.001 мкм) из общего содержания цинка вычиталось количество растворенного цинка, определенное в пробах после последнего срока отстаивания. Последняя фракция представляет собой растворенный цинк, найденный в последний срок отстаивания.

Из таблицы 5 видно, что содержание растворенного цинка значительно возросло в марте, достигнув максимума в апреле в придонной пробе. Как указывалось выше, в этот период вода с большим содержанием цинка быстро достигала места выемки проб в связи с возрастанием расхода воды примерно в 10 раз.

В декабре кратковременный отстой не вызывал сколько-нибудь заметного снижения цинка. В остальных пробах осаждение цинка со взвешенными веществами за этот срок в среднем составляло около 10%, что является аналитически ощутимой величиной. В последующий срок отстаивания уменьшение содержания цинка составило сравнительно небольшую величину как в зимних, так и в весенних пробах. Во всех пробах воды основная масса цинка находилась в тонкодиспергированных взвешенных веществах. Суммируя содержание цинка в двух наиболее тонких фракциях взвешенных веществ (менее 1 мкм), получаем, что цинк в этих фракциях в декабре и январе в среднем составляет 80%, в марте — 50% и в апреле 38% от общего содержания цинка. Эти две фракции составляют от содержания цинка во взвешенных веществах в целом 78—86% в зимних пробах и 56—65% в апрельских пробах.

Скорость осаждения наиболее крупной фракции составляет 7.7 м/сутки, следующей фракции — 7.7 см/сутки и последующей — 0.27 см/сутки. Скорость течения воды в месте взятия проб колебалась от 3 до 30 см/сек. Таким образом, при указанном режиме скоростей, учитывая турбулентность движения воды, лишь для более крупных фракций может проявляться тенденция к накоплению цинка взвешенных веществ в придонных слоях воды за счет осаждения.

Преобладание цинка во взвешенных веществах у дна и в частности некоторых тонких фракций в придонной пробе, скорее всего, должно быть отнесено за счет размывания дна при повышенных скоростях течения.

ВЫВОДЫ

1. При определении растворенного цинка в природной воде извлекается заметное количество цинка из взвеси. В проведенных опытах извлечение составило 17—57% от цинка, находящегося во взвешенных веществах.

2. Опыты с отстаиванием воды позволили выделить пять фракций взвешенных веществ, содержащих цинк. Сопоставление скоростей оседания взвеси, содержащей цинк, и течения воды указывает на малую вероятность осаждения соединений цинка на дно в период сработки водохранилищ.

ЛИТЕРАТУРА

- Быков В. Д., Васильев А. В. Гидрометрия. Л. Гидрометеиздат. 1965.
- Калинина Л. А. Цинк в водохранилищах и реках бассейна Верхней Волги. Информ. бюлл. Инст. биол. внутр. вод АН СССР. 1972. № 16, с. 51—55.
- Колесникова Т. Х. Методика определения меди и цинка из одной пробы воды. Гидрохим. матер. 1961, т. 32, с. 165—170.
- Коновалов Г. С., Иванова А. А., Колесникова Т. Х. Редкие и рассеянные элементы (микроэлементы) в воде и во взвешенных веществах рек Европейской территории СССР. Гидрохим. матер. 1966, т. 42, с. 94—111.
- Методы определения тяжелых металлов в загрязненных природных и разбавленных сточных водах. М. «Колос», 1969.

Н. А. ТРИФОНОВА

СОДЕРЖАНИЕ И ВЫДЕЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА ДОННЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Вопросы влияния дна на химический режим водоемов привлекали внимание многих исследователей. Изучение обмена между грунтом и водой началось с вопроса о поглощении кислорода. Еще в 1906 г. А. А. Лебединцев (1908) проводил лабораторные опыты по поглощению кислорода донными отложениями оз. Пестово, рассматривая поглощение как фактор кислородного баланса. Почти к этому же времени (1904 г.) относится попытка Э. Руппина (Ruppin, цитировано по Лебединцеву, 1908) рассчитать коэффициент поглотительной способности морского грунта. В дальнейшем круг вопросов расширялся, охватывая в первую очередь динамику железа, марганца, фосфора и кальция. В настоящее время важная роль донных отложений в круговороте веществ в водоеме не вызывает сомнений. Отмечая, что химический и биологический облик озер и прудов обуславливается наряду с другими факторами влиянием донных отложений, многие авторы считают, что для сравнительно мелководных стоячих водоемов, влияние донных отложений является доминирующим фактором (Бруевич и др., 1939; McKee a. oth., 1970). Полагая, что в автотонном обмене веществ в озере дно играет решающую роль, Оле, посвятивший исследованию этого вопроса ряд работ, указывает на необходимость рассматривать донные отложения как часть водоема, даже если они образованы аллохтонными гумусовыми веществами (Ohle, 1955).

Л. Л. Россолимо считает проблему обмена растворенными веществами между водой и грунтом одной из актуальных проблем современной лимнологии. В составленном им обзоре собраны и обобщены результаты, достигнутые в этой области (1958). В результате проведенных работ выяснены условия, определяющие ход процессов обмена, из которых основными являются содержание кислорода, величина окислительно-восстановительного потенциала и рН. Выявлена барьерная роль поверхностного окисленного слоя ила, блокирующего диффузию. При этом особое внимание уделено поглотительным свойствам коллоидальной гидроокиси железа и органических коллоидов, играющих решающую роль в обмене веществами между грунтом и водой. Основная роль в решении этих вопросов принадлежит работам В. Оле, В. С. Ивлева, В. Эйзеле, С. Мортимера, О. Е. Фатчихиной, Г. Хатчинсона (цит. по Россолимо, 1958).

В работах, посвященных влиянию донных отложений на водоем, в основном рассматривались вопросы, связанные с динамикой O_2 , Fe, P. Об обмене соединениями азота известно значительно меньше. Так, на основе опытов, проведенных с добавками гумусовой воды к раствору гидроокиси аммония, Оле (Ohle, 1934) делает заключение об адсорбции части ионов

аммония органическими коллоидами. Образование соли (гумата), по его мнению, также происходит при этом, но значительно уступает адсорбции.

Мизра (Misra, 1938) в экспериментальных условиях наблюдал, что при длительном настаивании вода над илом обогащается соединениями кальция, железа, марганца, алюминия в различной степени в зависимости от содержания в иле органических веществ. Он предположил, что переход веществ из ила в воду происходит под влиянием аммиака, который, образуясь при разложении органических веществ, вступает в обмен с ионами других веществ, адсорбированных органическими коллоидами. Линд (Lind, 1940) также считает, что распад в илах органических веществ ведет к образованию аммиака, который адсорбируется частицами ила, вытесняя поглощенные катионы, поступающие затем путем диффузии в воду.

В опытах, проведенных на Клязьминском водохранилище, О. В. Митягина (1954) наблюдала, что в воде над изолированным участком дна одновременно с уменьшением O_2 идет постепенное нарастание аммонийного азота, содержание которого за 7 суток возрастало с нескольких сотых до 4—5 десятых мг/л. Значительное увеличение аммонийного азота в воде над грунтом наблюдал также Н. И. Семенович (1960) в опытах, поставленных на оз. Пуннус-Ярви.

В настоящее время мы почти не располагаем данными о количественной стороне обратимого поглощения, что, по-видимому, вызвано большими методическими трудностями в изучении обмена веществами между грунтом и водой. Одной из попыток определить количество соединений азота, оседающих на дно водоема, и величину их возврата из донных отложений была работа Томаса (Thomas, 1955), изучавшего динамику азота и фосфора в трех швейцарских озерах. С помощью илоуловителей, устанавливаемых на месяц, он в течение круглого года собирал и анализировал осаждающийся материал. Определив содержание азота и фосфора в осевших взвешях, Томас рассчитал, что в олиготрофном озере Аегеризее на дно оседает 3.5 г азота на m^2 в год, а в евтрофных озерах Пфэфикерзее и Грейфензее — в 2.5—3 раза больше: 10.2—9.0 г/ m^2 . Образцы осевшего материала в течение года экспонировались в склянках с водой в анаэробных условиях. Анализируя через год воду над илом и сопоставляя эти результаты с результатами определения азота в осевшем материале, Томас пришел к выводу, что около 44% в олиготрофном и 65—70% в евтрофных озерах снова переходит из донных отложений в воду.

Однако, эта работа, как и большинство других, упомянутых выше, была поставлена в лабораторных условиях, которые не совпадают с естественными, что затрудняет получение количественных характеристик обмена в условиях водоема.

Наши исследования режима соединений азота проводились на Рыбинском водохранилище. Рыбинское водохранилище — наиболее крупное из водохранилищ Верхней Волги. Площадь его 4.5 тыс. km^2 , объем — 25.4 km^3 . Своеобразие водохранилища обусловлено значительной площадью зеркала при небольшой средней глубине (5.6 м), малой проточностью (коэффициент водообмена — 1.87) и сложностью конфигурации водоема, связанной с наличием 2 крупных притоков: Мологи и Шексны, объем стока которых соизмерим со стоком Волги.

Началом формирования донных отложений Рыбинского водохранилища следует считать период наполнения водоема, начавшийся в 1941 г. Первые сведения о химическом составе отложений приводятся в работе Д. Д. Кудрявцева (1950), который, исследуя грунты Волжского плеса, определял в них потерю при прокаливании и содержание воднорастворимых веществ. Им были проанализированы водные вытяжки из 16 образ-

цов ила, в которых определены окисляемость, основные компоненты солевого состава и биогены. Из соединений азота определялись нитраты, нитриты и аммиак солевой и альбуминоидный. Содержание их колебалось в следующих пределах.

Аммиак солевой 0.6—7.8 мг/кг

Аммиак альбуминоидный 2.0—18.0 мг/кг

Нитриты 0.2—3.0 мг/кг

Нитраты 0.2—3.0 мг/кг

В результате проведенной работы Д. Д. Кудрявцев пришел к заключению, что различное содержание в илах органического вещества является основным признаком, с которым связаны все другие данные анализа. Илы с большим содержанием органического вещества резко выделяются как по физико-механическим свойствам, так и по химическому составу.

Ю. И. Сорокин (1958), изучая взаимосвязь между бактериальным населением и бентофауной грунтов Рыбинского водохранилища, пришел к выводу, что на серых илах бентофауна и микрофлора наиболее богаты. Торфянистым илам центральной части водоема свойственно крайне угнетенное состояние бентоса и микрофлоры. Приустьевые районы водохранилища по количеству бентоса и микроорганизмов занимают промежуточное положение.

Некоторые сведения о донных отложениях водохранилища приводятся в работах И. Ф. Овчинникова (1950), Н. А. Мосевича (1954), Ц. И. Иоффе (1954), Ф. Д. Мордухай-Болтовского (1955).

Наиболее детальные исследования грунтов Рыбинского водохранилища выполнены В. П. Курдиным (1959, 1960). Установлены основные закономерности формирования, распределения и физико-механические свойства донных отложений. Предложена классификация грунтов, основанная на совокупности признаков, главными из которых являются происхождение грунтов, содержание органического вещества и гранулометрический состав. Эта классификация использована и в наших исследованиях.

При изучении режима соединений азота в Рыбинском водохранилище нами определялось содержание связанного азота в донных отложениях, а также количество азотных соединений, выделяемых из донных отложений в воду.

1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Отбор проб донных отложений проводился в нескольких экспедиционных рейсах в 1960—1962 гг. Пробы отбирали стратометром и трубкой конструкции Государственного океанографического института (ГОИН). Измеряли толщину слоя накопившегося ила и визуально определяли характер грунта. Отложения, расположенные над почвами, а по руслам рек над песком и глиной, считали накопившимися за время существования водохранилища, так как до его заполнения на пойменных участках рек Волги, Мологи, Шексны и их притоков были почвы, а по руслам — песок и илистый песок.

Пробы для химического анализа обычно отбирали послойно: первый слой — 0—2 см, второй — 2—7 см, третий — от 7 см до подстилающего грунта. При наличии мощных донных отложений нижняя часть третьего слоя выделялась в самостоятельную пробу.

Взятые пробы донных отложений помещали в чашки Петри и высушивали при температуре не выше 30°C. Воздушное высушивание считается одним из лучших способов консервации грунтовых проб для определения в них углерода и азота (Кленова, 1948; Keeney, Konrad and Chester,

1970). В лаборатории в высушенных пробах определяли содержание общего азота и потерю в весе при прокаливании.

Общий азот анализировали микродиффузионным методом Конвея (Аринушкина, 1961). Потерю веса при прокаливании определяли обычным способом. Прокаливание проводили в муфельной печи при температуре 600°C. Контрольные определения показали, что увеличение потери веса в результате прокаливания при 900° незначительно и, как правило, не превышает 3—4% величины потери при 600°. Результаты анализов выражены в % к абсолютно сухому весу.

Потерю веса при прокаливании условно принимали за содержание органического вещества. Данные В. П. Курдина (1959) свидетельствуют о том, что различия в содержании органического вещества, полученные при сравнении метода микрохромового сжигания и потери при прокаливании, для илистых отложений Рыбинского водохранилища невелики: 1—5%, т. е. в пределах ошибки определения. Песчанистые отложения дают расхождения несколько больше: около 25%, что может быть объяснено потерей при прокаливании кристаллизационной воды, содержание которой в более минерализованных отложениях составляет по отношению к сухому весу большую часть, чем в донных отложениях, богатых органическим веществом. Данные С. И. Кузнецова с соавторами (1939) показывают, что для донных отложений подмосковных озер определение органического вещества по потере при прокаливании дает результаты более близкие к прямому определению углерода по микрометоду Прэгля (среднее отклонение — 4.6%), чем метод сжигания с хромовой кислотой (среднее отклонение — 12.5%).

Измерение мощности донных отложений и визуальное определение характера грунта проведено на 170 станциях, более или менее равномерно расположенных по акватории водоема (рис. 1). В 60 образцах определены потеря в весе при прокаливании и содержание общего азота.



Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб грунта.

Исследование обмена между дном и водной массой проводили в условиях, близких к естественным. С этой целью небольшую площадь дна водоема с определенным объемом воды над ней изолировали металлическими колпаками. Этот же принцип изоляции участка дна был использован для определения поглощения O_2 донными отложениями (Стальмакова, 1941; Федосов, 1948; Митягина, 1954) и при наблюдениях за изменением содержания солей, некоторых биогенных элементов и pH в придонном слое водоема (Пирогова, 1953; Семенович, 1960), а также для изучения донного газоотделения (Ohle, 1958).

Методика наших исследований, конструкция прибора и способ отбора проб несколько отличаются от использованных другими авторами. Мы значительно сократили время экспозиции, с тем чтобы по возможности ослабить влияние стенок сосуда и изоляции от окружающей среды. Прибор, примененный нами (Трифенова, 1961), представляет собой изготовленный из оцинкованного железа, открытый снизу цилиндр с конусообразным верхом. Объем прибора — 16 л, высота — 30 см, площадь основания — 710 см². Вследствие большой площади объем в 1 литр занимает в цилиндрической части прибора слой толщиной в 1,4 см. На расстоянии 4—5 см от нижнего края имеется бортик. Он ограничивает врезывание колпака в грунт и вместе с тем служит грузом, так как к бортику болтами крепятся металлические бруски, количество которых можно менять в зависимости от характера грунта. В приборе имеются 2 трубки для отбора проб воды из-под колпака с 2 горизонтов и одна трубка — верхняя, через которую при отборе проб в прибор поступает вода, компенсирующая взятый объем. Одна из трубок для отбора проб обычно располагалась в середине нижней, вторая — в середине верхней половины прибора, в 6—7 и 17—18 см над грунтом.

Пробы воды из прибора отбирались через трубки и резиновые шланги в склянку, установленную на дне лодки, или опущенную в воду. Лишь изредка, в штормовую погоду, вода насасывалась в бутылку путем создания в ней слабого вакуума. Пробы на кислород отбирались непосредственно в кислородную склянку, установленную на дне лодки или присоединенную к большой склянке для отбора проб. Четырех-пятикратная смена воды в кислородной склянке предохраняла пробу от попадания воздуха.

Вначале воду отбирали с 3 горизонтов: 6, 12 и 18 см от дна. Дальнейшие наблюдения показали, что различия средних величин для проб, отобранных с двух и трех горизонтов, обычно не превышали точности анализа. Поэтому в дальнейшем мы стали отбирать пробы с двух горизонтов. Уменьшение объема отбираемой воды особенно важно при постановке опытов на больших глубинах, где значительный объем (от 20 до 50 мл/м, в зависимости от диаметра резиновых трубок) расходуется на вытеснение воды из шлангов.

Чтобы выяснить, как происходит поступление наружной воды в прибор при отборе из него проб, в аквариуме с песчаным грунтом установили стеклянную модель колпака, заполненную водой, окрашенной метиленовой синей. Наблюдения показали, что при таком же соотношении диаметра входных и отводящих трубок, как в приборе (1:2-3), перемешивание воды во время взятия проб не происходит. При медленном отборе проб бесцветная вода из аквариума спокойно поступала в верхнюю часть стеклянного колпака и вытесняла окрашенную воду, не смешиваясь с нею.

Опыты ставились на различных грунтах, в разных частях водохранилища на срок от 2 до 7 суток. Расположение станций показано на схеме (рис. 2). Всего в водохранилище было поставлено 66 опытов. Взятие проб воды из прибора проводили в начале и конце опыта.

В пробах воды определялось содержание общего, альбуминоидного,

аммонийного, нитритного и нитратного азота, а также цветность, рН и содержание кислорода. Альбуминоидный азот определяли в виде аммиака, освобождающегося или образующегося из органических соединений при действии на них щелочного раствора перманганата и нагревания (Драчев и др., 1960). Содержание аммонийного азота определялось с реактивом

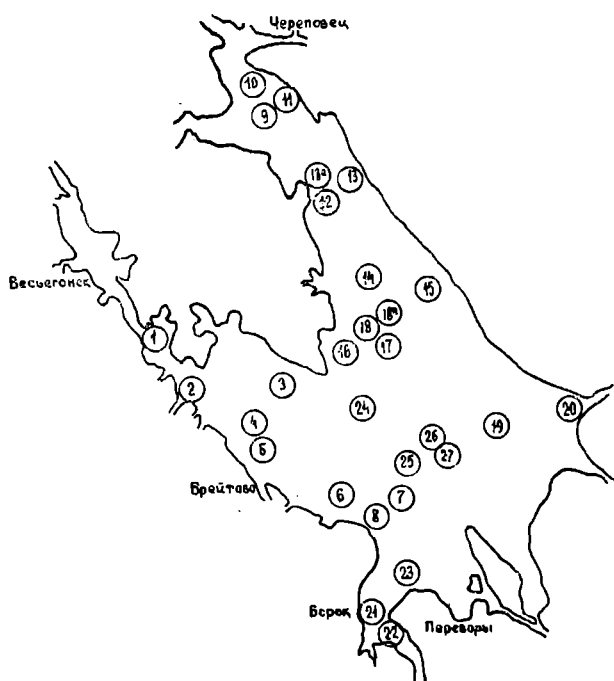


Рис. 2. Схема расположения станций при изучении обмена соединениями азота между донными отложениями и водой.

Несслера. Нитриты анализировались по методу Грисса, нитраты — дифениламиновым методом (Алекин, 1954). Определение общего азота проводилось сжиганием по Кьельдалю и последующим колориметрическим определением образовавшегося аммония с реактивом Несслера. При сжигании по Кьельдалю определяется сумма органического и аммонийного азота. Для определения общего азота к этой величине прибавляется содержание нитратов и нитритов. По разности между общим и минеральным азотом рассчитывается содержание азота органического. По изменению содержания различных форм азота за время экспозиции рассчитывали количество соединений азота, выделенных или поглощенных 1 м² дна в сутки. Расчет количества азота, выделяемого в воду, производился по формуле:

$$a = \frac{(c_2 - c_1) \cdot V}{S \cdot t}$$

где a — количество вещества, выделяемого 1 м² дна в сутки (мг),

c_1 — концентрация вещества в начале опыта (мг/л),

c_2 — концентрация вещества в конце опыта (мг/л),

S — площадь изолированного грунта (м²),

V — объем воды, изолированной над грунтом (л),

t — продолжительность опыта (сутки).

Ниже приводится пример такого расчета.

Главный плес, у с. Красное
 Глубина — 14.5 м
 Грунт — торфянистый ил. Толщина илового слоя — 30 см.
 Начало опыта — 26/V, 19 ч. 45 мин.
 Окончание опыта — 31/V, 16 ч. 00 мин.
 Продолжительность опыта (t) — 4.7 суток.
 Площадь изолированного грунта (S) — 0.071 м²
 Объем воды, изолированной над грунтом (V) — 15 л.

Показатель	Концентрация в начале опыта, мг/л (с ₁)	Концентрация в конце опыта, мг/л (с ₂)	Изменения в концентрации за время опыта, мг/л (с ₂ —с ₁)	Выделение вещества, мг/м ² в сутки (а)
Общий азот	0.82	1.08	+0.26	+11.72
Органический азот	0.45	0.59	+0.14	+ 6.29
Альбуминоидный азот	0.18	0.36	+0.18	+ 8.07
N — NH ₄ ⁺	0.14	0.29	+0.15	+ 6.74
N — NO ₂ ⁻	0.001	0.002	+0.001	+ 0.04
N — NO ₃ ⁻	0.23	0.20	—0.03	— 1.35
O ₂	11.6	8.2	—3.4	
Цветность в °	30	30	0	

Опыты, поставленные на одном и том же грунте в нескольких повторностях одновременно (опыты 1 и 2) или близкие сроки (опыты 3, 4 и 5), показали неплохую сходимость результатов (табл. 1).

Таблица 1

Изменения в концентрации общего азота за время экспозиции при постановке опытов в нескольких повторностях

№ опыта	Место постановки опыта	Характер грунта	Время	Изменения концентрации мг N/л
1.	Волжский плес, у с. Коприно	Песок	Январь 1960	0.00 0.00 0.00
2.	Волжский плес у с. Коприно	Песок	Февраль 1960	0.00 0.00 0.00
3.	Главный плес у с. Красное	Зайленная почва, наилок торфянистый	Июнь 1961	+0.10 +0.13 +0.15
4.	Главный плес у с. Горькая Соль	Серый ил	Март 1961	+0.11 +0.13 +0.13
5.	Главный плес у затопленного шлюза Ягорба.	Переходный ил	Март 1961	+0.27 +0.24

II. СОДЕРЖАНИЕ АЗОТА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Распределение донных отложений изучалось нами в 1960—1962 гг. Сопоставление полученных результатов с данными грунтовой съемки 1955—1957 гг. (Курдин, 1960) показало, что в основном характер распределения донных отложений сохранился.

В речных плесах значительные площади заняты почвами. Илистые отложения, представленные в основном серыми илами, залегают на сравнительно небольших глубинах. Торфянистые илы в речных плесах почти не встречаются, за исключением небольших участков в Шекснинском плесе. На суженных участках речных плесов, где наблюдаются максимальные скорости течений, донные отложения представлены песками и илистыми песками, тонкий слой наилка периодически смывается стоковыми течениями (Зиминова и Курдин, 1968⁶). В расширенных участках, где скорости течения падают, накапливаются отложения песчанистого и серого ила.

В Шекснинском плесе, наименее проточном из речных, илистые отложения встречаются уже в его верховьях. В глубоководных участках нижней части плеса накапливаются переходные илы, на пойме они отлагаются и несколько выше.

В Главном плесе наряду с почвами значительные площади заняты песками. Илистые отложения залегают на больших глубинах, чем в речных плесах, что связано в основном с волнением и течениями ветрового происхождения. В западной части плеса илистые отложения представлены преимущественно серыми илами, в южной — переходными, а в северной и восточной — торфянистыми и переходными.

Основные изменения, произошедшие за эти годы, заключаются в уменьшении неразмытых почв и увеличении площади, занятой песчаными отложениями (Трифенова, 1967). Это, вероятно, вызвано изменением гидродинамической активности водных масс, связанным с очищением водоема от затопленной древесной растительности и всплывших торфяников (Курдин и Зиминова, 1971). По данным С. Н. Тачалова (1965), площадь, занятая остатками затопленной древесной растительности, к 1961 г. сократилась более, чем на 90% и занимала всего 130 км². С 1961 г. начало уменьшаться и всплывание торфов. По мере самоочищения водохранилища от затопленной древесной растительности на очищающейся территории размываются и почвы. Очищение и заиливание дна водохранилища влечет за собой увеличение высоты волны на 10—20% (Селюк, 1961). Материалы грунтовой съемки недостаточны для точного определения площади, занятой неразмытыми почвами, но учитывая сказанное выше, можно полагать, что к 1962 г. они значительно сократились.

Кроме того сократилась площадь, занятая торфянистыми илами, которые в основном заменяются илами переходными.

Сложность морфометрии Рыбинского водохранилища и наличие различных источников взвешенных веществ обусловили образование грунтов разного типа. Результаты анализов показали, что по содержанию органического вещества и общего азота донные отложения водохранилища разнообразны. Средние величины потери при прокаливании и содержания общего азота для каждого типа грунта приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что наименьшее количество азота содержится в песке, наибольшее — в торфянистом иле. Серые илы, получающие в последние годы более широкое распространение, по содержанию азота занимают промежуточное положение. Статистическая обработка полученных данных показала достоверность различий в содержании азота между основными типами донных отложений при доверительном уровне не менее 95%.

Содержание азота и органического вещества в донных отложениях Рыбинского водохранилища (% сухого веса)

Характер грунта	Потеря при прокаливании		С		N		C/N	
	М ¹	Δ	М	Δ	М	Δ	М	Δ
Песок	1.65	0.48	0.95	0.27	0.046	0.013	20.8	2.
Илистый песок	5.72	1.33	3.32	0.78	0.135	0.029	24.5	1.
Песчанистый серый ил	15.69	2.96	9.11	1.72	0.377	0.039	24.0	3.
Серый ил	22.45	1.38	13.03	0.80	0.521	0.065	25.8	2.
Переходный ил	35.26	1.41	20.46	0.81	0.757	0.044	27.4	1.
Торфянистый ил	45.56	5.47	26.43	3.20	0.871	0.127	30.8	2.
Торф	65.48	14.08	37.98	8.20	0.950	0.262	40.9	5.
Затопленная почва	10.16	7.60	5.89	4.40	0.290	0.257	22.8	7.

¹М — среднее арифметическое.

Δ — вероятная ошибка среднего, рассчитанная по формуле $\Delta = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} t$, при верительном уровне, равном 95%.

Лишь для отложений, в формировании которых основное значение принадлежит остаткам торфа и выделение разновидностей вызывает трудности, различия в содержании азота достоверны при более низком уровне.

Определение количества накопившихся отложений позволило рассчитать среднее содержание азота в донных отложениях всего водохранилища, как средневзвешенное, отнесенное к весовому количеству каждого типа грунта. Эта величина составила 0.35%. Для сравнения полученных результатов с имеющимися в литературе данными по другим водоемам мы рассчитали средневзвешенное содержание азота для всего водохранилища только с учетом площади, занимаемой каждым типом грунта. Эта величина составила 0.45%.

Из табл. 3 можно видеть, что донные отложения озер, расположенные в средней полосе Европейской территории Советского Союза, обычно богаче органическим веществом и азотом.

Объясняется это, по-видимому, тем, что в большинстве обследованных озер фитопланктон и высшая водная растительность являются одними из существенных факторов формирования донных отложений. В Рыбинском водохранилище доля участия планктонных организмов в формировании отложений сравнительно невелика. Наиболее существенное значение имеют сравнительно бедные органическим веществом и азотом терригенные взвеси, поступающие в водоем не только с поверхностным стоком, но и в процессе переработки берегов и дна водохранилища. За счет последних образуется около 75% взвешенных веществ (Зиминова и Кудин, 1972).

Вместе с тем, в донных отложениях Рыбинского водохранилища содержание органического вещества и общего азота несколько выше, чем в расположенных в той же почвенно-климатической зоне Учинском, Пловском и Яхромском водохранилищах. Это, по-видимому, связано с наличием в Рыбинском водохранилище такого источника богатых органическим веществом взвесей, как размываемые торфяные сплавины. По данным С. Н. Тачалова (1965), в Рыбинском водохранилище всплы-

Таблица 3.

Содержание органического вещества и общего азота в донных отложениях некоторых озер и водохранилищ средней полосы Европейской территории СССР (% сухого веса)

Водоем	Органическое вещество	Общий азот	Литературный источник
Озера:			
Московской области	57.0	2.56	Кузнецов, Сперанская, Коншин, 1939.
Вышневолоцкие	51.5	2.37	То же
Валдайские	44.4	1.84	То же
Водохранилища:			
Рыбинское	23.4	0.45	Наши данные
Учинское	4.8	0.24	Старикова, 1954.
Пяловское	4.5	0.23	То же
Яхромское	5.2	0.28	.

около 110 км² торфяников. Около 40% сплавин подверглось разрушению. По нашим наблюдениям, в образцах затопленного и перемытого торфа содержание органического вещества колебалось от 50 до 88%, общего азота — от 0.75 до 1.29%, что в несколько раз превышает таковое в торригенном материале. Это позволяет считать, что взвешенные вещества, поступающие в водоем при размыве торфяных сплавин, значительно обогащают илистые отложения Рыбинского водохранилища органическим веществом и соединениями азота.

О существенном значении торфа в формировании вторичных грунтов Рыбинского водохранилища свидетельствуют и высокие величины отношения C/N, свойственные не только собственно торфянистым илам, но и всем другим отложениям водохранилища (табл. 2). В среднем для Рыбинского водохранилища C/N равно 26. Расчеты показали, что в затопленном торфе Рыбинского водохранилища это отношение колеблется от 33 до 49, составляя в среднем 41. По определениям Т. А. Сперанской (1935), величина C/N в сфагновом торфянике близ озера Глубокого равна 36.2. Ил планктонного происхождения характеризуется величинами C/N порядка 8—11. Примерно такие же или несколько большие величины (10—15) свойственны большинству озер средней полосы Европейской части Союза. (Кузнецов и др., 1939). Лишь в некоторых из них, образовавшихся на месте торфяных карьеров, величина отношения C/N приближается к таковой Рыбинского водохранилища. Ориентировочные расчеты, основанные на соотношении C/N в донных отложениях разного происхождения, показали, что не менее 30% органического вещества илистых отложений Рыбинского водохранилища образовалось за счет торфянистых частиц.

Содержание общего азота в органическом веществе большинства донных отложений Рыбинского водохранилища не превышает 2.5%, а для торфянистого ила составляет в среднем лишь 1.9% (табл. 4). Содержание азота в органическом веществе торфа, по нашим определениям, так же, как и по данным Т. А. Сперанской (1935), составляет около 1.5%. В то же время органическое вещество водохранилищ канала имени Москвы и большинства озер этой географической зоны содержит 4—5% общего азота (табл. 5). Величина эта довольно постоянна. По

Таблица 4.

Содержание общего азота в органическом веществе донных отложений Рыбинского водохранилища

Грунт	N (% от органического вещества)	Грунт	N (% от органического вещества)
Песок	2.8	Серый ил	2.3
Илистый песок	2.4	Переходный ил	2.1
Песчанистый серый ил	2.3	Торфянистый ил	1.9
		Торф	1.4

Таблица 5.

Содержание общего азота в органическом веществе донных отложений озер и водохранилищ

Водоем	N (% от органического вещества)	Источник
Водохранилища:		
Рыбинское	2.1	Наши данные
Учинское	4.9	Старикова, 1954
Пяловское	5.2	То же
Яхромское	5.4	"
Озера:		
Московской области (10) ¹	4.8	Кузнецов, Сперанская, Коншин, 1939
Вышневолоцкие (10)	4.7	То же
Валдайские (17)	4.1	"
Карелии (10)	3.7	"
Торфяной карьер близ оз. М. Медвежье, Московской обл.	1.9	"

¹⁾ в скобках указано количество обследованных водоемов.

данным С. И. Кузнецова с соавторами (1939), лишь в 4 из 47 обследованных озер содержание азота в органическом веществе донных отложений составляет 2—2,5%. Приведенные данные свидетельствуют о том, что органическое вещество донных отложений Рыбинского водохранилища бедно азотом.

Сравнивая результаты, полученные при изучении Рыбинского водохранилища с опубликованными данными по другим волжским водохранилищам, можно отметить следующее. В расположенном выше Ивановском водохранилище (Курдин, 1961) содержание органического вещества и азота в основных типах донных отложений примерно такое же как и в Рыбинском. Но в Ивановском водохранилище илистые отложения занимают около половины площади водоема, тогда как в Рыбинском — только 1/4 его часть. Отложения из макрофитов, почти не встречающиеся на Рыбинском водохранилище, содержат в 2—2.5 раза больше азота, чем торфянистые и переходные илы. Среднее содержание азота в органическом веществе, составляющее 3.6%, и величина C/N, равная

в среднем 16, свидетельствуют о том, что органическое вещество донных отложений Иваньковского водохранилища богаче соединениями азота.

Вторичные грунты водохранилищ средней и нижней Волги: Куйбышевского (Гусева и Максимова, 1971) и Волгоградского (Сиденко, 1971) представлены в основном песчанистыми отложениями, с низким содержанием органического вещества и азота. Величины же отношений C/N в донных отложениях этих водоемов в отдельных случаях настолько малы (Куйбышевское водохранилище — до 3.9, Волгоградское — до 0.8), что объяснить их, как нам кажется, было бы можно только высоким содержанием в донных отложениях неорганического азота, поскольку даже в белковой молекуле это отношение равно 3—3.5 (Кузнецов и др., 1939), а в водных организмах обычно близко к 5 (Сперанская, 1935; Казаков и Пронина, 1941; Виноградов, 1944; Бордовский, 1964). Вместе с тем, имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что в озерных отложениях примерно 98% общего азота находится в форме органического. На долю поглощенного аммония, как фиксированного, так и обменного приходится всего около 2% (Keeney, Konrad and Chester, 1970).

Послойный анализ колонок грунта позволил установить изменения состава донных отложений в разных частях водохранилища. Всего проанализировано 29 колонок. Характерные результаты анализа приведены в табл. 6.

Таблица 6.

Результаты послойного определения потери при прокаливании и общего азота в колонках донных отложений Рыбинского водохранилища (% сухого веса)

Место взятия проб	Глуби- на, м	Донные отложения	Мощ- ность отло- жений, см	Слой отложений, см	Потеря при прокалива- нии		Общий азот	C/N
					% сухого веса			
Волжский плес:								
1. Коприно	4.5	Песчанистый се- рый ил	6	0—1 2—6	12.4 5.5	0.33 0.15	22 21	
2. Шуморовский остров	7.5	Илистый песок	14	0—1 2—6 7—14	8.6 7.1 3.9	0.21 0.17 0.08	24 24 28	
Главный плес:								
3. Янский залив	11.0	Торфянистый ил	50	0—6 7—50	41.1 64.2	0.77 1.22	31 31	
4. Сбросной плес, Волково	12.0	Переходный ил торфянистый ил	72	0—1 3—22 23—72	39.2 42.2 54.0	0.74 0.72 1.05	32 34 30	
5. Ягорба	17.5	Серый ил	18	0—1 2—6 7—18	23.7 25.7 29.6	0.57 0.66 0.72	21 25 29	
6. Борисоглеб	16.0	Песок Илистый песок	11	0—1 2—6 7—11	2.8 3.8 7.0	0.09 0.09 0.16	18 24 25	
7. Горькая соль	16.5	Серый ил	30	0—1 28—30	20.1 20.7	0.53 0.38	22 32	
8. Горькая Соль	17.5	Серый ил	56	0—1 2—6 7—11	20.8 20.5 22.8	0.59 0.48 0.45	21 25 29	

Определения показали, что на некоторых станциях, расположенных в речных плесах, как например, в районе с. Коприно или Шуморовского острова (станции 1 и 2, Волжский плес), верхний слой донных отложений характеризуется более высоким содержанием и органического вещества и азота. Такой характер изменений в составе донных отложений, вероятно, вызван завершением процесса размыва берегов и мелководий (Зиминова, Курдин, 1968^a). В связи с этим сократилось поступление в водохранилище минеральных частиц и относительно возросла доля органических.

В большей части Главного плеса, где в формировании донных отложений большое значение имел размыв торфяных сплавин и затопленной растительности, содержание органического вещества и азота в отлагающихся илах снизилось. При этом отношение C/N в верхних слоях могло и не измениться, как на станции 3 и 4. Уменьшение же отношения C/N наблюдается там, где накопление донных отложений происходит при значительном участии, помимо торфяных частиц, взвесей аллохтонного происхождения, с относительно высоким содержанием азота (ст. 5 и 6). Уменьшение C/N в поверхностном слое ила отмечено также в западной части водохранилища (ст. 7 и 8), где изменений в содержании органического вещества по слоям не наблюдается. Это, по-видимому, обусловлено сокращением количества как песчаных, так и торфянистых частиц, и относительно усилением влияния твердого стока.

Таким образом, послыйный анализ донных отложений показал, что содержание соединений азота, так же как и органического вещества, в верхних слоях может быть как ниже, так и выше, чем в подстилающих, в зависимости от изменения доли участия различных источников взвешенных веществ в формировании донных отложений. Содержание же азота в органическом веществе в верхних слоях обычно выше, чем в подстилающих. Это позволяет предполагать, что изменения состава органического вещества в накапливающихся в последнее время отложениях, сопровождается обогащением его соединениями азота.

Для оценки накопления соединений азота в донных отложениях было произведено определение количества отложений в водохранилище. Как уже говорилось, распределение грунтов в период наших исследований было довольно близким к тому, что наблюдал в 1955—1957 гг. В. П. Курдин. Поэтому мы сочли возможным использовать для дальнейших расчетов вычисленные им площади, занимаемые разными типами донных отложений. Измерение мощности отложений проводилось нами одновременно с изучением их распределения.

Результаты измерений показали, что толщина слоя накопившихся осадков очень разнообразна. На одних станциях она была больше метра (например, в сбросном плесе у ручья Волготня — более 170 см), на других не превышала нескольких мм.

При выведении средней мощности для каждого типа донных отложений учитывалась площадь, занимаемая затопленными озерами, старицами, протоками и руслами рек и ручьев, так как этим участкам свойственны более высокие мощности илового слоя. Несмотря на это, пестрота в распределении донных отложений и разнообразие в их мощности обязывают рассматривать вычисленные средние величины, как ориентировочные. Проведенные определения и данные по объемному весу (Зиминова и Курдин, 1971) позволили рассчитать количество отложений, накопившихся в водохранилище за время его существования. В свою очередь эти определения и анализ содержания азота дали возможность рассчитать в донных отложениях общее количество азота. Результаты этих расчетов приведены в табл. 7. Мощность отложений песка в расчет

не принималась, так как песчаные отложения Рыбинского водохранилища могут относиться как к первичным, так и вторичным грунтам, количество же азотных соединений в песках ничтожно, и как показали дальнейшие исследования, они не оказывают существенного влияния на режим соединений азота в водной массе.

Из табл. 7 видно, что за 20 лет существования водохранилища в донных отложениях накопилось более 200 тыс. т соединений азота и более

Таблица 7.

Ориентировочные расчеты накопления азота и органических веществ в донных отложениях водохранилища в 1962 г.

Характер грунта	Площадь		Сред- няя мощ- ность слоя ила, см	Объем нату- рально- го грунта, млн. м ³	Объем- ный вес, г/см ³	Сухой вес от- ложе- ний, млн. т	Органическое вещество		Общий азот	
	км ²	%					% сухого веса	тыс. т	% сухого веса	тыс. т
Песок	455	10	—	—	1.53	—	1.7	—	0.046	—
Илистый песок	455	10	2.6	11.83	1.01	11.95	5.7	681.2	0.14	16.7
Песчанистый се- рый ил	182	4	4.7	8.55	0.34	2.91	15.7	456.9	0.38	11.1
Серый ил	182	4	18.3	33.31	0.29	9.66	22.5	2173.5	0.52	50.2
Переходный ил	182	4	20.7	37.67	0.19	7.16	35.3	2527.5	0.76	54.4
Торфянистый ил	591.5	13	11.7	69.21	0.14	9.69	45.6	4418.6	0.87	84.3
Незаиленная почва	2502.5	55	—	—	—	—	10.2	—	0.29	—
Всего . . .	4550	100	4.8	160.57	—	41.37	—	10257.7	—	216.7

10 млн. т органического вещества. Ряд авторов (Старикова, 1959; Курдин, 1961) наиболее приемлемым методом вычисления скорости седиментации донных отложений в водохранилищах считают определение отношения количества накопленных отложений к времени существования водоема. Частное от деления мощности накопленного ила на время его формирования принимают за среднегодовую скорость накопления. Для Рыбинского водохранилища таким способом были рассчитаны среднегодовые скорости накопления в донных отложениях органического вещества и азота, которые составили соответственно 515 и 11 тыс. т. на всю площадь водохранилища или 113 и 2.4 г/м². Однако, среднегодовые величины, рассчитанные таким способом, лишь условно могут быть названы средними, так как не отражают неравномерности процессов осадконакопления, которая обусловлена существенным значением местных источников грунтообразующего материала. Такие источники взвесей, как размываемые торфяные сплавины, берега и дно водохранилища, играют значительную роль в период интенсивного переформирования берегов и ложа водохранилища, т. е. в первые годы существования водоема.

Выполненная в 1965 г. Н. А. Зиминовой и В. П. Курдиным (1968⁶) съемка мощности донных отложений позволила нам рассчитать количество азота и органического вещества, накопившееся в донных отложениях к 1965 г., а также в какой-то мере проверить результаты расчетов, проведенных нами ранее. Сопоставление этих расчетов, произведенных на основе разных грунтовых съемок, показало, что общее количество донных отложений, а также органического вещества и азота в них оказалось довольно близким (табл. 8). Разница среднегодового накопления азота составила около 30%. Близкие результаты, полученные разными автора-

вил около 80% в общем увеличении. Осенью как общее количество выделившегося азота, так и относительное содержание азота органического, значительно снизилось (табл. 10).

Таблица 10

Выделение азота донными отложениями в районе Шуморовского острова. ¹

Время опыта		Продолжительность (сутки)	мгN/м ² в сутки					Содержание O ₂ , мг/л		Примечание
Начало	Окончание		общий азот	органический	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	начало опыта	окончание опыта	
6/VIII—60 г. 11 ч. 30 м.	11/VIII—60 г. 13 ч. 00 м.	5.1	+51.0	+41.0	+10.4	—	-0.4	5.8	1.5	Сильное цветение синезеленых
19/VIII—60 г. 12 ч. 00 м.	26/VIII—60 г. 12 ч. 00 м.	7.0	+25.6	+11.2	+16.8	-0.2	-2.2	6.3	0.9	
2/X—60 г. 11 ч. 20 м.	4/X—60 г. 6 ч. 30 м.	1.8	-1.1	-4.2	+4.2	0.0	-1.1	6.2	—	
25/X—60 г. 16 ч. 00 м.	30/X—60 г. 16 ч. 00 м.	5.0	+1.9	+1.9	0.0	0.0	0.0	7.9	—	

¹ Глубина—7 м, грунт—серый ил.

Над песками количество азота за время экспозиции обычно уменьшалось. Выделение песками больших количеств азота наблюдалось в редких случаях и только в летний период. При этом значительную часть выделившегося азота (до 75%) составлял азот органический. Наиболее вероятно, что это также связано с оседанием и разложением фитопланктона.

К осени количество выделяемого азота значительно снижается, что объясняется не только понижением температуры, в результате чего замедляется скорость процессов разложения, но и сокращением количества растительных остатков, оседающих на дно. Микроскопическое исследование взвесей Рыбинского водохранилища показало значительное уменьшение планктона и детрита в составе осенних взвесей (Зиминова, 1965). Изменяется осенью и состав соединений азота, поступающих из донных отложений в воду: практически весь азот, выделяемый илами, находится в аммонийной форме. По данным С. И. Кузнецова (1970) максимальное количество аммонификаторов в поверхностном слое ила оз. Черного наблюдалось в период осенней циркуляции.

Зимой, несмотря на низкую температуру, выделение азота илами усиливается (табл. 9). Более 90% выделяющегося азота составляет аммонийный. Большое количество азота, поступающего из грунта зимой, может быть объяснено изменением газового режима в придонном слое.

Повышенная ветровая активность района Рыбинского водохранилища и мелководность водоема способствует неустойчивости стратификации в безледный период и относительно высокому содержанию O₂ в придонных слоях (табл. 11). С наступлением ледостава и прекращением ветрового перемешивания начинается постепенная убыль кислорода. Среднее содержание O₂ в придонном горизонте (15 см от дна) в период зимних наблюдений, охватывающих в основном февраль и март 1960 и 1961 гг., составило 5.8 мг O₂/л, причем к концу марта в малопроточных глубоководных районах водохранилища содержание O₂ в отдельных случаях снижалось до 1.5 мг O₂/л, как например, в районе Горькой Соли.

Таблица 11.

**Содержание кислорода в придонных слоях Рыбинского
водохранилища в 1960—1961 гг.**

Сезон	Количество проб	мг O_2 /л
Весна (V)	10	10.4
Лето (VI—VIII)	20	6.4
Осень (IX—X)	11	7.8
Зима (I—III)	13	5.8

В связи с понижением содержания кислорода поверхностный окисленный слой ила уменьшается и при 0.5 мг O_2 /л вовсе исчезает (Mortimer, 1941). В восстановительных условиях сорбированные гидроокисью железа и органическими коллоидами соединения, в том числе и ионы аммония, поступают в воду. Разрушение в поверхностном слое ила адсорбирующего комплекса, играющего барьерную роль, способствует более свободному обмену между илом и водой.

Весной в связи с перемешиванием водной толщи и обогащением придонных слоев кислородом, выделение азота грунтами снижается и составляет в среднем 2.2 мг/м² в сутки, что примерно соответствует выделению в осенний период. Состав соединений азота, выделяемых весной, несколько отличается от осеннего. Весной более половины выделяемого азота приходится на долю органических соединений. Причиной этого может быть разложение оседающих на дно диатомовых водорослей, развитие которых часто достигает в конце мая силы цветения (Сб. Рыбинское водохранилище и его жизнь, 1972). Возможно, что увеличение содержания органического азота в изолированном объеме над грунтом происходит в результате потребления минеральных форм азота водными организмами и соответственного увеличения их биомассы. Многие сапрофитные бактерии способны использовать в качестве источника азота как аммиачные соли, так и нитраты (Егорова и др., 1952). В весенний период, наблюдающееся при благоприятном кислородном режиме значительное уменьшение нитратов за время опытов (табл. 9), по-видимому, является в основном результатом потребления. Работами М. П. Корсаковой, Дж. Майклджона, Г. С. Русаковой и В. С. Буткевича (цитировано по С. И. Кузнецову, 1970) показано, что восстановление нитратов в аэробных условиях может протекать достаточно энергично лишь при наличии большого избытка легкоусвояемого органического вещества.

Итак, сезонные наблюдения показали, что наибольшее количество азота выделяется в воду в летний и зимний периоды. Увеличение концентрации происходит в основном за счет аммонийного и органического азота. В весенний и летний периоды более половины выделившегося азота составляют органические соединения. Осенью и зимой около 90% приходится на долю солей аммония. В среднем же за год аммонийный азот составляет 64%, на долю органического приходится 36%. Увеличение органического азота происходит в основном за счет легкогидролизуемых соединений, куда могут быть отнесены амиды, многие белки и аминокислоты, мочевины, отщепляющие при кипячении с щелочным раствором $KMnO_4$ амидную группу. Количество их в среднем за год составляет около 70% от выделяемого донными отложениями общего органического азота. Содержание окисленных форм азота: нитратов и нитритов — к концу экспозиции обычно уменьшается, и в результате общее содержа-

ние азота в воде над илом увеличивается несколько меньше, чем сумма органического и аммонийного.

Наибольшее увеличение соединений азота наблюдается над илистыми отложениями, особенно торфянистыми и переходными илами (табл. 12). Выделение азота незаиленными почвами и песчанистыми от-

Таблица 12

Выделение соединений азота различными типами донных отложений

Грунт	Площадь, км²	Общий азот	Органиче- ский азот.	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
Песок и илистый песок	910	+0.20	-0.96	+1.38	+0.003	-0.23
Незаиленная почва	2502.5	+0.62	+1.12	+0.40	+0.06	-0.85
Песчанистый серый и серый ил	364	+12.93	+5.28	+8.89	+0.11	-1.35
Переходный и торфянистый ил	773.5	+18.93	+6.70	+13.73	+0.03	-1.53
Среднее для всего водохранилища	4550	+4.63	+1.98	+3.54	-0.01	-0.88

ложениями составляет в среднем лишь десятые доли мг/м² в сутки, что на 1—2 порядка ниже, чем для илистых отложений. Над песками большую часть года наблюдается уменьшение содержания связанного азота. Максимальное снижение содержания нитратов происходит над переходными и торфянистыми илами, что связано, по-видимому, как с высоким содержанием органических веществ, при избытке которых возможно восстановление нитратов и в присутствии O₂, так и с большей вероятностью возникновения анаэробных условий.

Сопоставление содержания азота в разных типах донных отложений с количеством азота, выделяемого ими в воду, показало, что с увеличением содержания азота в грунтах увеличивается и количество выделяемого азота (табл. 13).

Однако, отсутствие пропорциональной зависимости показывает, что содержание азота является основным, но не единственным фактором, определяющим количество азота, выделяемого в воду. Существенное значение имеет мощность донных отложений. Так, русловые участки Главного плеса, характеризующиеся большей мощностью донных отложений,

Таблица 13

Содержание и выделение связанного азота в зависимости от характера грунта

Характер донных отложений	Содержание общего азота, % от сухого веса	Выделение общего азота, мг/м ² в сутки
Песок и илистый песок	0.09	+0.20
Незаиленная почва	0.14	+0.62
Песчанистый серый и серый ил	0.45	+12.93
Переходный и торфянистый ил	0.82	+18.93

отличаются и наибольшим выделением соединений азота. Опыты В. И. Романенко и В. А. Романенко (1969) с колонками ила высотой 75 см показали, что даже с таких глубин происходит выделение в воду продуктов распада органического вещества, хотя и очень медленно. Как уже упоминалось, максимальные количества соединений азота выделяются донными отложениями в период массового развития фитопланктона, что связано с оседанием на дно и разложением остатков водорослей.

Об определяющем значении газового режима уже говорилось. В длительных опытах, во время которых после исчерпания всего запаса кислорода экспозиция продолжалась в анаэробных условиях, выделение общего азота над серыми и переходными илами составляло 41—58 мг/м² в сутки, над торфом — 22.8.

Эти результаты показывают, что выделение азота в анаэробных условиях значительно превышает таковое в условиях наличия кислорода. Данные этих экспериментов при выведении средних для водохранилища величин не учитывались, поскольку анаэробные условия не характерны для Рыбинского водохранилища (Рутковский и Киреева, 1959; Безлер и Трифонова, 1960).

Результаты проведенных экспериментов позволили рассчитать примерное количество соединений азота, выделяемых дном водохранилища в водную толщу. Из табл. 14 видно, что из донных отложений в водную массу водохранилища поступает примерно 21.1 т азота в сутки, что за год составляет 7.7 тыс. т. Соответственно на единицу площади отдача азота дном водохранилища равна 4.6 мг/м² в сутки или 1.7 г/м² в год, что почти совпадает с величиной отдачи донными отложениями олиготрофного озера Аегеризее, определенной Томасом (Thomas, 1955).

При сопоставлении этих расчетов с результатами определения количества азота в донных отложениях видно, что около 35% азота, оседающего ежегодно на дно водоема, снова поступает в водную толщу. За счет поступления из донных отложений количество азота в воде увеличивается на 0.3 мг/л в год или на 1 мкг/л в сутки. Приведенные величины свидетельствуют о том, что значение дна в пополнении водной толщи Рыбинского водохранилища соединениями азота сравнительно невелико.

Однако следует учитывать, что в Рыбинском водохранилище сокращение площади дна при понижении уровня происходит за счет песчанистых отложений и незаиленных почв. По мере сработки уровня относи-

Таблица 14

Выделение общего азота дном Рыбинского водохранилища

Грунт	Площадь		Выделение общего азота			
	км ²	%	мг/м ² в сутки	г/м ² в год	всей площадью дна, т	
					в сутки	в год
Песок и илистый песок	910	20	+0.20	+0.07	+0.18	+65.7
Затопленная почва	2502.5	55	+0.62	+0.23	+1.55	+565.8
Песчанистый серый и серый ил	364	8	+12.93	+4.72	+4.71	+1719.1
Переходный и торфянистый ил	773.5	17	+18.93	+6.91	+14.64	+5343.6
Среднее для всего водохранилища	4550	100	+4.63	+1.69	+21.08	+7694.2

тельная роль илистых отложений, выделяющих наибольшее количество соединений азота, возрастает и достигает максимума в конце зимы. В этот период, когда объем водохранилища уменьшается почти на 60%, поступление соединений азота из донных отложений в воду составляет 10.0 г/м² или 2.5 мкг/л в сутки.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексин О. А. Химический анализ вод суши. 1954, Л., Гидрометеониздат.
- Аринюшкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. 1961, 491 с., Изд. МГУ, М.
- Безлер Ф. И. и Трифонова Н. А. Материалы по распределению кислорода в Рыбинском водохранилище в зимний период. — Бюлл. Инст. биол. внутр. вод АН СССР. 1960, 8—9, с. 72—78.
- Бордовский О. К. Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. 1964, 128 с. Изд. «Недрз», М.
- Бруевич С. В., Певзник Р. М., Понизовская В. Л. и Сибирякова М. А. О влиянии донных отложений на химизм пресных водоемов. — Гидрохим. матер., 1939, т. 11, с. 131—167.
- Виноградов А. П. Химический состав организмов моря., ч. 3. — Тр. биогеохим. лаборатории, 1944, т. 6, 273 с., Изд. АН СССР, М—Л.
- Гусева Н. Н., Максимова М. П. Органическое вещество в донных отложениях Куйбышевского водохранилища. — Материалы Первой конференции по изучению водоемов бассейна Волги, 1971, с. 60—67, Куйбышевское книжное издательство.
- Драчев С. М., Разумов А. С., Скопинцев Б. А. и Кабанов Н. М. Приемы санитарного изучения водоемов. 1960, 355 с., Медгиз, М.
- Егорова А. А., Дерюгина З. П. и Кузнецов С. И. Характеристика сапрофитной микрофлоры воды озер различной степени трофии — Тр. Инст. микробиол. АН СССР, 1952, вып. 2, с. 139—149.
- Зиминова Н. А. Состав взвесей Рыбинского водохранилища. — Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1965, вып. 7 (10), с. 100—111.
- Зиминова Н. А. и Курдин В. П. Формирование рельефа и грунтов мелководий Рыбинского водохранилища. — Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1968 а, вып. 16 (19), с. 56—71.
- Зиминова Н. А. и Курдин В. П. Накопление донных отложений в Рыбинском водохранилище. — Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1968^б, вып. 18 (21), с. 142—151.
- Зиминова Н. А. и Курдин В. П. Объемный вес донных отложений Рыбинского водохранилища. — Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1971, вып. 20 (23), с. 137—142.
- Зиминова Н. А. и Курдин В. П. Баланс взвешенных веществ в Рыбинском водохранилище. — Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1972, вып. 23 (26), с. 199—210.
- Ивлев В. С. Материалы по изучению баланса вещества в озере. Баланс железа. — Тр. лимнол. станции в Косине, 1937, вып. 21, с. 21—53.
- Иоффе Ц. И. Формирование донной фауны Рыбинского водохранилища. — Тр. проблемных и тематических совещаний ЗИН, 1954, вып. 2, с. 32—40. Изд. АН СССР, М—Л.
- Казаков Е. И. и Пронина М. В. Химический состав планктона и бентоса. — Тр. лабор. генезиса сапропеля, 1941, вып. 2, с. 49—52.
- Кленова М. В. Геология моря. 1948, 495 с., Учпедгиз, М.
- Кудрявцев Д. Д. Физико-химические свойства донных (иловых) отложений Волжского отрога Рыбинского водохранилища. — Тр. биол. ст. Борок, 1950, вып. 1, с. 97—104.
- Кузнецов С. И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. 1970, 440 с., Изд. «Наука», Л.
- Кузнецов С. И., Сперанская Т. А. и Коншин В. Д. Состав органического вещества иловых отложений различных озер. — Тр. Лимнол. станции в Косине, 1939, вып. 22, с. 75—104.
- Курдин В. П. Классификация и распределение грунтов Рыбинского водохранилища. — Тр. Инст. биол. водохр. АН СССР, 1959, вып. 1 (4), с. 25—37.
- Курдин В. П. О классификации и происхождении грунтов водохранилищ. — Бюлл. Инст. биол. водохр., 1960, № 8—9, с. 57—61.
- Курдин В. П. Грунты Иваньковского водохранилища. — Тр. Инст. биол. водохр. АН СССР, 1961, вып. 4 (7), с. 328—346.
- Курдин В. П., Зиминова Н. А. Пути формирования грунтового комплекса

Рыбинского водохранилища. — Комплексные исследования водохранилищ. 1971, с. 104—111, Изд. МГУ, М.

Лебединцев А. А. Попытка определить запас рыбы в озере по его кислородному балансу. — Изд. Никольского Рыбоводного завода. 1908. № 11, с. 81—111, С. Петербург.

Митягина О. В. Взвешенные вещества в водохранилищах. Автореферат. диссертации. 1955, 13 с.

Мордухай-Болтовской Ф. Д. Распределение бентоса в Рыбинском водохранилище. — Тр. биол. ст. «Борок», 1955, вып. 2, с. 32—88.

Мосевич Н. А. К изучению круговорота фосфора в водоемах. — Тр. проблемных и тематических совещаний ЗИН, 1954, вып. 2, с. 150—160, Изд. АН СССР, М—Л.

Овчинников И. Ф. Краткий очерк Рыбинского водохранилища. — Тр. биол. станции «Борок», 1950, с. 105—138.

Пирогова М. В. О химическом обмене между дном и водным слоем Черного моря. Гидрохим. матер., 1953, т. 21, с. 10—18.

Романенко В. И. и Романенко В. А. Деструкция органического вещества в иловых отложениях Рыбинского водохранилища. — Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1969, вып. 19. (22), с. 24—31.

Россолимо Л. Л. Современное состояние вопроса об обмене растворенными веществами между водой и грунтом озер и прудов. — Тр. Московского технического инст. рыбной промышленности и хозяйства им. А. И. Микояна, 1958, вып. 9, с. 3—47, Пищепромиздат, М.

Рутковский В. И. и Киреева А. С. Основные черты кислородного режима Рыбинского водохранилища. — Тр. 6 совещания по проблемам биологии внутренних вод, 1959, с. 301—310, Изд. АН СССР, М—Л.

Рыбинское водохранилище и его жизнь. 1972, 364 с., Изд. «Наука», Л.

Селюк Е. М. Исследования, расчеты и прогнозы ветрового волнения на водохранилищах. 1961, 220 с., Гидрометеиздат, Л.

Семенович Н. И. Исследования химического обмена между дном и водной массой озера. — Тр. лаборат. озерадения АН СССР, 1960, т. 11, с. 3—47.

Сиденко В. И. Гидрохимический режим Волгоградского водохранилища. — Тр. Саратовского отд. ГОСНИОРХ, 1971, т. 10, с. 3—22.

Сорокин Ю. И. Микрофлора и химический состав грунтов Рыбинского водохранилища. — Тр. биол. ст. «Борок», 1958, вып. 3, с. 89—111.

Сперанская Т. А. Данные по изучению органического вещества иловых озерных отложений. — Тр. Лимнол. станции в Косине, 1935, вып. 20, с. 67—78.

Стаймакова Г. А. О поглощении кислорода донными отложениями Залучья. — Тр. Лаборатории генезиса сапропеля, 1941, вып. 2, с. 35—43.

Старикова Н. Д. Донные отложения некоторых водохранилищ канала им. Москвы. Автореферат диссертации. 1954.

Старикова Н. Д. Донные отложения Учинского, Пяловского и Яхромского водохранилищ канала им. Москвы. — Тр. Всесоюз. гидробиол. общества, 1959, т. 9, с. 38—52.

Тачалов С. Н. Динамика изменения площадей зтопленной древесной растительности и торфяных сплавин на Рыбинском водохранилище. — Сб. работ Рыбинской гидрометеорологической обсерватории, 1965, вып. 2, с. 115—122.

Трифорова Н. А. Определение величины выделения общего и минерального азота грунтами Рыбинского водохранилища. — Бюлл. Инст. биол. водохр. АН СССР, 1961, № 11, с. 49—52.

Трифорова Н. А. О накоплении соединений азота в донных отложениях Рыбинского водохранилища. В кн. Круговорот вещества и энергии в озерных водоемах. М., «Наука», 1967, с. 118—123.

Фатчихина О. Е. Поглотительная способность иловых озерных отложений. — Тр. Лимнологической станции в Косине, 1939, вып. 22, с. 5—34.

Федосов М. В. Биохимическое потребление кислорода грунтами Северного Каспия и их регенеративная способность. — Тр. Гос. океанограф. инст., 1948, вып. 10 (22), с. 136—146.

Keeney D. R., Konrad J. G. and Chester G. Nitrogen distribution in some wisconsin lake sediments.—Journ. Water Poll. Control. Fed, 1970, v. 42, N 3, p. 411—417.

Lind E. M. Experiments with pound mud.—Journ of Ecology, 1940, v. 28, p. 484—490.

Mc Kee G. D., Parrish L. P., Hirht C. R., Mackenthum K. M. and Keup L. E. Sedimentwater nutrient relationships, Part I.—Water and Sewade works, 1970, v. 117, N 6, p. 203—206.

Misra R. D. Edaphic factors in the distribution of aquatic plants in the english lakes.—Journ of Ecology, 1938, v. 26, p. 411—451.

Mortimer C. H. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes.—Journ. Ekology, 1941, v. 29, p. 280—329.

Ohle W. Chemische und physikalische Untersuchungen Norddeutscher Seen.—Arch. i. Hydrobiol, 1934, bd. 24, H. 3, s. 386—464.

Ohle W. Iohnenaustausch der Gewässersedimente.—Mem. Ist. Ital. Idrobiol. 1955, Suppl., p. 221—245.

Ohle W. Die Stoffwechseldynamik der Seen in Abhängigkeit von der Gasausscheidung ihres Schlammes.—Vom Wasser, 1958, Bd. 25, s. 127—149.

Thomas E. A. Stoffhaushalt und Sedimentation im oligotropen Aegerisee und im eutrophen Pfaffiker—und Greifensee.—Mem. Ist. Ital. Idrobiol, 1955, Suppl., v. 8, p. 357—465.

**КРЕМНИЙ В ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ЧАСТИ
ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И СЕСТОНЕ
ВОДОХРАНИЛИЩ ВЕРХНЕЙ ВОЛГИ**

Для оценки содержания кремния в тонкодисперсной части донных отложений, во взвеси, флотируемой при образовании пены, и общем сестоне в период массового развития фитопланктона были собраны пробы на водохранилищах и реках бассейна Верхней Волги. Пробы отбирали с экспедиционного судна или с лодки. На водохранилищах в местах отбора проб глубина составляла 8—10 м, на реках — 3—4 м.

Пробы ила отбирали несколько измененным илососом Перфильева. Для получения тонкодисперсной части донных отложений пробы отстаивали в течение 500 секунд, затем сифонировали верхний 10-сантиметровый слой. При этом увлекались частицы менее 15 микрон в диаметре. Отсифонированную суспензию выпаривали и высушивали на водяной бане. Объем жидкости колебался от 200 до 700 мл. После выпаривания осадок переносили в платиновые тигли, высушивали до постоянного веса при 105°, затем прокаливали в муфеле при 550° также до постоянного веса. Далее точную навеску около 1 г сплавляли с K_2CO_3 и обрабатывали соляной кислотой. Кремний определяли обычным весовым методом (Гедройц, 1955). Анализы выполнены В. М. Михайловой. Примененный способ отбора проб и последующее отстаивание позволило отделить активную часть отложений от инертного кварцевого песка и частиц мелкозема, соединенных в агрегаты. Наиболее крупные из определяемых нами частиц диаметром в 15 микрон при удельном весе 2.6 пройдут путь в 5 м, приблизительно отвечающий средней глубине верхне-волжских водохранилищ, за 7.6 часа.

Для определения кремния во флотируемом сестоне собирали образцы пены, естественно образующейся у берегов водохранилищ или при перепаде воды через плотины и в шлюзах, давали пене разрушиться и жидкость фильтровали через планктонную сетку с размером ячеек в 10 мкм. Далее жидкость выпаривали и подвергали анализу, как описано. Данные выражали в процентах на сухое вещество, высушенное при 105°, и на прокаленный остаток. При данном способе анализа и расчета содержание кремния получалось несколько завышенным за счет кремния, содержащегося в воде и пене в растворенном виде. Так как содержание растворенного кремния не превышало 1—2 мг в литре воды и 2—4 мг в литре пены, то поправка была в пределах точности анализа. С другой стороны, вес сухого и прокаленного остатка также был несколько завышен за счет растворенных в воде органических и минеральных соединений. Вследствие того, что на 1 г ила приходилось не более 50 мл воды с содержанием растворенных веществ не более 300 мг в литре, поправка не превышала

15 мг на 1 г ила, т. е. максимально не превышала 1.5%, причем в сторону, противоположную первой из приведенных ошибок. Методика сбора и обработка проб общего сестона в период массового развития фитопланктона описана ниже.

Объем Рыбинского водохранилища примерно соответствует среднегодовому стоку с площади водосбора. За все годы со времени закрытия плотины производилось только два сброса воды через водосбросные сооружения. Следовательно, в водохранилище имеются благоприятные условия для осаждения взвесей, приносимых внешними водами и летне-осенними паводками. Поэтому можно ожидать, что взвешенные вещества — продукты эрозии почв площади водосбора Верхней Волги — должны накапливаться в Рыбинском водохранилище. Во время половодья, когда происходит четырех-пятикратный обмен воды в вышерасположенных Иваньковском и Угличском водохранилищах, взвеси, осевшие в них, частично переносятся в Рыбинское.

Обстоятельное изучение грунтов Рыбинского водохранилища (Курдин, 1961) показало, что в первое десятилетие основным источником образования донных отложений служат местные почвы и подстилающие их породы. Большое влияние на состав и свойства донных отложений оказал размыв затопленных торфяников. Разнообразие факторов обусловило формирование нескольких типов донных отложений (Курдин, 1959). Наблюдения в последующее десятилетие показали значительные изменения характера донных отложений. Увеличилась площадь, занятая серым илом, которым преимущественно покрыто дно вышележащих Угличского и Иваньковского водохранилищ. Подобные образования были найдены на дне водохранилищ канала им. Москвы, Истринского, Можайского и других.

Содержание кремния (Si) как в сухом, так и прокаленном остатке илов Рыбинского водохранилища оказалось величиной довольно устойчивой (табл. 1). Среднее содержание его в пробах, взятых на Волжском,

Таблица 1

Содержание кремния в тонкодисперсной части донных отложений Рыбинского водохранилища

Дата выемки проб	Станция	Потеря при прокаливании, в % на сухое вещество	Si в %	
			на сухое вещество	на прокаленное вещество
22 VIII 1964	Устье р. Корожечны	10.4	26.5	29.5
11 VII 1965	Коприно	14.6	25.8	30.2
6 VI. 1966	Шуморовские острова	13.9	24.6	28.5
25 VI. 1966	То же	20.0	23.7	29.6
29 V 1966	Ольхово	19.4	23.3	28.9
29 IX. 1967	Выше г. Череповца	9.6	28.0	30.9
28 V 1966	Ниже г. Череповца	13.1	23.6	27.2
29 IX. 1967	У горколлектора	10.7	25.5	28.5
	Среднее		25.1	29.2

В местах впадения промстоков

30 IX. 1967	Устье р. Серовки	8.5	19.5	21.3
1. X. 1967	Устье р. Кошты	11.2	20.7	23.3
1. X. 1967	Р. Кошта выше устья	8.8	30.5	33.5
29. IX. 1967	Ниже р. Кошты	11.5	28.3	31.6

Шекснинском и Центральном плесах, составляло в сухом остатке 25.1%, в прокаленном — 29.2% с максимальными отклонениями $\pm 2.2\%$. Значительные отклонения от указанной величины отмечены вблизи мест выпуска промышленных сточных вод металлургического завода, в устьях сильно загрязненных рек Кошты и Серовки.

В таблице 2 приведены данные по содержанию кремния в придонной взвеси других волжских водохранилищ.

Таблица 2.

Содержание кремния в тонкодисперсной части донных отложений волжских водохранилищ

Дата выемки проб	Станция	Потеря при прокаливании в % на сухое вещество	Si в %	
			на сухое вещество	на прокален- ный остаток
<i>Иваньковское водохранилище</i>				
29. VIII. 1964	Конаково	18.1	23.4	28.5
7. VII. 1965	5 км выше плотины	16.5	22.1	26.5
	Среднее	17.3	22.8	27.5
<i>Угличское водохранилище</i>				
12. VI. 1965	Кимры	17.8	20.9	25.4
7. VII. 1965	Калязин	13.9	26.8	30.0
23. VIII. 1964	5 км выше плотины	12.3	25.7	29.3
	Среднее	14.7	24.5	28.2
<i>Горьковское водохранилище</i>				
14. VIII. 1965	Ниже Кинешмы	17.8	23.5	28.8
22. VI. 1966	Юрьевец	12.1	26.0	29.5
21. VI. 1966	Пучеж	15.2	26.4	31.1
14. VIII. 1965	5 км выше плотины	20.7	22.8	28.8
21. VI. 1966	То же	14.6	23.8	27.9
	Среднее	16.1	24.5	29.2
<i>Куйбышевское водохранилище</i>				
13. VI. 1966	Ниже Ульяновска	10.6	27.9	31.2
13. VI. 1966	Черемшанский залив	8.3	32.3	35.4
16. VI. 1966	Березовка	10.6	29.3	32.8
	Среднее	9.8	29.8	33.1

Сопоставляя полученные результаты по водохранилищам, можно отметить тенденцию повышения содержания кремния в сухом и прокаленном остатке вниз по Волге. В сухом остатке содержалось в Иваньковском — 22.8, Угличском — 24.5, Рыбинском — 25.1, Горьковском — 24.5, Куйбышевском — 29.8%. Указанная тенденция, возможно, отражает накопление органического вещества и полуторных окислов по мере старения водохранилища, хотя из-за недостаточного числа проб она не является статистически достоверной. Среднее содержание кремния по всем водохранилищам — 25.5% на сухой, 29.4% на прокаленный остаток. Во взвеси, собранной на Клязьминском водохранилище в сосуде, поставленном на расстоянии 20 см от дна, содержание кремния составило 30.4% на прокаленный остаток (Драчев, 1971). В собранной взвеси было 1.7%

песка. Уменьшив содержание кремния во взвеси на количество его в песке получаем величину (29.1%), близкую к среднему содержанию кремния в прокаленном остатке илистых частиц донных отложений водохранилищ (29,4%).

Постоянство содержания кремния в тонкодисперсной фракции донных отложений Рыбинского водохранилища, близкое к величинам, найденным в илах других волжских водохранилищ, может быть объяснено общностью происхождения. Генетически донные отложения связаны с перемытыми почвами мелководий, подпочвенными породами обрушающихся берегов и продуктами эрозии дерновоподзолистых почв площади водосбора. Второй составляющей являются биотические процессы, в частности развитие диатомовых водорослей. Некоторые расчеты и соображения по этому поводу будут даны ниже.

Значительные колебания в содержании кремния обнаружены в тонкодисперсной части донных отложений р. Москвы на загрязненном зарегулированном участке (табл. 3). В связи с интенсивным развитием биопроцессов в реке, надо полагать, влияние последних на содержание кремния может быть более значительным, чем в водохранилищах.

Таблица 3

Содержание кремния в тонкодисперсной фракции донных отложений рек

Дата выемки проб	Стация	Потери при прокалива- нии в % на сухое ве- щество	Si в %	
			на сухое вещество	на прока- ленный остаток
	р. Москва			
18. X. 64	Андреевское	20.3	18,0	22.5
9. X. 64	Софьино	17.2	25.3	30.5
18. X. 64	То же	18.5	25.4	31.1
9. X. 64	Фаустово	16.6	24.0	28.7
10. X. 64	Северский шлюз	9.6	31.8	35.1
	Среднее		24.9	29.9
	р. Ока			
10. X. 64	Белоомут	18.0	25.4	31.2

В расчете на сухое вещество содержание кремния колебалось от 18.0 до 31.8, на прокаленный остаток — от 22.5 до 35.1%. На р. Москве минимальное содержание кремния было найдено у Андреевского — в пункте ближайшем к впадению городских сточных вод, максимальное — у Северского шлюза, наиболее удаленного от пункта сброса сточных вод. У Северского шлюза в вегетационный период процессы самоочищения сильно загрязненной реки заканчиваются (Драчев, 1968). Количество кремния в тонкодисперсной фракции ила р. Оки, ниже впадения р. Москвы, было довольно близким к найденному на водохранилищах.

Таким образом, на участке, сильно загрязненном бытовыми стоками, колебания в содержании кремния в сухом и прокаленном остатке отмечены примерно в тех же пределах, что и на водохранилище, подверженном влиянию промышленных сточных вод (табл. 1).

СОДЕРЖАНИЕ КРЕМНИЯ ВО ФЛОТИРУЕМОЙ ВЗВЕСИ

В летнее время в трофогенном слое водохранилищ содержится большое количество взвеси с преобладанием органического вещества. Часть взвеси флотируется при образовании пены в естественных условиях или на гидротехнических сооружениях у плотин и шлюзов. Расчеты по формуле, приведенной в опубликованной ранее работе (Драчев, Былинкина, 1970), показали, что на р. Москве при образовании пены увлекается около 3.7% содержащихся в речной воде взвесей.

В жидкости, образовавшейся после разрушения пены, содержание взвешенных веществ, установленное по разности весов сухого остатка нефiltroванной и профильтрованной через мембранный фильтр пенной жидкости, составляет 66—91% сухого остатка. Содержание растворенного кремния в фильтрате колебалось в пределах от 2 до 6 мг/л. Почти весь кремний, обнаруживаемый в сухом остатке, приходится на долю взвешенных веществ.

Результаты определения кремния в сухих и прокаленных остатках флотируемой взвеси, которая может быть обозначена как флотируемый сестон, приведены в таблицах 4, 5, 6.

Таблица 4

Содержание кремния во флотируемом сестоне водохранилищ

Дата выемки проб	Водохранилище, станция	Потеря при прока- ливании в % на су- хое веще- ство	Si в %	
			на сухое вещество	на прока- ленный остаток
27/VIII.64	Иваньковское—у силикатного завода	12.7	15.6	17.9
18/VII. 68	Иваньковское—у плотины	58.6	5.9	14.1
23/VIII. 64	Угличское — вблизи устья р. Медведицы	47.4	9.0	17.0
25/X. 66	То же	67.5	4.9	15.1
24/IX. 66	Угличское—у устья р. Ка- шинки	55.3	9.5	21.2
7/VII, 66	Рыбинское—у устья р. Ильдь	50.8	9.4	19.1
9/IX. 66	Рыбинское—у Дарвинского заповедника	58.0	9.3	22.0
28/V.66	Рыбинское—Череп о в е ц к а я ГЭС, нижний бьеф	52.6	10.8	22.7
12/X. 66	Истринское—у плотины	68.4	9.8	31.2
12/X. 66	Истринское—у с. Рождествен- ское	77.8	4.0	18.2
16/X. 66	Можайское—у плотины	66.9	6.6	19.8
	Среднее	56.0	8.6	19.8

При значительных колебаниях в отдельных пробах, среднее содержание кремния в сестоне, собранном на водохранилищах, на сухой остаток составило 8.6%, на прокаленный — 19.8%. Иное содержание кремния найдено на загрязненном участке р. Москвы; на сухой остаток — 3.0%, на прокаленный — 10.7%.

Вследствие высокого содержания органического вещества количество кремния в сухом остатке не превышало 8.3%. Малое содержание отмече-

Таблица 5

Содержание кремния во флотуруемом сестоне р. Москвы

Дата выемки проб	Станция	Потеря при прокаливании в % на сухое вещество	Si в %	
			на сухое вещество	на прокален- ный остаток
9/X.1964	Софьино	73.8	1.4	5.5
18/X.1964	То же	79.4	0.9	4.4
2/VII.1965	То же	72.8	4.4	16.2
17.VI.1965	То же	72.8	4.4	16.2
2/X.1966	То же	76.6	1.5	10.1
7/X.1966	То же	83.6	1.5	9.3
9/X.1964	Фаустово	75.4	0.9	3.8
18/VI.1965	То же	75.7	3.1	12.9
2/X.1966	То же	76.6	2.8	12.0
6/X.1966	То же	82.2	1.6	9.6
10/X.1964	Северский	53.0	4.7	10.0
14/X.1964	То же	57.9	2.9	6.9
1/VII.1965	То же	68.5	3.6	11.4
3/X.1966	То же	76.1	3.0	12.6
6/X.1966	То же	58.3	8.3	19.8
	Среднее	65.5	3.0	10.7

Таблица 6

Содержание кремния во флотуруемом сестоне р. Оки

Дата выемки проб	Станция	Потеря при прокаливании в % на сухое вещество	Si в %	
			на сухое вещество	на прокален- ный остаток
10. X. 64	Белоомут	68.1	2.5	7.9
28. VI. 65	То же	58.8	9.3	22.5
3. X. 66	То же	70.4	4.3	14.4
3. X. 66 (повторно)	То же	70.4	3.1	14.0
5. X. 66	То же	72.0	2.9	10.0
11. X. 64	У Кузьминской плотины	56.6	5.9	13.5
3. X. 64	То же	64.0	3.7	10.3
23/29. VI. 65	То же	64.2	4.6	12.8
5. X. 66	То же	68.2	5.2	16.1
4. X. 66	То же	62.4	6.1	16.1
	Среднее	65.5	4.8	13.8

но не только в сухом, но и в прокаленном остатке. Существенных отличий в содержании кремния в летних и осенних пробах не наблюдалось.

В сухом и прокаленном остатке проб, собранных ниже плотин на р. Оке, среднее содержание кремния было выше, чем в москворецких пробах и значительно ниже, чем на водохранилищах.

На исследованных участках рек отношение между содержанием кремния в прокаленных остатках придонной взвеси и флотируемого сестона снижается по мере удаления от места выпуска сточных вод. В среднем из всех проб это отношение составило на р. Москве 2.8, на р. Оке — 2.3, на водохранилищах — 1.5.

СОДЕРЖАНИЕ КРЕМНИЯ В ОБЩЕМ СЕСТОНЕ В ПЕРИОД МАССОВОГО РАЗВИТИЯ ФИТОПЛАНКТОНА

Пробы сестона были собраны в 1966—1971 гг. Н. А. Кудрявцевой, в основном на Рыбинском и Ивановском водохранилищах. Сборы производили при помощи планктонной сетки с отверстиями около 10 мкм. Собранную растительную массу доводили до воздушносухого состояния, затем высушивали в термостате при 100° для определения сухого веса. Сожжение производили в платиновом тигле в муфельной печи при 450—500° до постоянного веса. Точную навеску золы около 100—200 мг обрабатывали в стакане 25% соляной кислотой и кипятили на плитке в течение часа. Затем содержимое стакана переносили на плотный бумажный фильтр и отмывали дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлор. Фильтр с осадком подсушивали и прокаливали. Содержание кремнекислоты определяли путем взвешивания. Содержание кремния рассчитывали на сухой вес и прокаленный остаток. Сборы общего сестона производили в период массового развития фитопланктона, главным образом, диатомовых водорослей. По определениям Г. В. Кузьмина, на Рыбинском водохранилище преобладающим видом была *Melosira italica*, на Ивановском — *Melosira granulata*. Только в одной пробе, отобранной в октябре 1971 г. на Рыбинском водохранилище у Коприна, преобладала *M. islandica*. В каждой из собранных проб господствующая форма составляла 75—80%, остальные 20—25% были представлены другими видами диатомовых. В период массового развития синезеленых основной формой была *Aphanizomenon flos-aquae*. Данные анализа проб, отобранных в период цветения диатомовых, приведены в табл. 7.

В подавляющем большинстве проб зольность была около 50%. Из проб, собранных на Рыбинском водохранилище у Коприна, только одна дала более низкую зольность — 37.6%. В этой пробе, как указывалось выше, преобладающей формой была *Melosira islandica*. Из других проб с пониженной зольностью три были взяты в непосредственной близости от плотины на р. Шексне и одна на р. Шоше. Пробы, взятые у Шекснинской плотины и в Шошинском заливе, возможно, отражают влияние местных условий.

Содержание кремния в сухом остатке для большинства проб находилось в пределах 18.4—22.1%, лишь три пробы, взятые у Шекснинской плотины и связанные по происхождению с Шекснинским водохранилищем, имели пониженное содержание кремния 12.6—13.0%.

Пробы, собранные на Ивановском водохранилище, где преобладающей формой была *Melosira granulata*, отличались более низким содержанием кремния в сухом остатке 15.8—18.7%. Для решения вопроса о том, связано ли это с видовыми различиями или другими причинами, необходимо дальнейшее накопление материалов.

Содержание кремния в прокаленных остатках варьировало менее, чем

Содержание кремния в сестоне в период массового развития диатомовых

Дата	Станция	Зольность в %	Si в %		SiO ₂ в % на прокален- ный остаток
			на сухое вещество	на прокален- ный остаток	
Рыбинское водохранилище					
V. 1967	Коприно	51.6	20.6	40,0	85.6
X. 1970	То же	48.7	18.4	38.0	81.3
X. 1970	То же	54.8	21.4	39.1	83.7
V. 1971	То же	37.6	19.4	37.6	80.6
V. 1971	У Шекснинской плотины, нижний бьеф	33.9	12.6	37.0	79.3
V. 1971	То же	33.8	12.6	37.1	79.4
V. 1971	То же	35.1	13.0	37.0	79.4
V. 1967	Луковец	49.8	18.9	37.9	81.1
V. 1971	Вахново	51.2	21.4	41.9	89.7
V. 1971	То же	50.0	20.5	41.1	87.9
V. 1971	То же	49.9	20.2	40.4	86.6
V. 1971	Молога	53.0	22.1	41.3	88.5
	Среднее	45.8	18.4	39.0	83.6
Иваньковское водохранилище					
VII 1968	Шошинский плес	37.5	18.7	37.5	80.3
V. 1968	Корчева	50.4	17.7	35.3	75.6
V. 1968	То же	49.5	15.8	35.0	74.9
V. 1968	5 км выше плотины	50.1	17.9	35.8	76.6
	Среднее	49.4	17.5	35.9	76.9

в сухих остатках. Отклонение от средней величины 39.0% не превышало 2.5%. Более низкие величины отмечены в пробах с относительно малой зольностью и пониженным содержанием кремния в сухом остатке.

В прокаленном остатке трех проб, собранных на Иваньковском водохранилище, содержание кремния было невысоким и практически одинаковым, лишь в золе Шошинской пробы кремния было больше. На Иваньковском водохранилище в сухом и прокаленном остатке проб кремния несколько меньше, чем в пробах, собранных на Рыбинском водохранилище. Среднее содержание кремнекислоты в прокаленных остатках проб, собранных на Рыбинском водохранилище, составило 83.6%, на Иваньковском — 76.9%. Столь высокий % содержания кремния в прокаленном остатке наряду с высокой зольностью указывают на второстепенную роль терригенной взвеси в анализируемых пробах.

Пробы, собранные в период массового развития синезеленых с господствующей формой *Arhanizomenon flos-aquae*, сильно варьировали по содержанию золы и кремния в сухом и прокаленном остатке (табл. 8).

Причиной столь значительных колебаний в первую очередь служит присутствие некоторого количества диатомовых. Однако высокое содержание органического вещества при малом содержании кремния подтверждает преобладание синезеленых в анализируемом сестоне. В пробе, собранной у ст. Молога и давшей необычно высокий процент кремния, на

Таблица 8

**Содержание кремния в сестоне в период массового развития
синезеленых**

Дата	Место отбора проб станция	Зольность в %	Si в %		SiO ₂ в % на прока- ленный остаток
			на су- хое ве- щество	на про- кален- ный остаток	
Рыбинское водохранилище					
VII. 1968	Коприно	15.1	0.5	3.2	6.8
VII. 1966	Шуморовские острова	15.0	0.3	2.3	4.9
VII. 1969	То же	9.8	9.6	11.6	24.9
VI. 1967	Молога	15.1	4.4	29.5	63.2
X. 1966	Можайское водохранили- ще у плотины	6.8	6.5	9.6	20.5
	Среднее	12.4	4.3	11.0	24.1

долю синезеленых приходилось 60%, остальное относилось к диатомовым.

При начальном заполнении водохранилищ дном служили затоплен-
ные почвы речной поймы. Содержание кремния в них значительно варь-
ировало в зависимости от механического состава и типа почвы. В затоп-
ленных почвах содержание кремния на прокаленный остаток составило
37.1% (Драчев, 1971). Среднее содержание кремния в донных отложени-
ях, придонной взвеси, флотируемой взвеси и общем сестоне приведено в
таблице 9. Сведения о содержании кремния в донных отложениях отно-
сятся к Ивановковскому водохранилищу (Драчев и Кудрявцева, наст. сб.).

Таблица 9

**Среднее содержание кремния в донных отложениях, придонной
взвеси, флотируемой взвеси и в сестоне водохранилищ (в %)**

	Донные отложения	Придонная взвесь	Флотируе- мая взвесь	Сестон	
				преобла- дают диа- томовые	преобла- дают сине- зеленые
Потеря при про- каливании	40.8	13.0	56.0	54.2	87.6
Si на сухое вещество	29.4	25.5	8.6	18.4	4.3
Si на прокаленный остаток	33.1	29.4	19.8	39.0	11.0
Число проб	7	21	11	16	5

Формирование донных отложений волжских водохранилищ, основой
которых являются затопленные почвы, связано с размывом берегов и по-
ступлением взвеси, приносимой в основном в половодье. Как видно из
таблицы 9, прокаленный остаток сестона в период сильного развития ди-
атомовых и синезеленых представляет крайние отклонения в ряду иссле-
дованных нами объектов. Влияние диатомовых на минеральный состав
донных отложений проявляется в повышении содержания кремния в про-
каленном остатке. Накопление на дне минеральной части синезеленых
водорослей будет сказываться в понижении содержания кремния в илах.

Содержание кремния в прокаленном остатке придонной взвеси значительно ниже содержания последнего в донных отложениях в целом. Флотируемый сестон еще более беден кремнием, так как диатомовые водоросли увлекаются в пену незначительно.

Среднегодовая (за 8 лет) продукция фотосинтеза фитопланктона в Рыбинском водохранилище, определенная радиоуглеродным методом, составила 132 г глюкозы под 1 м² (Рыбинское водохранилище, 1972). В 1958 г. количество органического вещества, синтезированного диатомовыми, составило 57%, синезелеными — 34% и прочими водорослями — 9% от общей продукции (Пырина, 1966). При указанном соотношении продуцентов среднегодовая (за 8 лет) продукция фотосинтеза диатомовых будет соответствовать 75.2, синезеленых — 44.9 и других водорослей — 11.9 г органического вещества/м². Так как при учете первичной продукции расчет идет на сухое вещество, составляющее в диатомовых около 50% общей массы, то количество минеральных веществ, вовлекаемых диатомовыми в биотический круговорот, должно составить примерно такую же величину. В сестоне в период массового развития диатомовых содержание кремния в прокаленном остатке было равно 39% (табл. 9). Отсюда, количество кремния, вовлекаемого диатомовыми в биотический круговорот, составляло 29.3 г/м². Синезеленые водоросли при содержании в них 10% золы, в составе которой было 11% кремния, соответственно усвоили 0.54 г кремния/м². Количество кремния, усвоенное остальными продуцентами органического вещества, надо полагать, не превышало 0.13 г/м². Таким образом, в Рыбинском водохранилище общее количество кремния, вовлекаемого в биотический круговорот фитопланктоном, выражается величиной порядка 30 г/м² в год.

Для сравнения полученных величин с количеством кремния во взвесах, приносимых речным стоком и поступающих на дно при размыве берегов и мелководий, используем средние данные за 25 лет (1941—1965 гг.) существования Рыбинского водохранилища (Зиминова, Курдин, 1972). При пересчете на 1 м² общее количество взвешенных веществ, поступающих в водоем в течение года, составит 886 г., из которых 167 г приходится на долю речного стока и 719 г поступает при размыве берегов и мелководий. При среднем содержании кремния в придонной взвеси 25.5% (табл. 9) общее количество кремния, поступившего в водоем, составит 260.5 г/м², из которых 49.1 г/м² соответствует количеству кремния, принесенного речным стоком.

Приведенные данные указывают на весьма интенсивный круговорот кремния в водохранилище и сравнимость интенсивности биотического круговорота кремния с таким мощным фактором, как речной сток. Следует иметь в виду, что приведенные расчеты основываются на предположении, что количество зольных элементов, усвояемых диатомовыми, равно количеству органического вещества, образуемого ими в процессе фотосинтеза. Кроме того значение диатомовых, как фактора формирования донных отложений, может быть значительно ниже, так как в расчетах не учитывалось частичное растворение и повторное использование кремния.

На р. Москве роль фитопланктона в формировании донных отложений должна быть более значительной, чем на водохранилищах. Р. Москва имеет своеобразный гидрологический режим, полностью определяемый потребностями водного хозяйства г. Москвы с 7-миллионным населением и развитой промышленностью. Сток р. Москвы и ее главных притоков выше города зарегулирован крупными в масштабах реки водохранилищами. Роль этого стока в питании среднего и нижнего течения реки невелика, так как выше города почти вся вода забирается для водоснабжения. Питание реки в среднем и нижнем течении происходит за счет кана-

ла им. Москвы, воды которого проходят длительный отстой в водохранилищах. Объем воды, поступающей из канала им. Москвы непосредственно в реку и через ее приток Яузу составляет 37 м³/сек (Рябышев, 1972). Ниже города в реку поступают сточные воды канализации г. Москвы, прошедшие полную биологическую очистку. Соотношение речных и сточных вод города в 1965 г. составляло 1.7:1. Содержание взвешенных веществ в нижнем течении р. Москвы колеблется в течение вегетационного периода без видимой закономерности в пределах от 5 до 60 мг/л (Попова, 1972). Терригенная взвесь играет подчиненную роль в образовании донных отложений. Здесь практически не происходит размыва дна и мелководий. В весенний период часть терригенной взвеси проносится вниз по течению, так как щиты, регулирующие уровень воды на этом участке устанавливаются на плотинах по окончании половодья, большая же часть взвеси задерживается в расположенных выше водохранилищах.

Значительное количество взвеси поступает в реку с очищенными городскими сточными водами. При содержании 30 мг/л взвесей в сбрасываемой воде и малом разбавлении последней в реке содержание взвеси за счет сточных вод должно повыситься на 10—15 мг/л. Содержание органического вещества в этой взвеси составляет 70—75%. В донных отложениях реки содержание органического вещества составляло 9.6—20.3% (табл. 3). Взвесь, сбрасываемая со сточными водами, по содержанию органического вещества была близка к флотируемому сестону в пунктах у Софьино и Фаустово — 72.8—83.6% (табл. 5) и, возможно, в большей степени флотировалась при образовании пены, чем осаждалась на дно. Вследствие значительной примеси сточных вод содержание общего фосфора в воде реки достигает 0.6 мг/л, аммонийного азота — 7 мг/л (Драчев, 1968). В навигационный период, когда сток реки на этом участке зарегулирован, создаются весьма благоприятные условия для развития фитопланктона. В год проведения наших наблюдений (1964) по данным Е. С. Липеровской и Н. В. Пчелкиной (1972), развитие фитопланктона было особенно сильным, число клеток исчислялось десятками тыс. в мл. Преобладающими формами были диатомовые (*Melosira italica*, *Melosira Granulata*).

В исследованных нами образцах тонкодисперсной фракции отложенный наименьшее содержание кремния в прокаленном остатке (22.5%) было найдено на р. Москве у Андреевского шлюза — на участке по химическим и бактериологическим показателям наиболее загрязненном. На станциях, расположенных вниз по течению, содержание кремния значительно повысилось, у Софьино — в среднем до 30.8% и несколько снизилось к Фаустову, где многолетними наблюдениями установлено усиление фотосинтетических процессов, т. е. проявление вторичного загрязнения. На последнем участке у Северского шлюза, где процессы самоочищения летом почти заканчиваются, в золе придонной взвеси было найдено максимальное содержание кремния. Если принять, что основным фактором формирования химического состава придонной взвеси является биотический, то можно ориентировочно рассчитать роль диатомовых водорослей в этом процессе. Исходными данными в этом расчете служит содержание кремния в прокаленном остатке общего сестона в период массового развития диатомовых и синезеленых (табл. 9), а также содержание кремния в придонной взвеси в отдельных точках наблюдений на р. Москве (табл. 3).

Для участия диатомовых водорослей (x) в формировании кремниевой основы тонкодисперсной части донных отложений в р. Москве приближенно может быть рассчитано по формуле:

$$x = 1 - \frac{a' - c}{a - b}$$

где a — % содержания кремния в золе сестона в период массового размножения диатомовых, b — % содержания кремния в золе сестона в период массового развития синезеленых, c — % содержания кремния в прокаленном остатке тонкодисперсной части донных отложений в пункте взятия пробы.

Расчеты указывают на преобладающую долю участия диатомовых у Северского шлюза ($x=0.9$) и значительно меньшую у Андреевского шлюза (0.4). Для промежуточного пункта у Фаустова эта величина составляет 0.6%.

Для разрешения вопроса роли биотического кремния в образовании осадков в водоемах в дальнейшем необходимо изучение форм кремнезема в иловых отложениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В минеральной части донных отложений Рыбинского, Горьковского и Угличского водохранилищ содержание кремния является величиной довольно постоянной. Указанное постоянство объясняется общностью их происхождения как, продукта эрозии площади водосбора, размыва берегов и дна мелководной зоны.

Значительные отклонения от среднего содержания кремния в тонкодисперсной части илов происходят под влиянием промышленных и бытовых сбросов (Череповецкий залив Рыбинского водохранилища и р. Москва).

На р. Москве колебания в содержании кремния в придонной и флотируемой взвеси в основном связаны с автохтонными биопроцессами.

Флотируемая взвесь в расчете на сухое вещество была почти в три раза беднее кремнием, чем придонная.

Содержание кремния в прокаленном остатке общего сестона, собранного в период массового развития диатомовых, было на 25% выше, чем в придонной взвеси и вдвое больше, чем во флотируемом сестоне.

ЛИТЕРАТУРА

- Гедройц К. К. Избранные сочинения, т. 2. М.; Сельхозгиз, 1955. 615 с.
- Драчев С. М. Изменения химического состава и свойств воды р. Москвы в связи с загрязнением и процессами самоочищения. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1968, вып. 18 (21), с. 152—198.
- Драчев С. М. Химический состав донных отложений и затопленных почв. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР. 1971, вып. 20(23), с. 3—7.
- Драчев С. М., Былинкина А. А. Исследование пены как метод обнаружения минеральных и органических веществ, содержащихся в природных водах в малых количествах. В кн.: Химические ресурсы морей и океанов. М., «Наука», 1970, с. 202—208.
- Зимина Н. А., Кудрин В. П. Баланс взвешенных веществ в Рыбинском водохранилище. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР. 1972, вып. 23(26), с. 201—206.
- Кудрин В. П. Классификация и распределение грунтов Рыбинского водохранилища. Тр. Инст. биол. водохр. АН СССР. 1959, вып. 1 (4), с. 25—37.
- Кудрин В. П. Грунты Ивановского водохранилища. Тр. Инст. биол. водохр. АН СССР. 1961, вып. 4(7), с. 328—346.
- Липеровская Е. С., Пчелкина Н. В. Изменение гидробиологической характеристики р. Москвы в нижнем течении в 1963—1969 гг. В кн.: Процессы загрязнения и самоочищения реки Москвы. М., Стройиздат, 1972, с. 119—130.
- Попова Н. М. Источники загрязнения и процессы самоочищения р. Москвы по данным гидрохимических анализов с 1965 по 1969 г. В кн.: Процессы загрязнения и самоочищения р. Москвы. М., Стройиздат. 1972, с. 50—63.
- Пырина И. Л. Первичная продукция фитопланктона в Ивановском, Рыбинском и Куйбышевском водохранилищах в зависимости от некоторых факторов. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР. 1966, вып. 13(16), с. 249—270.
- Рыбинское водохранилище и его жизнь. Л., «Наука», 1972. 360 с.
- Рябышев М. Г. Гидрологическая характеристика р. Москвы, регулирование стока в ее бассейне и водохозяйственное использование. В кн.: Процессы загрязнения и самоочищения реки Москвы. М., Стройиздат, 1972, с. 3—23.

где а — % содержания кремния в золе сестона в период массового размножения диатомовых, в — % содержания кремния в золе сестона в период массового развития синезеленых, с — % содержания кремния в прокаленном остатке тонкодисперсной части донных отложений в пункте взятия пробы.

Расчеты указывают на преобладающую долю участия диатомовых у Северского шлюза ($x=0.9$) и значительно меньшую у Андреевского шлюза (0.4). Для промежуточного пункта у Фаустова эта величина составляет 0.6%.

Для разрешения вопроса роли биотического кремния в образовании осадков в водоемах в дальнейшем необходимо изучение форм кремнезема в иловых отложениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В минеральной части донных отложений Рыбинского, Горьковского и Угличского водохранилищ содержание кремния является величиной довольно постоянной. Указанное постоянство объясняется общностью их происхождения как, продукта эрозии площади водосбора, размыва берегов и дна мелководной зоны.

Значительные отклонения от среднего содержания кремния в тонкодисперсной части илов происходят под влиянием промышленных и бытовых сбросов (Череповецкий залив Рыбинского водохранилища и р. Москва).

На р. Москве колебания в содержании кремния в придонной и флотируемой взвеси в основном связаны с автохтонными биопроцессами.

Флотируемая взвесь в расчете на сухое вещество была почти в три раза беднее кремнием, чем придонная.

Содержание кремния в прокаленном остатке общего сестона, собранного в период массового развития диатомовых, было на 25% выше, чем в придонной взвеси и вдвое больше, чем во флотируемом сестоне.

ЛИТЕРАТУРА

- Гедройц К. К. Избранные сочинения, т. 2. М.; Сельхозгиз, 1955. 615 с.
- Драчев С. М. Изменения химического состава и свойств воды р. Москвы в связи с загрязнением и процессами самоочищения. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1968, вып. 18 (21), с. 152—198.
- Драчев С. М. Химический состав донных отложений и затопленных почв. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР. 1971, вып. 20 (23), с. 3—7.
- Драчев С. М., Былинкина А. А. Исследование пены как метод обнаружения минеральных и органических веществ, содержащихся в природных водах в малых количествах. В кн.: Химические ресурсы морей и океанов. М., «Наука», 1970, с. 202—208.
- Зимина Н. А., Кудрин В. П. Баланс взвешенных веществ в Рыбинском водохранилище. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР. 1972, вып. 23 (26), с. 201—206.
- Кудрин В. П. Классификация и распределение грунтов Рыбинского водохранилища. Тр. Инст. биол. водохр. АН СССР. 1959, вып. 1 (4), с. 25—37.
- Кудрин В. П. Грунты Иваньковского водохранилища. Тр. Инст. биол. водохр. АН СССР. 1961, вып. 4 (7), с. 328—346.
- Липеровская Е. С., Пчелкина Н. В. Изменение гидробиологической характеристики р. Москвы в нижнем течении в 1963—1969 гг. В кн.: Процессы загрязнения и самоочищения реки Москвы. М., Стройиздат, 1972, с. 119—130.
- Попова Н. М. Источники загрязнения и процессы самоочищения р. Москвы по данным гидрохимических анализов с 1965 по 1969 г. В кн.: Процессы загрязнения и самоочищения р. Москвы. М., Стройиздат. 1972, с. 50—63.
- Пырина И. Л. Первичная продукция фитопланктона в Иваньковском, Рыбинском и Куйбышевском водохранилищах в зависимости от некоторых факторов. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР. 1966, вып. 13 (16), с. 249—270.
- Рыбинское водохранилище и его жизнь. Л., «Наука», 1972. 360 с.
- Рябышев М. Г. Гидрологическая характеристика р. Москвы, регулирование стока в ее бассейне и водохозяйственное использование. В кн.: Процессы загрязнения и самоочищения реки Москвы. М., Стройиздат, 1972, с. 3—23.

С. М. ДРАЧЕВ , Н. А. КУДРЯВЦЕВА

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Черты озерности в Иваньковском водохранилище проявляются в усиленном развитии прибрежной и погруженной водной растительности, более высокой первичной продукции и образовании донных отложений. Значительная часть донных отложений накапливается на глубоководных участках Иваньковского и Волжского плесов.

В мае и сентябре 1968 г. были взяты пробы ила по продольному разрезу водохранилища. Пробы брались илососом Перфильева, из илососа переносились в стеклянные банки с притертой пробкой. После отстаивания до практически полного осветления вода сливалась при помощи сифона. Осадок количественно переносили в фарфоровую чашку, доводили до воздушно-сухого состояния, брали среднюю пробу в 1 г и высушивали до постоянного веса при 105°. После прокаливания до постоянного веса при 500° проводили сплавление с содой с последующим определением химического состава по методике, описанной К. К. Гедройцем (1955). Определения калия и натрия проведены в отдельных навесках с обработкой проб фтористоводородной кислотой и последующим определением на пламенном фотометре.

Для характеристики состава илов водохранилища проведено девять полных химических анализов. Анализы выполнены В. М. Михайловой. Результаты определений состава илов, выраженные в окислах в расчете на сухое вещество при 105°, приведены в табл. 1; результаты, выраженные в элементах в расчете на прокаленный остаток, представлены в табл. 2. В таблицах 1 и 2 выделены 5 анализов донных отложений, которые мы считаем характерными для глубоководной части водохранилища. Пересчеты на прокаленное вещество (табл. 2), естественно, повысили процент содержания отдельных элементов. В зависимости от количества органического вещества произошло изменение соотношения элементов между отдельными пробами.

Наиболее вариabильными оказались элементы, содержащиеся в малых количествах. Как видно из табл. 1, сумма элементов, выраженных в окислах, вместе с потерей от прокаливании составляла почти 100% от взятой навески. Небольшие отклонения этой величины имеют то положительные, то отрицательные значения, что говорит об отсутствии систематических ошибок при выполнении анализа. Статистическая обработка аналитических данных показала, что коэффициент вариации для суммы окислов составил всего 0.5%. Наиболее постоянным в пределах 5% было содержание Na_2O , K_2O и SiO_2 . В пределах до 20% варьировало содержа-

Таблица 1

Валовой состав донных отложений (в окислах — % на сухое вещество)

Дата	Станция	Глубина	Потеря при прокаливании	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	Сумма
19/IV—68	Выше плотины 5 км	17.0	11.28	63.11	5.43	10.14	2.34	1.67	1.00	0.28	0.10	3.20	0.86	99.41
28/IX—68	Выше плотины 5 км	16.0	9.89	68.39	5.13	8.83	1.93	1.37	0.97	0.29	0.13	2.97	—	—
24/IV—68	Корчева	16.0	9.81	64.45	4.92	9.88	3.32	1.57	0.67	0.30	0.13	3.20	0.85	99.11
28/IX—68	Корчева	15.5	12.81	58.61	6.88	11.76	2.76	1.96	1.11	0.41	0.27	2.97	0.82	100.36
30/IX—68	Конаково	12.0	10.15	62.53	5.50	10.64	3.30	2.15	0.82	0.34	—	3.01	0.82	99.23
	Среднее из 5 проб		10.78	63.41	5.57	10.25	2.73	1.74	0.91	0.31	0.15	3.07	0.83	99.53
	Стандартная ошибка среднего		0.57	0.58	0.34	0.48	0.27	0.14	0.08	0.03	0.04	0.05	0.01	0.28
29/IX—68	Мошковицкий залив		11.44	70.38	3.33	6.41	2.46	1.36	1.01	0.26	0.09	2.46	0.81	100.01
1/X—68	Городня	10.0	14.31	53.27	8.00	12.14	3.78	2.22	0.98	0.53	0.26	—	—	—

Таблица 2

Валовой состав донных отложений (в элементах — % на прокаленное вещество)

Дата	Станция	Глубина	Si	Fe	Al	Ca	Mg	S	P	Mn	K	Na	Сумма
19/IV—68	Выше плотины 5 км	17.0	33.01	4.24	6.10	1.87	1.27	0.45	0.13	0.08	2.97	0.71	50.84
28/IX—68	Выше плотины 5 км	16.0	35-45	3.97	5.18	1.53	0.91	0.43	0.14	0.11	—	—	—
24/IV—68	Корчева	16.0	33.41	3.81	5.80	2.63	1.05	0.29	0.14	0.11	2.92	0.69	47.72
28/IX—68	Корчева	15.5	31.20	5.48	7.09	2.24	1.34	0.50	0.20	0.24	2.80	0.69	51.78
30/IX—68	Конаково	12.0	32.41	4.26	6.25	2.61	1.43	0.36	0.15	0.00	2.77	0.67	50.88
	Среднее		33.09	4.35	6.08	2.17	1.20	0.40	0.15	0.13	2.86	0.68	50.30
	Стандартная ошибка среднего		0.70	0.29	0.34	0.21	0.09	0.04	0.01	0.03	0.05	0.01	0.89
29/IX—68	Мошковицкий залив		36.81	2.61	3.80	1.96	0.91	0.45	0.12	0.07	2.31	0.67	49.71
1/X—68	Городня	10.0	28.85	6.45	7.45	3.13	1.55	0.45	0.26	0.23	—	—	—

ние алюминия, железа, магния, серы, фосфора. Наиболее вариabильными оказались кальций — 22.1 и марганец — 48.4%.

Потеря при прокаливании, которая приближенно может быть принята равной содержанию органического вещества, составляла в среднем 10.78% с коэффициентом вариации 11.8%. Такое содержание органического вещества характерно для песчанистого серого ила, являющегося типичным для водохранилищ Верхней Волги — Ивановского, Угличского, Рыбинского (Курдин, 1960) и водохранилищ канала им. Москвы (Старикова, 1959; Драчев, 1971).

Основным компонентом иловых отложений является кремнекислота, содержание которой колебалось во всех анализированных образцах от 53.3 до 70.4%. Крайние отклонения относятся к пунктам у с. Городня в верховье водохранилища — 53.3% и Мошковичского залива — 70.4%.

В составе полуторных окислов преобладали соединения алюминия. Крайние отклонения в содержании алюминия, также как и по кремнию, относились к пунктам у с. Городня и Мошковичского залива. То же самое отмечено в содержании железа. В пробах глубоководной части среднее содержание окислов алюминия — 10.25%, окислов железа — 5.57%.

Сумма полуторных окислов в среднем по глубоководной части водохранилища (5 проб) составила 15.82%. Отношение кремнекислоты к сумме полуторных окислов $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 4.0$. В пробе у с. Городня отношение это составило 2.6, в Мошковичском заливе 7.4. Мошковичский залив после строительства Конаковской ГРЭС стал основным протоком для сбрасываемых вод охлаждения. Количество этих вод составляло около 60 м³ в секунду, что приближается к меженному расходу р. Волги. Изменившиеся гидродинамические условия вызвали усиленное размывание дна, в особенности в зимний период, когда разность уровней канала, подводящего сбросные воды, и водохранилища составляет несколько метров. Проба, взятая здесь, надо полагать, относится к размываемым древнеаллювиальным отложениям. Отношение кремнекислоты к полуторным окислам в этой пробе близко к найденным в почве, образовавшейся на древнем аллювии в нижнем течении р. Шексны (Грабовская, 1940). Пункт у с. Городня находится в верховьях водохранилища, где весной скорости течения достигают метра в секунду и более, и поэтому не происходит многолетнего накопления осадков. Взятая здесь проба представляла не столько донные отложения, как придонную взвесь. Отношение кремнекислоты к полуторным окислам близко к обнаруженному в почве, образовавшейся на структурном суглинистом аллювии в долине р. Мологи (Афанасьева, 1940).

Среднее содержание Р₂О₅ в илах глубоководной части водохранилища 0.31%. У с. Городня фосфора было более чем в полтора раза выше среднего. Наибольшие колебания отмечены между весенней и осенней пробами у пункта Корчева, куда выносятся теплые воды Конаковской ГРЭС. По содержанию окислов серы пробы у с. Городня и в Мошковичском заливе были близки к средним данным по водохранилищу. Среднее содержание окислов марганца составило 0.15%. Наибольшая разница в содержании марганца была отмечена у пункта Корчева между весенними и осенними пробами. Более чем в полтора раза выше, по сравнению со средними данными, было содержание марганца у с. Городня.

Донные отложения водохранилищ образуются за счет взвеси, приносимой с речными водами в период половодья и межени, размыва берегов и мелководий, растительных и животных остатков организмов, населяющих водоем. Для глубоководной части существенное значение имеет трансседиментация илов, отложившихся временно в мелководья. Приток

взвешенных наносов в Иваньковском водохранилище, по расчетам Н. А. Зиминой и В. П. Курдина (1973), составляет 646 тысяч тонн в год, что соответствует 1.98 кг на 1 м² поверхности водоема.

О роли биогенных факторов в образовании минеральной части донных отложений можно судить только весьма отдаленно по количеству ежегодно образующейся растительной массы. По данным В. А. Экзерцева (1958), 16.7% всей площади водоема занято прибрежно-водной растительностью, образующей ежегодно 24.8 тыс. т органического вещества, что составляет 75.8 г/м². Общее количество органического вещества, синтезированного фитопланктоном, составляло в 1958 г. 150 тыс. т, что отвечало — 0.46 кг/м². В общей продукции фитопланктона диатомовые составляли 77% (Пырина, 1966). Среднее содержание золы диатомовых водорослей составляет, по нашим определениям, 48%, из которых 80% приходится на SiO₂. В таком случае количество кремниевой кислоты, вовлекаемой в биотический круговорот диатомовыми, равно 0.27 кг/м². Как указывалось выше, поступление аллохтонного взвешенного вещества составляет 1.98 кг/м². Среднее содержание кремниевой кислоты в донных отложениях 63.4% на сухое вещество (табл. 1), что соответствует 1.26 кг/м². Таким образом, количество кремниевой кислоты, используемое диатомовыми, составит 21% от общего поступления со взвесями. В связи с этим представляет интерес определение аутигенной кремниевой кислоты в донных отложениях водохранилищ.

Разумеется, приведенные расчеты выпадения осадков на всю площадь водохранилища имеют совершенно условный характер. Взвесь, приносимая с площади водосбора, и осадки, образующиеся в самом водоеме, совершенно различны по качеству и распределяются по площади водоема неравномерно. Смытые с площади водосбора частицы с довольно высоким удельным весом в основной массе выпадают в водохранилищах в местах, где вследствие влияния подпора гасится динамическая сила речного потока.

В Иваньковском водохранилище, где средний объем внешних вод в 5—6 раз превышает объем водохранилища при нормальном подпорном горизонте, весной выпадение взвесей, особенно крупнозернистых, имеет место на всем протяжении водоема. Более тонкая взвесь, по крайней мере частично, достигает плотины и уносится в Угличское водохранилище. Осаждение автохтонной взвеси в водохранилищах изучено слабо. Если предположить, что эти закономерности отвечают наблюдавшимся в озерной части Клязьминского водохранилища, то максимум их выпадения приходится на июль, август, сентябрь. Общее количество образующихся за год осадков в Клязьминском водохранилище на глубине 7—8 м было довольно близким в течение трех лет наблюдений и составило в среднем 5.7 кг на м² (Драчев, 1971). Как видно, эта величина приблизительно в 3 раза превосходит количество терригенной взвеси (1.98 кг/м²) и во много раз минеральную часть взвеси биологического происхождения.

Наибольшее количество илов в результате осаждения и трансседиментации осадков накапливается в глубоководной части, где мощность отложений достигает нескольких десятков сантиметров. По своему составу донные отложения относились к серым песчанистым илам и илистым пескам, занимавшим 45% общей площади (Курдин, 1961). Пробы, взятые нами в Иваньковском плесе перед плотиной, у пункта Корчева и г. Конаково, относятся к этому типу донных отложений. Несмотря на малое количество анализов, приведенные данные, по-видимому, достаточно характеризуют средний химический состав донных отложений глубоководной части водохранилища. Одной из причин колебаний в составе проб является разница в гранулометрическом составе и, в частности, содержании квар-

цевого песка, значительная часть которого образуется в процессе перемы- ва берегов и дна мелководий. Более выравненные результаты возможно были бы получены при отделении песка и анализе тонкодисперсной фракции. По данным А. А. Былинкиной (1968), тонкодисперсная фракция донных отложений в Ивановском водохранилище содержала значительно более высокие количества средне- и долго-живущих изотопов по сравнению с иловыми отложениями в целом.

В пробах, взятых у г. Конаково 29 августа 1964 г. и выше плотины в июле 1965 г., произведен анализ частиц размерами в 15 мкм и менее. Для этого проба ила, взятая илососом Перфильева, тщательно перебалтывалась, после отстаивания в течение 8 минут сифонировался верхний слой жидкости высотой 10 см, при этом в пробу для исследования попадали частицы размерами 15 мкм и менее. Отсифонированная проба выпаривалась досуха, а затем подвергалась анализу. В результаты анализа вносилась поправка на содержащиеся в придонной воде кальций, магний, натрий и сульфат-ионы. При данном способе подготовки проб часть мелкодисперсных частиц, связанная в агрегаты и слипшаяся с более крупными песчинками, в анализ не попадала. Результаты анализа отражали состав тонкодисперсных частиц поверхностного слоя донных отложений и придонной взвеси. По данным анализа, химический состав сухого остатка в процентах оказался следующим:

	Потеря при прокаливании	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO
г. Конаково	18.13	50.20	8.02	13.44	3.01	2.29	2.20	0.57	0.28
5 км выше плотины	16.41	48.32	6.39	17.63	4.45	2.88	3.47	0.64	0.24

Содержание органического вещества, в среднем 17.27%, было на 60% выше, чем в илах глубоководной части водохранилища, анализы которых приведены в табл. 1. Вследствие относительно невысокого содержания окиси кремния, в среднем 49.26% и повышенного содержания полуторных окислов — 22.74% — отношение $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$ составило

2.2. Эта величина резко отличалась от средней величины нефракционированных илов глубоководной части водохранилища, но оказалась весьма близкой к полученной в пробе ила у с. Городня. Тонкодисперсная часть донных отложений была сильно обогащена окисью серы — 2.84% по сравнению с 0.91% SO₃ в илах глубоководной части. Вдвое больше содержалось в тонкодисперсных частицах соединений фосфора — 0.61% против 0.31% (табл. 1). В составе осадков, собранных в июле 1939 г. в приплотинной части водохранилища на глубине 17 м, по данным Л. Л. Россолимо (1950), содержалось органического вещества — 19.10, SiO₂ — 51.57, Fe — 5.98, Al+P — 11.07, Mn — 0.45%.

Полученные данные указывают на близость минерального состава донных отложений глубоководной части Ивановского водохранилища с аллювиальными почвами долины Волги и главных ее притоков Шексны и Мологи (Афанасьева, 1940; Грабовская, 1940). Близость химического состава минеральной части донных отложений и затопленных почв отмечены для Рыбинского и Клязьминского водохранилищ (Драчев, 1971). Почвы речных долин в основном обязаны своему происхождению взвеси, осаждающейся в период весеннего половодья. Этот же источник играет важную роль в данное время в формировании донных отложений. Взвесь, образующаяся при размыве берегов и мелководных участков, в основном связана с аллювиальными отложениями в речной долине. Процессы же

выветривания и превращения минералов под влиянием физико-химических факторов в донных отложениях существенно отличаются от процессов почвообразования в условиях речной поймы, подвергавшейся полному затоплению в течение сравнительно короткого периода. Воздействие донного биоценоза по интенсивности и характеру влияния на превращение органического и минерального вещества также отличается от условий формирования почвенного покрова речных долин.

Как показали приведенные выше расчеты, суммарное количество кремнекислоты, вовлекаемой в биотический круговорот диатомовыми, составляет в водоеме около 21% от общего количества этого элемента в терригенной взвеси. Отличие химического состава типичных озерных илов (Титов, 1949), от полученных нами данных наглядно видно из табл. 3. Помимо резкого различия в содержании органического вещества существ-

Таблица 3

Химический состав озерных илов и донных отложений водохранилища (в % на прокаленный остаток)

Название илов	Потеря при прокаливании	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	S	SiO ₂ Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	CaO MgO	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃
Кремнеземистые	33.86	66.05	10.36	8.92	8.34	1.83	0.92	3.4	4.6	1.2
Известковистые	45.67	12.90	2.73	3.37	73.75	1.37	1.46	7.8	53.8	0.8
Илы Иваньковского водохранилища	11.38	70.71	11.23	6.31	3.19	1.98	0.42	4.0	1.6	1.8

венная разница имеется в составе минерального остатка. Наиболее отличается минеральный состав илов водохранилища от озерных известковистых. Кремнеземистые илы озер ближе по составу минерального остатка к илам водохранилища, но сильно отличаются по содержанию кальция и серы — элементов, интенсивно вовлекаемых в биотический круговорот. Содержание последних более чем в два раза ниже в донных отложениях водохранилища. По содержанию менее подвижных элементов — алюминия и магния, существенной разницы не обнаружено. Отношение CaO к MgO составляло в озерных илах 4.6, в водохранилище 1.6. Довольно близким оказался состав донных отложений (в % на сухое вещество) водохранилища к мелкоалевритовым илам¹ олиготрофного Ладожского озера (Семенович, 1966):

	Потеря при прокаливании	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O + Na ₂ O	MnO
Средний состав мелкоалевритовых илов Ладожского озера	5.33	67.90	6.45	11.95	1.72	1.56	0.14	0.32	3.55	0.64
Средний состав илов водохранилища	10.78	63.41	5.57	10.25	2.73	1.74	0.91	0.31	3.90	0.15

¹ Механический состав анализируемых нами образцов не изучался. По данным В. П. Курдина (1961), по механическому составу илы глубоководной части водохранилища в основном (57.8—83.6%) состоят из частиц от 0.1—0.01 мм. Содержание фракций 0.01 и менее колебалось в пределах 13.0—28.4%.

В илах Ладожского озера отношения кремнекислоты к полуторным окислам (3.7), окислов алюминия к железу (1.9), кальция к магнию (1.1) были весьма близкими к полученным для донных отложений Иваньковского водохранилища. Полное совпадение отмечено в отношении фосфора. В донных отложениях водохранилища вдвое больше была потеря при прокаливании, почти в семь раз выше содержание окислов серы, содержание марганца наоборот, было в четыре раза ниже, чем в илах Ладожского озера.

Сравнение химического состава воды, поступающей в водохранилища, с выходящей из них, указывает на оседание железа (Фесенко, Рогожкин, 1960), железа и кремния (Кривопалова, 1969; Рыбинское водохранилище, 1972). По данным А. В. Францева (1959), в Учинском водохранилище происходит осаждение марганца, тогда как в первые годы заполнения отмечен его вынос, что, по-видимому, надо связать с преобладанием восстановительных условий в начальный период. На основе расчета стока и выноса установлено осаждение кремния, железа и фосфора для крупных озер — Ладожского (Соловьева, 1967) и Байкала (Вотинцев, 1967). Причем в осадках последней аутигенная кремнекислота составляла 20.1% от сухого веса (Князева, 1957). Количество годового осадконакопления здесь на два порядка ниже, чем в Иваньковском (Зиминова и Курдин, 1974) и водохранилищах канала им. Москвы (Старикова, 1959). Определения валового химического состава донных отложений в Иваньковском водохранилище не дают указаний на изменение состава минеральной части илов под влиянием биотического фактора. Возможной причиной этого является большая проточность водоема, обуславливающая вынос весной тонкодисперсной части илов, и накопление донных отложений преимущественно за счет размыва берегов и дна мелководной зоны. Как указывалось выше, по химическому составу донные отложения глубоководной части водохранилища близки к составу аллювиальных почв в северной части гумидной зоны. От типичных оподзоленных почв, содержащих обычно не более 2—3% органического вещества, донные отложения отличаются значительно большим его содержанием. Поскольку основную роль в формировании донных отложений играет терригенная взвесь, повышенное содержание органического вещества, возможно, зависит от его количества в почвенных частицах, приносимых весенним половодьем. По данным Н. А. Зиминовой (1965), содержание органического вещества во взвесах в речных плесах Рыбинского водохранилища в начале половодья составляло 20—23%, снижаясь в пик половодья. Возможно, что частично на повышение органического вещества влияют фитопланктон и высшая водная растительность. Если в глубоководной части Иваньковского водохранилища выпадение основной массы осадков также как и в Клязьминском приходится на июль, август, сентябрь, то представляется вероятной генетическая связь органического вещества донных отложений с деятельностью гидробионтов и осаждением коллоидального и растворенного органического вещества. Но вопрос этот требует дальнейших исследований.

Считая, что средний минеральный состав донных отложений глубоководной части водохранилища является типичным для водохранилищ бассейна Верхней Волги, приведем сопоставления полученных нами данных с составом литосферы.

В таблице 4 обращает внимание практически полное совпадение содержания кремния в илах и литосфере. Таким образом, сравнение содержания всех остальных элементов идет на общем кремниевом фоне. Вполне естественным представляется большая суммарная окисленность всех соединений и повышенное, более чем на 3 порядка, содержание в донных

Средний состав литосферы в кларках (по Виноградову А. П.) и донных отложений в % на сухое вещество

	O ₂	SiO ₂	Al	Fe	Ca	K	Na	Mg	Mn	P	S	C
Литосфера	47.0	29.50	8.05	4.65	2.96	2.50	2.50	1.87	0.10	0.09	0.05	2,3·10 ⁻³
Донные отложения	54.40	29.41	5.27	3.91	2.03	2.46	0.62	1.06	0.12	0.15	0.38	5.35

отложениях углерода. Содержание натрия в илах примерно в 4 раза ниже, в то время как процент калия был почти одинаков, что следует связать с трудностью удаления калия из кристаллической решетки минералов. По сравнению с литосферой в илах содержалось меньше кальция, магния, алюминия и железа. Наиболее значительной была разница в отношении алюминия (почти на одну треть). По сравнению с литосферой донные отложения богаче серой почти в 8 раз. Значительно менее выражено это различие для марганца.

В связи с тем, что в формировании донных отложений водохранилищ значительную роль играют почвы площади водосбора, сопоставим средние данные по составу подзолистых почв и донных отложений (% на сухое вещество):

	Ca	Mg	Na	K	
Подзолистые почвы	0.73	0.50	1.02	1.81	(Кудрин, 1949),
Донные отложения	2.03	1.06	0.62	2.46	(табл. 4)

Как видно, по содержанию катионов, донные отложения значительно отличаются от состава подзолистых почв, преобладающих на площади водосбора. По содержанию кальция и особенно калия донные отложения ближе к литосфере, чем к подзолистым почвам. Оподзоленные почвы в среднем оказываются более обеднены магнием, чем донные отложения. Лишь в отношении натрия отмечено непрерывное уменьшение его содержания в ряду литосфера-почва-донные отложения.

Приведенные сопоставления дают указания на то, что генетически донные отложения молодых водохранилищ, вероятно, ближе связаны с подпочвами и материнскими породами, чем с почвенным покровом площади водосбора.

ЛИТЕРАТУРА

Афанасьева Е. А. Почвы нижней части долины реки Мологи и прилегающих земель Молого-Шекснинской низины. Материалы по изучению почв речных долин подзолистой зоны Европейской части СССР. Тр. почв. инст. им. В. В. Докучаева, 1940, т. 15, с. 17—154. Изд. АН СССР.

Былинкина А. А. Содержание и распределение долгоживущих продуктов деления в водохранилищах Верхней Волги. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1968, вып. 18(21), с. 229—240.

Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия, 1962, № 7.

Вотинцев К. К. К вопросу о современном осадкообразовании Байкала. ДАН СССР, 1967, т. 174, № 2, с. 419—422.

Гедройц К. К. Химический анализ почвы. Избр. сочинения, 1955, т. II, 615 с. Сельхозгиз, М.

Грабовская О. А. Почвы нижнего течения долины р. Шексны и прилегающей части Молого-Шекснинской долины. Материалы по изучению почв речных долин подзолистой зоны Европейской части СССР. Тр. Почв. инст. им. В. В. Докучаева, 1940, т. 15, с. 155—300. Изд. АН СССР, М.—Л.

Драчев С. М. Химический состав донных отложений и затопленных почв. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1971, вып. 19(22), с. 3—22.

Зиминова Н. А. Элементы гидрологического режима и водный баланс Ивановского водохранилища. Тр. Инст. биол. водохр., 1959, вып. 2(5), с. 229—245.

Зиминова Н. А. Состав взвесей Рыбинского водохранилища. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1965, вып. 7(10), с. 212—228.

Зиминова Н. А. и Курдин В. П. Баланс взвешенных наносов в Ивановском водохранилище. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1974, вып. 24(27)

Князева Л. М. Современные осадки южной части оз. Байкал. Тр. Байкальской лимнолог. ст. АН СССР, 1957, т. 15, с. 159—198.

Кривопалова З. Ф. Аккумуляция биогенных элементов и органического вещества Троицким водохранилищем. «Материалы к совещанию по прогнозированию содержания биогенных элементов и органического вещества в водохранилищах». 1969, с. 30—36, Рыбинск.

Курдин С. А. О среднем химическом элементарном составе почв. Почвоведение, 1949, № 9, с. 506—517.

Курдин В. П. О классификации и происхождении грунтов водохранилищ. Бюлл. Инст. биол. водохр. АН СССР, 1960, № 8—9, с. 57—61.

Пырина И. Л. Первичная продукция фитопланктона в Ивановском, Рыбинском, Куйбышевском водохранилищах в зависимости от некоторых факторов. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1966, вып. 13(16), с. 249—270.

Россолимо Л. Л. Некоторые данные по илонакоплению в Ивановском водохранилище (Московское море) системы канала им. Москвы. Тр. Всес. гидробиол. общ., 1950, т. II, с. 30—38.

Рыбинское водохранилище и его жизнь, 1972, с. 363, Изд. «Наука», М.—Л.

Семенович Н. И. Донные отложения Ладожского озера. 1966, 122 с. Изд. «Наука», М.—Л.

Соловьева Н. Ф. Элементы химического баланса Ладожского озера. Тр. Лабор. озероведения, 1967, т. 23, с. 5—59. Изд. «Наука», Л.

Старикова Н. Д. Донные отложения Учинского, Пяловского, Яхромского водохранилищ канала им. Москвы. Тр. Всесоюз. гидробиол. общ., 1959, т. 9, с. 38—52, Изд. АН СССР, М.—Л.

Титов Е. М. О химическом составе золы уральских сапропелей и к вопросу об образовании известковых сапропелей. Тр. Лаборатории сапропелевых отложений. 1949, вып. III, с. 29—52. Изд. АН СССР.

Фесенко Н. Г. Рогожкин В. И. Аккумуляция соединений фосфора и азота Цимлянским водохранилищем за 1954—1957 гг. и изменение их стока в створе гидроузла. Гидрохим. матер., 1960, т. 30, с. 10—31.

Францев А. В. Очистной эффект Учинского водохранилища и некоторые пути его повышения. Тр. VI совещания по проблемам биологии внутренних вод. АН СССР, 1959, с. 247—260, М.—Л.

Экзерцев В. А. Продукция прибрежно-водной растительности Ивановского водохранилища. Бюлл. Инст. биол. водохр. АН СССР, 1958, № 1, с. 19—21.

А. А. БЫЛИНКИНА

РЕЖИМ ФОСФОРА В ИВАНЬКОВСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ В ВЕГЕТАЦИОННЫЙ ПЕРИОД 1972 г.

Материалом для настоящей работы послужили результаты обработки проб, собранных во время рейсов на Иваньковское водохранилище в мае, июле, августе, сентябре и октябре 1972 г. Наибольшее внимание уделялось глубоководному Иваньковскому плесу водохранилища, подверженному влиянию сброса подогретых вод Конаковской ГРЭС. Здесь отбор проб производился на 4—5 станциях, расположенных в приплотинной части водохранилища, — у выхода канала им. Москвы, на расстоянии 5, 10 и 20 км (д. Корчева) от плотины и в районе г. Конакова у водозабора ГРЭС. Перечисленные станции относятся к русловым, глубина в пунктах отбора составляет 12—16 м.

В Волжском плесе отбор проб производился у с. Городня, в Шошинском плесе — выше ж/д моста, в р. Волге — выше г. Калинина у пос. Мигалово, в р. Тверце — в 5—7 км выше устья.

Определение фосфатного и общего фосфора производилось в нефилътрированной воде. Для определения общего фосфора обработка проб, отобранных в мае, июле и октябре, состояла в подкислении крепкой серной кислотой, выдерживании при 95° в течение 45 мин и ультрафиолетовом облучении (Петухова, 1972). Для определения общего фосфора в пробах, отобранных в августе и сентябре, окисление фосфорсодержащих соединений производилось персульфатом по методу Менцеля и Корвина (Menzel and Corwin, 1965) в модификации Э. С. Бикбулатова (1974). Фосфатный фосфор определялся по методу Дениже. Анализы выполнены Л. А. Петуховой и Л. Ф. Генкал.

Как отмечалось ранее (Драчев и др., 1972), основным источником поступления соединений фосфора в водохранилище служит весенний поверхностный сток. В половодье содержание фосфора в воде Волги значительно различается по годам, что обусловлено особенностями снеготаяния и степенью эрозионной активности талых вод. Весной 1972 года содержание общего фосфора в р. Волге было минимальным по сравнению с предыдущими годами. Соответственно более низкие величины содержания общего фосфора наблюдались в этот период во всех плесах водохранилища (табл. 1).

Более низкими оказались и концентрации кремния, в то время как содержание минеральных форм азота, по определениям Н. А. Трифоновой, и суммарного железа было заметно выше в 1972 г., чем в 1970 и 1971 гг. (табл. 1).

Особенности состава биогенных элементов внешних вод, заполнивших

Таблица 1

Содержание биогенных элементов в Ивановском водохранилище в половодье

Дата	Р. Волга	Р. Тверца	Плеса водохранилища							
			Волжский		Иваньковский		Шошинский			
	Фосфор (мкгР/л)									
	PO ₄	Общий	PO ₄	Общий	PO ₄	Общий	PO ₄	Общий	PO ₄	Общий
14—19.V.1970	1	47	10	48	5	60	8	66	5	89
7—13.V.1971	4	48	11	55	16	77	6	75	0	81
5—11.V.1972	3	19	10	58	28	55	11	59	8	68
	Азот (мгN/л)									
	NH ₄	NO ₃	NH ₄	NO ₃	NH ₄	NO ₃	NH ₄	NO ₃	NO ₃	NH ₃
14—19.V.1970	0.01	0.05	0.03	0.20	0.39	0.20	0.14	0.28	0.13	0.02
5—11.V.1972	0.27	0.20	0.86	0.30	0.27	0.60	0.32	0.46	0.25	0.10
	Кремний (мг Si/л)									
14—19.V.1970	1.39		1.60		1.86		1.45		0.62	
7—13.V.1971	1.05		1.48		1.79		1.76		1.80	
5—11.V.1972	1.05		1.00		1.65		1.20		0.50	
	Железо (мг/л)									
14—19.V.1970	0.08		0.33		0.22		0.34		0.03	
7—13.V.1971	0.06		0.26		0.13		0.11		0.12	
5—11.V.1972	0.21		0.26		0.33		0.30		0.35	

Иваньковское водохранилище в 1972 г., обусловлены, по-видимому, не только эрозийной активностью поверхностного стока, но и более значительными попусками воды из Верхне-Волжского бейшлота. Объем весеннего стока в 1971 г., несмотря на маловодность, был таким же, как и в 1972 г. Так, сумма приходных компонентов в водном балансе Ивановского водохранилища составила:

в 1970 г. в апреле 5.946, в мае 1.034 км³.
 в 1971 г. —»— 2.273 —»—0.937
 в 1972 г. —»— 2.438 —»—0.832

Содержание кислорода во всех плесах водохранилища в мае — в период весеннего перемешивания — колебалось от 9.66 до 10.67 мг O₂/л, что соответствовало 85.5 и 94.6% насыщения. Такое же количество кислорода содержалось в воде Волги у Мигалова, минимальное содержание кислорода в этот период наблюдалось в притоках Тверце и Орше — 7.29 и 7.42 мг/л.

В июле детальные исследования кислородного режима в Ивановском плесе водохранилища производились Л. Ю. Казак. Сильный прогрев воды, до 26.5—27.7° в поверхностном слое и 22.5—24.5° у дна, и штилевая погода обусловили стратификацию в распределении кислорода. Послойные определения показали, что в поверхностном 0.5 м слое содержание кислорода составляло 5.39—9.55 мг O₂/л или 62 и 115% насыщения. Близкие величины 5.34—7.93 мг/л (63—94% насыщения) наблюдались на горизонте 2 м. В слое от 5 до 7 м содержание кислорода снизилось до 3.17—5.11 мг/л или 37—60% насыщения, в придонном слое на 3-х станциях из 6—до 2—3% насыщения, а на остальных — до аналитического нуля. Ре-

зультаты послойного определения содержания кислорода на 3-х станциях, расположенных в районе водозабора ГРЭС и ниже выпуска подогретых вод, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание кислорода и фосфатов в Ивановском плесе 19—20 июля 1972 г.

Станция	Горизонт, м	Температура	O ₂ , мг/л	O ₂ , % насыщения	P (PO ₄), мкг/л
У выхода канала им. Москвы	2	25.9	5.34	62.9	66
	12	24.4	2.60	29.0	—
	15	22.5	0.0	0.0	130
Корчева, ниже выпуска подогретых вод	2	27.7	7.11	86.1	148
	12	23.8	2.00	21.5	—
	14	23.0	0.0	0.0	1674
Скрылево, выше водозабора ГРЭС	0.5	27.4	9.55	115.0	—
	5	25.5	5.11	59.8	—
	8	24.0	0.30	3.4	—
	10	23.7	0.15	1.7	—
	12	23.4	0.0	0.0	—

Данные о содержании фосфатов (табл. 2) дают представление о потенциальных запасах соединений фосфора в донных отложениях Ивановского плеса и мобильности этих соединений при отсутствии O₂ и сильном прогреве водной массы. В бескислородных условиях при выпадении сульфидных соединений железа фосфаты переходят в раствор, кроме того при восстановлении трехвалентного железа происходит освобождение фосфатов, адсорбированных гидратами окиси железа. Бактериальный распад органического вещества в отсутствие O₂ также сопровождается выделением фосфатов (Shapiro, 1967). Как видно из табл. 2, количество фосфатов в придонном слое особенно велико на станции у Корчевы, находящейся под непосредственным воздействием подогретых вод и отличающейся высокой продукцией фитопланктона. В приплотинном участке, у выхода канала им. Москвы, содержание фосфатов приближалось к концентрациям общего фосфора, часто наблюдаемым в Ивановском плесе.

В конце июля содержание минерального фосфора в поверхностном слое воды всех плесов водохранилища значительно повысилось. Концентрации общего фосфора оказались выше, чем весной (табл. 3).

Таблица 3

Содержание фосфатного и общего фосфора (мкг Р/л) 29—30 июля 1972 г.

Волга		Тверца		Плеса водохранилища					
				Волжский		Ивановский		Шошинский	
PO ₄	P _{общ.}	PO ₄	P _{общ.}	PO ₄	P _{общ.}	PO ₄	P _{общ.}	PO ₄	P _{общ.}
25	45	30	—	46	64	43	79	43	177

Приведенное в табл. 3 содержание фосфора в Ивановском плесе представляет среднее из 5 определений. Колебания концентраций фосфатов на 5 станциях составляли 34—50 мкг/л, общего фосфора — 68—89 мкг/л.

При относительно низком содержании общего и особенно минерального фосфора в весенних водах и довольно высоком уровне минеральных форм азота в них пополнение запасов соединений фосфора в воде летом за счет восстановительных процессов в донных отложениях обеспечивает повышение уровня первичной продукции и способствует евтрофированию водоема.

Судя по результатам наблюдений над кислородным режимом, в Ивановском плесе водохранилища 4—6 августа развитие фитопланктона достигло силы цветения. На участке плеса ниже выпуска подогретых вод пересыщение кислородом наблюдалось в 8-ми, а у плотины — в 14-метровом слое (табл. 4).

Таблица 4

Содержание кислорода в Ивановском плесе 4—6 августа 1972 г.

Станция	Горизонт, м	мг О ₂ /л	% насы- щения	Температура, °
10 км выше плотины	0.5	17.34	200.0	24.7
	8.0	13.82	153.5	22.4
	14.0	9.52	105.5	22.3
Корчева, ниже выпуска подогретых вод	0.5	15.18	179.6	26.2
	8.0	9.25	—	—
	13.0	6.52	72.7	22.6
Скрылево, выше водозабора ГРЭС	0.5	11.10	124.8	23.1
	8.0	6.23	69.6	22.8
	13.0	1.54	17.1	22.3

Определения, проведенные через полмесяца (табл. 5), показали снижение концентрации фосфатов в поверхностном слое воды Ивановского плеса в среднем до 15 мкг Р/л, по-видимому, за счет потребления фитопланктоном. Содержание общего фосфора (среднее из 5 проб) было таким же высоким, как и в июле после периода стагнации — 77 мкг/л (табл. 3). В придонных пробах содержание фосфатов в среднем равнялось 57 мкг Р/л, что составляло примерно 45% от средней концентрации общего фосфора (129 мкг Р/л). Таким образом, повышение содержания фосфора в придонных слоях происходит не только за счет ортофосфатов, но и более сложных минеральных и органических соединений, причем последние преобладают. Такое соотношение фосфатного и общего фосфора имело место при насыщении воды кислородом до 60%. При более высоком содержании О₂ (81% насыщения) в придонном слое у водозабора ГРЭС увеличения концентрации ортофосфатов и общего фосфора не происходит (табл. 5).

Осенью в начале сентября различие в содержании соединений фосфора в поверхностном и придонном слоях сглаживается (табл. 6), при этом содержание кислорода у дна было не менее 7.09—7.94 мг/л (68—78% насыщения).

В октябре в воде р. Волги у Мигалова наблюдался характерный для меженного стока минимум содержания фосфатного и общего фосфора. В Волжском плесе водохранилища у с. Городня при низких расходах во-

Таблица 5

Содержание кислорода, фосфора и железа в Ивановском плесе 20—23 августа 1972 г.

Станция	Гори- зонт, м	Темпера- тура, в °	О ₂ , мг/л	РО ₄	Р _{общ.}	Fe _{общ.} , мг/л
				мкг Р/л		
У выхода канала им. Москвы	1.5	22.9	7.91	25	87	0.17
	15	21.1	4.18	56	148	0.85
5 км выше плотины	1.5	23.0	8.15	16	84	0.41
	14	21.3	2.76	120	148	1.20
Корчева	1.5	25.5	9.03	12	71	0.14
	15	21.8	0.82	50	130	0.40
Водозабор ГРЭС	1.5	23.0	8.42	4	68	0.25
	8.5	22.2	7.35	10	77	0.20
Устье Мошковичского залива	1.5	28.0	7.88	18	74	0.22
	4.0	23.6	5.06	51	141	0.40

Таблица 6

Содержание фосфатного и общего фосфора (мкг Р/л) осенью 1972 г.

Дата, горизонт	Волга		Тверца		Плеса водохранилища					
					Волжский		Иваньковский		Шошинский	
	РО ₄	Р _{общ.}	РО ₄	Р _{общ.}	РО ₄	Р _{общ.}	РО ₄	Р _{общ.}	РО ₄	Р _{общ.}
9—11 сентября, 1,5 м от поверхности	10	40	50	67	47	87	33	70	37	124
1 м от дна	2	2	2	2	54	107	41	83	35	112
20—22 октября, 1,5 м от поверхности	3	15	32	62	71	89	19	66	20	86
1 м от дна	7	16	—	—	81	86	22	71	15	84

ды Волги отчетливо проявляется влияние сброса сточных вод г. Калинина — содержание фосфатов и общего фосфора здесь резко возросло по сравнению с весенними и летними значениями. В Ивановском плесе в период осеннего перемешивания при высоком содержании О₂ в придонных слоях (87—94% насыщения) концентрация фосфатного и общего фосфора снизилась, но все же оказалась выше таковой в весенних водах. Аналогичным было сезонное распределение соединений фосфора и в Шошинском плесе (табл. 1, 3, 6).

Количественные различия и сезонные особенности распределения фосфора в отдельных плесах водохранилища в р. Волге выше г. Калинина отчетливо видны на графике (рис. 1). Минимальное содержание фосфатов и общего фосфора наблюдалось на р. Волге у Мигалова. Для Волжского плеса, отличающегося высокой проточностью и находящегося под влиянием сброса сточных вод г. Калинина, характерен наиболее высокий уровень содержания фосфатов и осенний максимум фосфатного и общего фосфора. В глубоководном Ивановском плесе отмечены наиболее резкие сезонные колебания содержания фосфатов. В течение лета максимальные концентрации, наблюдающиеся в период стагнации, сменялись минимальными, обусловленными развитием фитопланктона. Максимальное содержание общего фосфора при небольшой амплитуде колебаний наблюдалось в этом плесе летом. Наиболее богаты фосфором воды Шошинского плеса. Здесь, как и в Ивановском плесе, максимальные концентрации общего фосфора обнаружены летом.

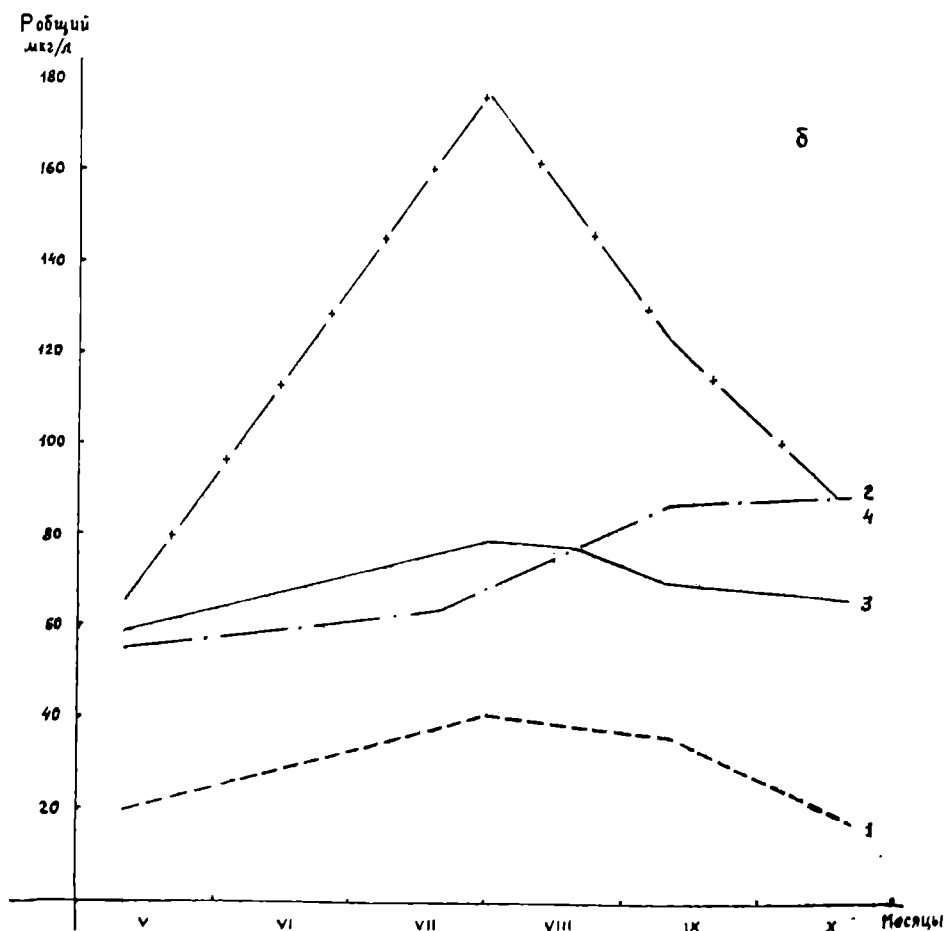
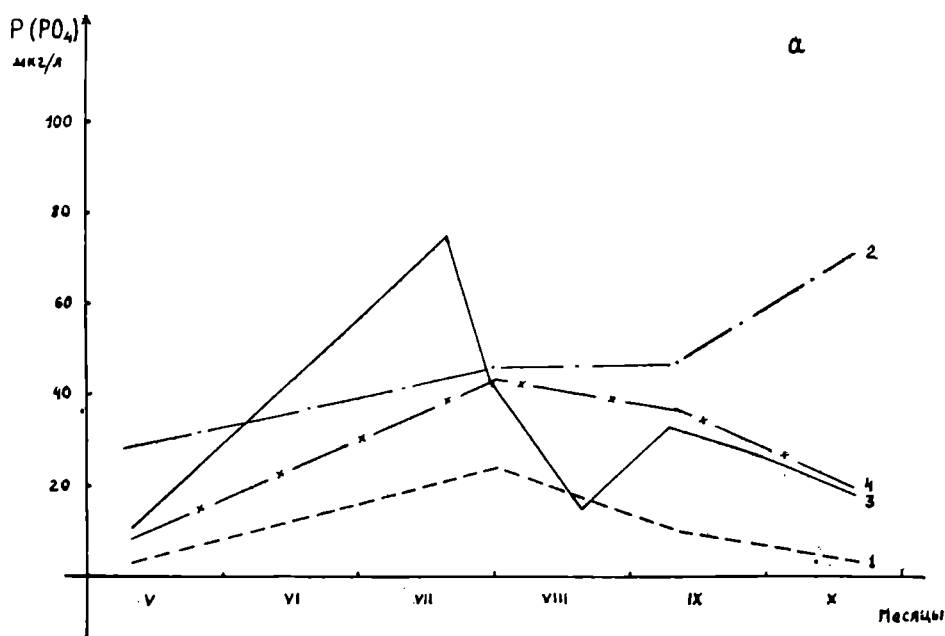


Рис. 1. Сезонные изменения содержания фосфатов (а) и общего фосфора (б) в поверхностном слое плесов водохранилища и р. Волги у пос. Мигалово.
1. Волга у пос. Мигалово; 2 — Волжский плес; 3 — Ивановский плес; 4 — Шошинский плес.

Содержание общего фосфора в городских сточных водах г. Калинин по определениям в мае, августе, и сентябре 1972 г. колебалось незначительно и в среднем составляло 3.30 мг Р/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдения 1972 г. подтвердили полученные ранее данные о различии по годам содержания основных биогенных элементов в весенних водах, заполняющих водохранилище после зимней сработки. В 1972 г. волжские воды в период половодья отличались низким содержанием фосфатов и общего фосфора при относительно высоком уровне минеральных соединений азота.

В период летней стагнации в июле при необычно высоких температурах воды в придонных слоях Ивановского плеса наблюдался резкий дефицит кислорода вплоть до полного исчерпания его запасов. В результате создавшихся восстановительных условий имело место выделение фосфатов из донных отложений. Наибольших количеств оно достигло на участках с высоким содержанием органического вещества в илах (ст. Корчева). Установлено, что в придонных слоях может повышаться не только содержание ортофосфатов, но и более сложных минеральных и органических соединений фосфора.

Включение выделившихся соединений фосфора в круговорот веществ обеспечило более высокий уровень продукционных процессов. Косвенным показателем массового развития фитопланктона в августе 1972 г. служит пересыщение воды O_2 , наблюдавшееся на глубоководных станциях Ивановского плеса в 8-ми метровом слое.

Осенью содержание фосфатов и общего фосфора в Ивановском плесе оказалось более высоким, чем в весенних водах, по-видимому, за счет выделения этих соединений из донных отложений. Последнее может весьма существенно влиять на приходную часть баланса биогенных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

Бикбулатов Э. С. Об определении общего фосфора в природных водах. Гидрохим. материалы. 1974, т. 60.

Драчев С. М., Былинкина А. А., Петухова Л. А. Источники поступления и содержание фосфора в Ивановском водохранилище. Информ. бюлл. Инст. биол. внутр. вод АН СССР. 1972. № 16, с. 48—51.

Петухова Л. А. Об использовании ультрафиолетового облучения при определении общего фосфора в поверхностных водах. Информ. бюлл. Инст. биол. внутр. вод АН СССР. 1972. № 16, с. 71—73.

Menzel D. W. and Corwin N. The measurement of total phosphorus in sea water based on the liberation of organically bound fractions by persulfate oxidation. Limnol. Oceanogr., 1965, v. 10, N 2, p. 280.

Shapiro J. Induced rapid release and uptake of phosphates by microorganisms. 1967. Science, v. 115 (3767), p. 1269—1271.

С.М.ДРАЧЕВ, А. А. БЫЛИНКИНА

О РЕЖИМЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ЗАРЕГУЛИРОВАНИИ р. ВОЛГИ У г. ЧЕБОКСАРЫ

В настоящем сообщении на основании литературных данных и результатов исследований Института биологии внутренних вод АН СССР приводятся соображения о предполагаемом качестве воды Чебоксарского водохранилища.

С устройством плотины у г. Чебоксары на Волге образуется водохранилище объемом 14.2 км^3 , площадью 2421 км^2 . По морфометрическим данным этот водоем будет типичным для равнинных водохранилищ с их отрицательными чертами — малыми глубинами, в среднем — 6.2 м , большой площадью мелководий, затоплением речных долин малых притоков. Отрицательная характеристика Чебоксарского водохранилища усиливается относительно малым объемом полезной емкости — 5.7 км^3 , что составляет 40% полной емкости. Подпорный уровень распространится до Горьковской ГЭС по Волге на расстояние 341 км (по фарватеру) и по Оке — на 183 км .

Качество воды в Чебоксарском водохранилище будет определяться основными источниками питания — водами рек Волги и Оки. Преобладающая масса воды будет поступать через плотину Горьковской ГЭС, в среднем за год — $2830 \text{ м}^3/\text{сек}$. Среднегодовой расход р. Оки у Горбатова составляет $1242 \text{ м}^3/\text{сек}$. В формировании качества воды Горьковского водохранилища и других верхневолжских водохранилищ основную роль играют воды весеннего половодья. Дерново-подзолистые почвы, преобладающие на площади водосбора Верхней Волги, сравнительно мало окультурены; значительная часть бассейна реки покрыта лесом и кустарником. При сравнительно малой населенности, несмотря на присутствие ряда крупных промышленных центров, поверхностный сток в целом сохранил природный характер. В озерной части Горьковского водохранилища перед плотиной по многолетним данным состав воды характеризуется следующими величинами: окисляемость — 13.0 мг О/л , жесткость 1.86 , кальций — 1.28 , магний — 0.57 , щелочность — 1.57 , хлор-ион — 0.07 , сульфат-ион — 0.38 мг-экв/л . Существенной чертой является малое содержание биогенных элементов: фосфора, азота, кремния, железа. По немногим имеющимся данным содержание общего фосфора находится в пределах $20\text{--}40 \text{ мкг/л}$.

Бактериальное загрязнение вблизи городов и промышленных центров имеет локальный характер. Вся озерная часть характеризуется небольшим количеством сапрофитных бактерий, в среднем 208 в 1 мл (Марголина, 1971).

Река Ока, крупнейший приток Волги, берет начало в лесостепной зоне в облсти деградированных черноземов. Лесистость бассейна до г. Орла составляет 3.4%, до Муром — 26% от общей площади. Высокий процент распаханности обуславливает сильное развитие эрозии. В силу указанных причин распределение годового стока весьма неравномерно. На долю весеннего половодья в нижнем течении приходится 73%, летнюю межень — 7—8% и зимнюю — 7—9% годового стока (Бакастов, 1964). В пик весеннего половодья в год с высокой водностью состав воды был следующим: цветность — 64°, окисляемость — 11.3 мг О/л, жесткость — 1.00, кальций — 0.82, магний — 0.18, щелочность — 0.80, хлор-ион — 0.03, сульфат-ион — 0.21 мг-экв/л, сумма ионов — 80.2 мг/л. В маловодный год сумма ионов составила 145.1 мг/л. В период летней и зимней межени за счет грунтового питания сумма ионов в маловодные годы возрастает до 451.7 и 569.3 мг/л соответственно. По содержанию биогенных элементов сток р. Оки значительно богаче волжского стока, что связано с природными условиями бассейна, высокой плотностью населения и мощным развитием промышленности на площади водосбора.

Химический состав и физические свойства воды Чебоксарского водохранилища будут определяться смешением вод Волги и Оки в отношении 7:3 соответственно среднегодовым расходам. В период зимней сработки водохранилища при малых меженных расходах Оки ее влияние будет наименьшим. Окская вода, высоко минерализованная, бедная кислородом, будет прижата к правому берегу и окажет лишь слабое воздействие на всю массу воды. Весной, особенно в многоводные годы, когда сток Оки может превышать волжский, влияние Оки будет наибольшим. В связи с тем, что весенние воды Волги и Оки близки по солевому составу и содержанию органических веществ, влияние окских вод будет прослеживаться по содержанию взвешенных веществ и соединений азота и фосфора. В летне-осенний период среднемесячный минимальный расход Оки при 95% обеспеченности составляет всего 334 м³/сек. Тем не менее именно в этот период следует ожидать максимального воздействия вод Оки на биохимические процессы и режим биогенных элементов. Степень воздействия окской воды в этот период может быть рассчитана ориентировочно в отношении важнейшего биогенного элемента — фосфора. При малом содержании общего фосфора в озерной части Горьковского водохранилища (30 мкг Р/л) при среднем суточном расходе воды за летне-осенний период — 2000 м³/сек в Чебоксарское водохранилище будет поступать с волжскими водами 5.1 тонны Р в сутки. Богатые фосфором — 200 мкг Р/л — воды р. Оки при среднем расходе 700 м³/сек дадут 12.0 тонн Р в сутки. В соответствии с приведенными данными среднее содержание общего фосфора в водохранилище летом составляет 75 мкг Р/л. Такое содержание общего фосфора характерно для Ивановского водохранилища, где величина первичной продукции и вылов рыбы значительно выше, чем в Рыбинском и Горьковском.

Распределение окской воды в водохранилище будет зависеть от суточного и недельного графика работы Горьковской ГЭС, переменного расхода р. Оки в связи с частыми летними паводками, от ветровых дрейфовых и компенсационных течений. Воды Оки останутся прижаты к правому берегу, по-видимому, на протяжении всей речной части Чебоксарского водохранилища и могут быть обнаружены по повышенной минерализации, в частности высокому содержанию натрия, и количеству общего фосфора. Повышенное содержание фосфора и других биогенных элементов у правого берега в условиях подпора будет способствовать развитию фитопланктона.

На участке Оки, где создадутся условия подпора, следует ожидать

массового развития фитопланктона. При этом возможно ухудшение качества воды и затруднения в работе очистных сооружений местных водопроводов. Механическая и биологическая очистка сточных вод Дзержинского промузла и г. Горького существенно не изменит содержание биогенных элементов в стоках, так как процессы биологической очистки лишь в слабой степени снижают содержание общего фосфора и азота. Даже отвод и сброс очищенных сточных вод ниже Горького, ликвидируя опасность загрязнения окских водозаборов, не внесет заметного изменения в режим биогенных элементов на этом участке Оки.

Как показывают расчеты, основная масса соединений фосфора поступает в Оку со сточными водами через Москву-реку. Средняя концентрация в нижнем течении Москвы-реки составляет 850 мкг Р/л, при расходе воды 100 м³/сек. суммарный сброс в Оку составляет 7.3 тонны в сутки. Содержание общего фосфора в Оке выше устья Москвы-реки — 70 мкг Р/л. Если принять эту величину, как характерную для всего бассейна, то в устьевом участке реки при расходе воды 700 м³/сек «фоновое» поступление общего фосфора составит 4.2 т в сутки. В сумме два указанных источника дают 11.5 т/Р в сутки — величину весьма близкую к рассчитанной ранее на основании концентрации общего фосфора и расхода воды в устьевом участке Оки. Таким образом, даже при отводе сточных вод, на участке Оки с замедленным течением режим биогенных элементов будет способствовать частому, продолжительному и интенсивному «цветению» воды.

При современном состоянии очистки сточных вод г. Горького и Дзержинска повышение уровня ухудшит санитарное состояние и качество воды прибрежной зоны. Как показали наблюдения в верховьях Рыбинского водохранилища (Сологуб, 1957), ничтожные по объему сбросы сточных вод сильно загрязняют береговую полосу. Стоки, сильно загрязненные бактериями, распространяются узкой полосой в несколько метров ширины вдоль берега вверх и вниз по течению. Особо тяжелые условия при подпоре создадутся в приустьевых участках малых рек и ручьев, через которые в настоящее время сбрасываются промышленные и бытовые сточные воды (рр. Левинка, Бурнаковка, Ржавка, Рахма и др.). Здесь будет происходить накопление донных отложений, развитие анаэробных процессов и резкое ухудшение качества воды.

После осуществления грандиозных планов переустройства канализации, очистных сооружений и переброски сточных вод на 45 км ниже Горького, следует ожидать значительного снижения загрязненности воды вблизи городов и населенных мест, расположенных по берегам верхней речной части водохранилища. Мощный выпуск сточных вод в объеме около 18 м³/сек ниже Горького отрицательно скажется на качестве воды в районе выпуска, что может быть обнаружено по бактериальным показателям.

В озерной части водохранилища качество воды будет отвечать требованиям, предъявляемым к источникам централизованного водоснабжения.

ЛИТЕРАТУРА

- Бакастов С. С. Некоторые данные по гидрологии реки Оки от Калуги до устья. Тр. Зоологического института. 1964, т. 32, с. 11—23. Изд. «Наука», М.—Л.
- Марголина Г. Л. Микробиологическая характеристика Горьковского водохранилища и интенсивность распада органического вещества. Тр. Института биол. внутр. вод АН СССР, 1971, вып. 21(24), с. 43—47. Изд. «Наука». Л.
- Сологуб А. М. Гигиеническая оценка Рыбинского водохранилища в районе Череповца. Гигиена и санитария. 1957, № 11, с. 15—20.

Н. А. КУДРЯВЦЕВА

О ВЛИЯНИИ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ВОДЕ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ

Определение натрия и калия в природных водах методом пламенной фотометрии проводится в основном без отделения взвешенных веществ (Мун и др., 1962; Морачевский, 1964; Енаки, 1966). При большом количестве взвеси с целью устранения возможной закупорки капилляров прибора крупными частицами рекомендуется отделять их центрифугированием, фильтрацией или отстаиванием (Бурриель-Марти, Рамирес-Муньос, 1962; Полуэктов, 1967).

Цель настоящего исследования — выяснить влияние присутствия взвеси различной степени дисперсности на определение натрия и калия методом пламенной фотометрии.

Рассчитав вынос щелочных металлов в океан, Н. П. Морозов (1969) показал, что натрий, поступающий с речным стоком в ионной форме, составляет 65% от общего выноса. Основное количество калия поступает в океан в составе взвешенных наносов.

При изучении минералогического состава взвешенных наносов рек Аму-Дарьи и Куры И. Н. Горбуновым (1958) было найдено, что во взвеси преобладают минералы, в состав которых входит калий и натрий, — бейделит, гидрослюда, калиевые полевые шпаты. В работе А. А. Ивановой и Г. С. Коновалова (1971) приводятся количественные соотношения различных минералов во взвешенных веществах ряда крупных горных и равнинных рек Советского Союза. Авторы показали, что значительную часть взвешенных веществ составляют глинистые минералы: гидрослюда, монтмориллонит, каолинит. Относительное содержание указанных минералов во всей пробе взвешенных веществ около 27%. В глинистых минералах окись калия составляет от 2 до 8%, окись натрия значительно меньше — от 0.1 до 3% (Лазаренко, 1971). В соответствии с терминологией, применяемой в пламенной фотометрии, минералы, содержащие натрий и калий и дающие излучение в пламени пропан-бутан-воздух, обозначают как легколетучие соединения этих элементов. Натрий и калий, входящие в состав минералов и определяющиеся только после разложения последних фтористоводородной кислотой, обозначают как труднелетучие соединения указанных элементов. На основании приведенных данных можно предположить, что присутствие во взвешенных веществах минералов, содержащих натрий и калий, будет сказываться на определении этих металлов в нефилтрованной воде методом пламенной фотометрии.

Для решения поставленных задач проведены две серии лаборатор-

ных опытов. В первой серии использовалась вода с природным содержанием взвешенных веществ и щелочных металлов. Во второй серии опытов к природной воде добавлялись взвешенные вещества и щелочные металлы.

Для первой серии опытов вода отбиралась в зимний период в Волжском плесе Рыбинского водохранилища. Опыты ставились в полиэтиленовых сосудах емкостью 7—10 литров. Сосуды заполнялись исследуемой водой на 4/5 объема. Для равномерного распределения взвеси содержимое бутылей тщательно перемешивалось. Сразу же отбиралась проба для определения общего содержания взвеси и щелочных металлов в исходной воде. После этого сосуды устанавливали на лабораторном столе для отстаивания. Через определенные промежутки времени отбирали пробы. Сроки отбора и слой, из которого отбирали пробы, рассчитывали, исходя из скорости осаждения частиц определенного размера (Быков, Васильев, 1965). Предполагалось, что в пробах при температуре 15—20° через указанные промежутки времени содержалась взвесь следующего механического состава:

Сроки отбора проб	Слой, из которого отбирались пробы, в см	Наибольший диаметр частиц в пробе, в мкм
18 мин. 42 сек.	10	10
15 час. 35 мин.	5	1
4 суток	14	0.5

В исследованных образцах воды определялось содержание взвешенных веществ путем фильтрации воды через мембранный фильтр № 2 и последующего взвешивания задержанной на фильтре взвеси.

Натрий и калий определяли на пламенном фотометре ФПФ-58. Чувствительность данного прибора для натрия составляла 0.05 мг/л, для калия — 0.03 мг/л. При концентрации натрия 5—10 мг/л точность метода составляла 1.9%, при содержании 2.5—5.0 мг/л калия точность метода равна 2.4%. Для концентраций натрия и калия ниже указанных величин точность метода снижается до 6%.

Щелочные металлы определялись в фильтрованной, нефilterованной воде и сухом остатке нефilterованной воды, обработанном фтористоводородной кислотой.

Содержание натрия и калия в фильтрованной воде соответствует концентрации этих элементов, находящихся в основном в ионной форме. Исследуемую воду фильтровали через мембранный фильтр № 2. Предварительно фильтры кипятились в дистиллированной воде с добавлением 2—3 мл соляной кислоты и несколько раз без добавки кислоты до полного отсутствия натрия и калия в воде после кипячения фильтров. Мембранные фильтры № 2 имеют средний диаметр пор 0,5 мкм. Следовательно, в фильтрате будут находиться частицы взвеси размером менее 0.5 мкм.

В нефilterованной воде щелочные металлы определялись сразу же после отбора проб с тем, чтобы имеющаяся в исследуемом образце взвесь поступала в пламя фотометра вместе с водой. В результате этого в нефilterованной воде определяется не только ионный натрий и калий, но и связанный с легколетучими соединениями взвеси.

Определение валового натрия и калия проводилось в сухом остатке нефilterованной воды. Определенный объем нефilterованной воды выпаривался в платиновых чашках досуха в сушильном шкафу при тем-

пературе 100—105°. Для разрушения минералов, содержащих щелочные металлы, сухой остаток обрабатывался фтористоводородной и серной кислотами. В присутствии серной кислоты фториды металлов разлагаются и переходят в сульфаты. Удаление избытка фтористоводородной и серной кислот проводили прокаливанием пробы при температуре 450—500°. Осадок растворяли в 10%-ной соляной кислоте. Шкала стандартных растворов готовилась с добавлением такого же количества кислоты, как и при обработке проб (Алексеева, 1965).

В декабре 1970 г. в исходной пробе, содержащей 2.0 мг/л взвеси, практически весь натрий и калий находится в ионной форме (табл. 1 и 2). Содержание легко- и труднолетучих соединений натрия и калия в данном количестве взвеси очень мало и находится на пределе точности используемой методики. В опытах с содержанием взвешенных веществ 1.5—1.8 мг/л получены аналогичные данные.

Таблица 1

Влияние взвеси на содержание натрия в воде (мг/л)

Проба	Наиболь- ший диа- метр ча- стиц, в мм	Количество взвеси	Н а т р и й				
			Валовой	Ионный	Взвешенный		
					общий	легко- лету- чий	труд- ноле- тучий
16.XII—70 г.							
Исходная		2.0	12.3	12.0	0.3	Нет	0.3
После отстоя	0.001	1.4	11.7	11.2	0.5	0.3	0.2
То же	0.0005	0.2	11.3	11.3	Нет	Нет	Нет
7.IV—71 г.							
Исходная		9.6	10.8	10.0	0.8	0.8	Нет
После отстоя	0.001	6.3	10.5	10.0	0.5	0.5	Нет
То же	0.0005	0.7	9.7	9.5	0.2	0.15	0.05

Таблица 2.

Влияние взвеси на содержание калия в воде (мг/л)

Проба	Наиболь- ший диа- метр ча- стиц, в мм	Количество взвеси	К а л и й				
			Валовой	Ионный	Взвешенный		
					общий	легко- лету- чий	трудно- лету- чий
16.XII—70 г.							
Исходная		2.0	2.55	2.50	0.05	Нет	0.05
После отстоя	0.001	1.4	2.40	2.20	0.20	Нет	0.20
То же	0.0005	0.2	2.20	2.20	Нет	Нет	Нет
7.IV—71 г.							
Исходная		9.6	3.85	3.50	0.35	0.30	Нет
После отстоя	0.001	6.3	3.80	3.50	0.30	0.30	Нет
То же	0.0005	0.7	3.30	3.30	Нет	Нет	Нет

При содержании взвеси 9.6 мг/л в исходной пробе концентрация растворенного натрия и калия составляла 90—92% от валового. Щелочные металлы, по-видимому, находятся во взвеси в основном в виде легко-

летучих соединений, так как они обнаружены методом пламенной фотометрии без предварительной обработки.

В вегетационный период в воде водохранилищ Верхней Волги содержание натрия колеблется в пределах 3—5 мг/л, калия 1.0—1.5 мг/л. При таких концентрациях щелочных металлов присутствие взвеси в количестве 10 мг/л может завышать истинную концентрацию ионного натрия и калия на 15—30%.

В течение опыта при отстаивании происходит изменение количества взвеси и ее механического состава. В конце опыта исследуемые образцы воды содержали взвеси с диаметром 0.5 мкм и менее.

Осаждение основного количества взвеси (90%) приводит к снижению не только валового, но и ионного натрия и калия. Изменения валового натрия и калия находятся на пределе точности используемой методики, но отмечены во всех опытах.

В воде, содержащей тонкодисперсную фракцию взвеси, концентрация валового и ионного натрия и калия одинакова (табл. 1 и 2).

В зимний период в воде рек и водохранилищ содержится минимальное количество взвешенных веществ. Наибольшее количество взвеси в водоемах отмечено в период половодья. По данным Н. А. Зиминой (1963), весной 1960—1961 гг. в Волжском плесе Рыбинского водохранилища максимальное содержание взвеси было 50—70 мг/л. В малых притоках Волжского плеса — рр. Ильдь, Латка, Шумаровка в период весеннего половодья в 1968 г., по нашим данным, количество взвеси достигало 138 мг/л.

Для выяснения влияния взвеси на определение щелочных металлов в воде в период половодья проведена вторая серия опытов с добавлением взвешенных веществ и щелочных металлов в количестве, близком к содержанию их в водоемах в этот период. В опыте использовалась вода из Рыбинского водохранилища, отобранная в начале лета. Предварительно вода отстаивалась с тем, чтобы осадить основное количество природной взвеси. В воде, взятой для опыта, содержание природной взвеси не превышало 0.5 мг/л.

Для добавок использовался образец безвалунного суглинка, отобранный на глубине 2-х метров в районе пос. Борок. Механический состав суглинка определялся на фракционном приборе для частиц размером 50—200 микрон. Фракции суглинка менее 50 микрон разделялись пипеточным методом (Быков, Васильев, 1965). Механический состав суглинка был следующим:

Диаметр частиц в мм	Вес частиц в %
0,2—0,1	2.8
0,1—0,05	32.3
0,05—0,01	5.8
0,01—0,005	8.8
0,005—0,0005	21.6
<0,0005	28.8

Валовое содержание натрия в суглинке $0.8 \pm 0.1\%$ и калия $2.60 \pm 0.31\%$ на сухое вещество при 105° . В опытные сосуды суглинок вносился в виде суспензии, приготовленной путем смешения навески суглинка с водой в отношении 1:3. После добавления рассчитанного количества суглинка предполагалось получить концентрации взвеси в воде

80; 200; 300 мг/л. Практически получены следующие концентрации взвеси: для первого и второго сосудов 62 и 80 мг/л, для третьего и четвертого соответственно 195 и 180 мг/л, для пятого и шестого 310 и 290 мг/л.

В опытные сосуды добавляли натрий и калий в количествах, наиболее характерных для периода половодья. Так, в 1, 3, 5 сосудах содержание натрия до добавки взвеси равно 2.0 мг/л, калия 2.1 мг/л. Во 2, 4, 6 сосудах концентрация натрия в воде до внесения взвеси равнялась 4.5 мг/л, калия — 4.0 мг/л.

Сроки отбора проб устанавливались так же, как и в первой серии опытов. В исследованных образцах воды определялось содержание взвешенных веществ, валового, ионного и взвешенного натрия и калия. Методика определения описана выше.

После прибавления взвеси в воде опытных сосудов отмечалось увеличение ионного натрия и калия по сравнению с первоначальной концентрацией этих катионов. Повышение ионного калия и натрия, вероятно, происходит за счет перехода в воду щелочных металлов, находящихся на поверхности кристаллической решетки минералов. При содержании взвеси 62—310 мг/л концентрация ионного натрия возрастает на 0.1—0.4 мг/л, содержание ионного калия повышается на 0.2—1.0 мг/л.

В воде при наличии взвеси помимо ионного натрия и калия найдены легко- и труднолетучие соединения щелочных металлов. Легколетучие соединения рассчитывались по разности содержания натрия и калия в нефилтрованной и филтрованной воде, труднолетучие — по разности валового и растворенного в нефилтрованной воде. При 310 мг/л взвеси в исходной пробе легколетучего натрия содержалось 0.70 и легколетучего калия 2.0 мг/л (табл. 3 и 4). Таким образом, при 310 мг/л взвеси содержание легколетучего калия близко к обычной для природных вод концентрации этого элемента. Следовательно, при определении калия в нефилтрованной воде методом пламенной фотометрии могут быть получены данные, не соответствующие ионной концентрации этого элемента.

Таблица 3

Влияние взвешенных веществ на содержание натрия в воде при добавлении взвеси, мг/л (исходное содержание натрия — 2.0 мг/л)

Наибольший диаметр частиц, в мм	Количество взвеси	Натрий				
		Валовой	Ионный	Взвешенный		
				общий	легколетучий	трудно-летучий
Сосуд № 1						
0.2	62.0	2.85	2.00	0.85	0.20	0.65
0.001	38.0	2.45	2.00	0.45	0.10	0.35
0.0005	12.0	2.30	2.00	0.30	нет	0.30
Сосуд № 3						
0.2	195.0	3.45	2.10	1.35	0.30	1.05
0.001	102.0	2.70	2.10	0.60	0.15	0.45
0.0005	20.4	2.50	2.05	0.45	нет	0.45
Сосуд № 5						
0.2	310.0	4.00	2.20	1.80	0.70	1.10
0.001	184.0	3.25	2.10	1.15	0.10	1.05
0.0005	25.0	2.40	2.10	0.30	нет	0.30

Таблица 4

Влияние взвешенных веществ на содержание калия в воде при добавлении взвеси, в мг/л (исходное содержание калия 2.1 мг/л)

Наибольший диаметр частиц, мм	Количество взвеси	Калий				
		Валовой	Ионный	Взвешенный		
				общий	легко-летучий	трудно-летучий
Сосуд № 1						
0.2	62.0	3.80	2.00	1.80	0.35	1.45
0.001	38.0	3.35	1.60	1.75	0.55	1.20
0.0005	12.0	2.20	1.50	0.70	0.55	0.15
Сосуд № 3						
0.2	195.0	7.0	2.20	4.80	1.20	3.60
0.001	102.0	5.75	1.35	4.40	1.40	3.00
0.0005	20.4	2.35	1.40	0.95	0.45	0.50
Сосуд № 5						
0.2	310.0	10.70	2.80	7.90	2.00	5.90
0.001	184.0	9.70	2.15	7.55	0.75	6.80
0.0005	25.0	2.90	1.90	1.00	0.50	0.50

Влияние взвеси на натрий выражено в меньшей степени, однако, и его необходимо учитывать.

После 4-суточного отстаивания происходит осаждение частиц взвеси более 0.5 мкм. По мере отстаивания наблюдается снижение не только взвешенного натрия и калия, но и ионного. Концентрация ионного натрия в большинстве случаев изменяется очень незначительно (табл. 3 и 5).

Таблица 5

Влияние взвешенных веществ на содержание натрия в воде при добавлении взвеси, мг/л (исходное содержание натрия 4.5 мг/л)

Наибольший диаметр частиц, в мм	Количество взвеси	Натрий				
		Валовой	Ионный	Взвешенный		
				общий	легко-летучий	трудно-летучий
Сосуд № 2						
0.2	80.0	5.10	4.45	0.65	0.35	0.30
0.001	44.0	5.00	4.50	0.50	0.10	0.40
0.0005	16.7	4.50	4.30	0.20	нет	0.20
Сосуд № 4						
0.2	180.0	6.20	4.60	1.60	0.70	0.90
0.001	104.0	5.75	4.60	1.15	0.25	0.90
0.0005	20.5	4.50	4.30	0.20	нет	0.20
Сосуд № 6						
0.2	290.0	7.50	4.90	2.60	1.00	1.60
0.001	122.0	5.85	4.60	1.20	0.20	1.00
0.0005	28.5	4.30	4.00	0.30	0.05	0.25

Снижения эти находятся практически на пределе чувствительности методики. Изменения в содержании ионного калия составляли от 0.5 до 2.0 мг/л (табл. 4 и 6).

Таблица 6

Влияние взвешенных веществ на содержание калия в воде при добавлении взвеси, мг/л (исходное содержание калия 4.0 мг/л)

Наибольший диаметр частиц, в мм	Количество взвеси	Калий				
		Валовой	Ионный	Взвешенный		
				общий	легко-летучий	трудно-летучий
Сосуд № 2						
0.2	80.0	5.80	4.00	1.80	0.55	1.25
0.001	44.0	5.00	3.65	1.35	0.45	0.90
0.0005	16.7	4.10	3.30	0.80	0.60	0.20
Сосуд № 4						
0.2	180.0	8.50	4.95	3.55	0.95	2.60
0.001	104.0	6.00	3.50	2.50	0.65	1.85
0.0005	20.5	4.70	3.60	1.10	0.80	0.30
Сосуд № 6						
0.2	290.0	9.70	5.00	4.70	1.30	3.40
0.001	122.0	6.10	3.55	2.55	1.95	0.60
0.0005	28.5	3.90	3.00	0.90	0.60	0.30

Наибольшие изменения отмечены в содержании легко- и трудно-летучих соединений натрия и калия. Концентрация легколетучих соединений натрия в основном снижается за счет крупнодисперсных фракций (более 1 мкм). В тонкодисперсной фракции легколетучих соединений натрия не обнаружено вовсе.

Большой разброс данных не позволяет делать какие-либо выводы о содержании легколетучих соединений калия в различных фракциях взвеси. В процессе фотометрирования исследуемая вода подается в пламя через распылитель. Распыление анализируемой пробы длится 15—20 сек. При большом количестве взвеси за этот промежуток времени, по-видимому, происходит частичное осаждение и изменение механического состава взвеси, которая попадает в пламя прибора. Это, по-видимому, является основной причиной непропорционального возрастания содержания легколетучих соединений калия при различных добавках взвеси.

На основании полученных данных рассчитано, что в 1 мг взвеси (суглинка) содержалось натрия, входящего в состав легколетучих соединений — 0.003 мг или 37.5% от валового содержания этого элемента во взвеси. Содержание калия, находящегося в составе легколетучих соединений в данном количестве взвеси составляло 0.006 мг или 23.1% от валового.

ВЫВОДЫ

В поверхностных водах натрия и калий присутствуют не только в ионном, но и связанном состоянии, в основном, с силикатами. При определении методом фотометрии пламени часть связанных со взвесью ще-

лочных металлов освобождается. При высоком содержании терригенной взвеси и малом содержании растворенного калия и натрия при определении последних необходимо учитывать присутствие во взвесьях легколетучих соединений щелочных металлов. Баловое содержание натрия и калия может быть определено после обработки сухого остатка воды фтористоводородной кислотой.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Алексеева Д. М. Пламенно-фотометрический и трилонометрический метод определения щелочных металлов в растениях. Почвоведение. 1965, № 5, с. 63—67.

Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М., Изд. МГУ, 1961.

Быков В. Д. Васильев А. В. Гидрометрия. Л., Гидрометеиздат, 1965.

Бурриель-Марти Ф., Рамирес-Муньос Х. Фотометрия пламени. М., Изд. ИЛ, 1962.

Горбунов Н. И. Минералогический состав взвесей рек Аму-Дарья и Куры. Тр. Почв. Инст. им. В. В. Докучаева, 1958, т. 53.

Енаки И. Г. К методике пламенно-фотометрического определения содержания Na и K в пресных водах. Гидробиол. журнал, 1966, т. 11, № 5, с. 89—94.

Зиминова Н. А. Количественная характеристика взвесей Рыбинского водохранилища. Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, 1963, вып. 6(9), с. 230—249.

Иванова А. А. и Коновалов Г. С. О механическом и минералогическом составе взвешенных веществ некоторых рек Советского Союза. Гидрохим. матер., 1971, т. 55, с. 79—89.

Лазаренко Е. К. Курс минералогии, М., Изд. «Высшая школа», 1971.

Морачевский Д. Е. К вопросу о соотношении Na и K в речных водах. Тр. ЛГИ. 1964, вып. 26, с. 325—334.

Морозов Н. П. К геохимии щелочных элементов в речном стоке. Геохимия. 1969, № 6.

Мун А. И. Морозов Н. П. Бектуров А. Б. Некоторые данные о содержании K в поверхностных водах Казахстана. Изв. АН Каз. ССР, 1962, сер. хим., вып. 2(22).

Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., изд. «Химия», 1967.

Б. В. ДОВБНЯ, В. Е. СИНЕЛЬНИКОВ

**ОБНАРУЖЕНИЕ ВСПЫШЕК ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ПОМОЩЬЮ
СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ИМПУЛЬСОВ
ФОТОЭЛЕКТРОННОГО УМНОЖИТЕЛЯ**

При превращениях в водоеме легкоокисляющихся органических веществ в качестве промежуточных продуктов образуются короткоживущие активные соединения и частицы. Некоторые из них можно обнаружить с помощью хемилюминесценции, возникающей в результате освобождения энергии при переходе молекул из возбужденного состояния в основное или вследствие взаимодействия частицы с окружающими молекулами. При изучении этого свечения используют установки для регистрации слабых световых потоков. Существенное значение имеет повышение чувствительности установок. Для обнаружения отдельных световых сигналов хеми- и биохемилюминесценции мы предлагаем использовать спектральный метод анализа импульсов фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).

Теоретические предпосылки метода следующие. Фотон, испускаемый природной водой в реакциях метаболизма обитающих в ней организмов, выбивает из фотокатода ФЭУ фотоэлектрон, который в зависимости от первоначальной энергии кванта света обладает собственной энергией 1—4 эв. В промежутке между фотокатодом и 1-м динодом он ускоряется, и в результате размножения на динодной системе фотоумножителя число электронов увеличивается до 10^6 — 10^9 . В сумме они образуют выходной импульс тока ФЭУ, который после усиления регистрируется пересчетной установкой. Каждый в отдельности взятый импульс характеризуется частотой следования, амплитудой, длительностью, формой импульса и отдельных его участков. В частотной характеристике выходного импульса проявляется зависимость первоначальной скорости фотоэлектрона от энергии вспышки воды, свечение которой регистрируется с помощью ФЭУ.

При изучении био- и хемилюминесценции до сих пор обращали внимание на интенсивность свечения и суммарный его спектр. Мы предлагаем исследовать не суммарные характеристики, а характеристики каждого импульса в отдельности. В частности, изучение частотных характеристик оказывается возможным при использовании гармонического анализа.

Выходной импульс тока ФЭУ на основании преобразования Фурье можно представить в виде частотного спектра $f_{\text{вых}}(x)$. Гармонический анализ позволяет разложить импульс тока или напряжения сложной формы в ряд простых гармоник, связанных с амплитудно-частотными и

фазово-частотными характеристиками выходного сигнала (Харкевич, 1962). Импульсы фона и сигнала хеми- и биохемилюминесценции отличаются как раз теми характеристиками, которые проявляются в частотных спектрах ряда Фурье.

Блок-схема установки показана на рис. 1. Первая часть установки, состоящая из ФЭУ-42Б, помещенного в измерительную камеру, широкополосного импульсного усилителя УШ-2, пересчетного устройства — работает в режиме счетчика квантов. Вторая часть установки работает в режиме анализатора квантов. Она состоит из блоков, которые позволяют визуально наблюдать отдельные импульсы, хранить их для воспроизведения с использованием различных устройств и анализировать.

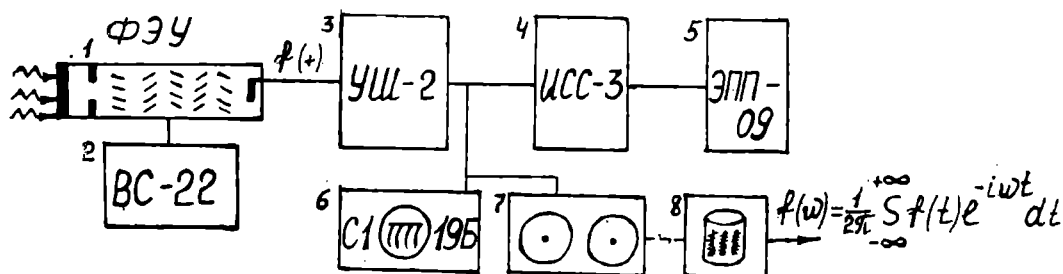


Рис. 1. Блок-схема установки, работающей в режиме анализатора квантов: 1) фотоэлектронный умножитель ФЭУ-42Б; 2) высоковольтный стабилизатор ВС-22; 3) широкополосный импульсный усилитель УШ-2; 4) интегратор скорости счета ИСС-3; 5) самописец ЭПП-09 мз; 6) осциллограф С1-19Б; 7) магнитофон «Аврора-стерео»; 8) анализатор колебаний (сонограф).

С помощью осциллографа С-19Б, подключенного параллельно магнитофону, контролировалось наличие сигналов, которые поступают на вход магнитофона и очень ориентировочно оценивалось их количество в процессе протекания опыта. Это было необходимо для подбора условий, при которых записывали сигналы на магнитную ленту с целью их дальнейшего анализа. Скорость поступления сигналов на вход магнитофона должна быть не выше 100 имп/сек. При большей скорости анализ отдельных импульсов оказывался невозможным. Сигналы записывались на магнитофоне «Аврора-стерео» (магнитная лента тип 10 и 10 а) при максимальной скорости записи 19 см/сек. Магнитная запись электрических сигналов представляет собой удобную форму хранения, пересылки и многократного воспроизведения информации, поступающей с выхода ФЭУ. Воспроизведение записи на слух также позволяет получить предварительную информацию о ее качестве. В то же время использование бытового магнитофона имеет ряд ограничений: 1) небольшой частотный диапазон; 2) запись регистрируемых сигналов по длительности не превышает 1 мсек, с искажениями 0.4 мсек; 3) имеются колебания отдельных параметров звукозаписи, контролируемых с помощью тест-фильмов.

В процессе записи сигналов на магнитную ленту диапазон частот, исследованных с помощью анализатора колебаний, был расширен в несколько раз. В этом случае сигналы, поступающие с выхода ФЭУ записывались на магнитную ленту со скоростью 19 см/сек, а потом отдельные участки записи воспроизводились на том же магнитофоне перед регистрацией на анализаторе колебаний со скоростью 9 или 4 см/сек. Частота выходного сигнала связана со скоростью записи. Поэтому на вход анализатора колебаний поступали сигналы, максимальная частота которых бы-

ла в 4.7 раза ниже, чем первоначально записанная. Этот прием позволил анализировать сигналы с максимумом частоты до 35 кгц. Анализировались также и более высокие частоты, но в искаженном виде. Возможность анализа сигнала данной частоты определяется частотным диапазоном магнитофона. У «Аврора-стерео» частотный диапазон до 16 кгц, а при анализе благодаря трансформации записывались сигналы до 60 кгц. В диапазоне 16—60 кгц коэффициент усиления магнитофона падал с возрастанием частоты. Поэтому записывались только сигналы, имевшие большую амплитуду на высоких гармониках.

Анализ информации, записанной на магнитофон, осуществляется с помощью анализатора колебаний звуковых и дозвуковых частот (сонографа) фирмы Kay electric company (США). Этот прибор предназначен для непрерывной визуальной записи сигналов сложной формы. Анализировалось: 1) общее число импульсов фона и полезного сигнала за конкретный промежуток времени; 2) частота следования, длительность паузы между импульсами и пачками импульсов; 3) максимальная частота ($f_{\text{макс}}$) и распределение интенсивности по частотам у каждого отдельно рассматриваемого импульса; 4) зависимость средней амплитуды колебаний от времени. Анализатор колебаний имеет 4 диапазона частот: $5 \div 500$ гц; $50 \div 1500$ гц; $50 \div 5000$ гц; $150 \div 15000$ гц. Требуемый уровень входного сигнала 3 мкв. Прибор позволяет получить спектральное разложение электромагнитных колебаний каждого отдельного импульса и таким образом выбрать среди многочисленных импульсов фона единичные импульсы полезного сигнала.

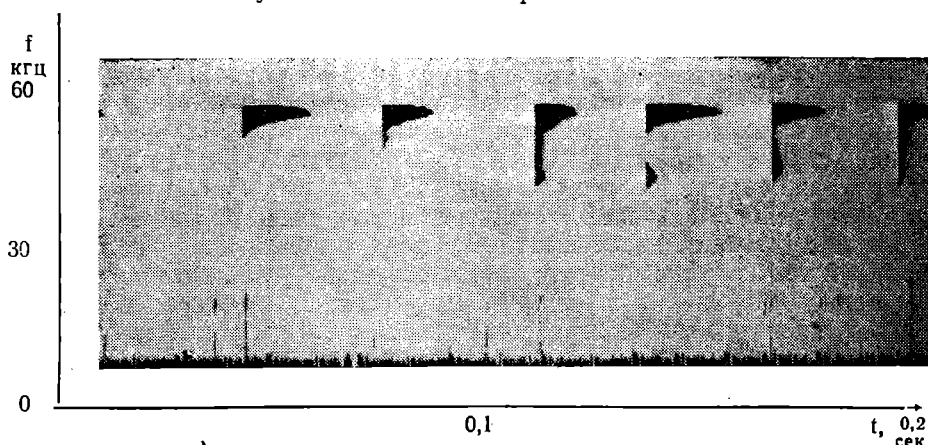
С помощью анализатора колебаний каждый импульс разлагается на гармоники в соответствии с преобразованием Фурье. Интеграл Фурье дает разложение импульса тока в непрерывный спектр:

$$f_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (1)$$

При этом частоте ω соответствует плотность спектра $f(\omega)$. При исследовании сигналов, записанных на магнитную пленку, последовательно анализировались участки с зафиксированными сигналами, поступавшими за промежуток времени 0.2; 0.4 или 0.8 сек. Каждый импульс тока ФЭУ с помощью анализатора колебаний сканируется по всему диапазону частот от 50 гц до максимальной частоты, обусловливаемой частотной характеристикой магнитофона. Отдельной частоте ω соответствует своя плотность спектра (1), что при записи импульсов на диаграмме выражается в виде горизонтальных линий различных размеров (рис. 2). Запись производилась на листке электропроводящей бумаги размером 32×15 см (при протекании тока). На рис. 2 показана запись импульсов фона и разрезов некоторых из них. Здесь по вертикальной оси отложена частота, а по горизонтальной время. Время записи диаграммы с учетом трансформации скорости записи на магнитофоне равно 0.2 сек. За этот промежуток времени зарегистрировано 11 имп, что совпало с фоном 50 имп/сек по шкале интегратора скорости счета ИСС-3. При большом количестве импульсов нередко время их следования составляет 0,3 мсек, что соответствует расстоянию на диаграммной бумаге 0.5 мм. Для подсчета числа импульсов и качественной их характеристики пользовались лупой. Рассмотрение записи импульсов с помощью лупы позволяет разделить 2 сигнала слитых при записи. При рассмотрении тонкой структуры записи импульсов видно, что отдельные их участки неравномерны по толщине.

Для анализа первого и второго родов (подсчета общего числа им-

пульсов фона и полезного сигнала, частоты следования импульсов) имеет значение длительность регистрации. Для выделения одного импульса полезных сигналов из фоновых мы рассматривали характеристики всех импульсов фона, записанные при данном режиме работы установки, а затем выделяли импульсы отличные от фона.



Р и с. 2. Запись импульсов фона. Темная полоса у основания снимка — непрерывная запись в области 0—100 гц — шумы широкополосного усилителя и магнитофона. «Разрезы» получены для 6 импульсов.

При визуальном рассмотрении диаграммных записей осуществляет анализ 3-го рода — определение $f_{\text{макс}}$. На рис. 2 импульсы располагаются по шкале частот в пределах от 0 до 20 кГц. После регистрации отдельных импульсов на этой же диаграммной бумаге осуществляется запись формы частотного распределения отдельных импульсов, называемой «разрезом». «Разрезы» 6 импульсов располагаются в верхней части рисунка. При рассмотрении разрезов необходимо учесть, что значение осей будет иное, чем при регистрации импульсов. Шкала частот (вертикальная) имеет обратный отсчет, сверху вниз, а по горизонтальной оси откладывается спектральная плотность. В качестве объектов для изучения хемилюминесценции с помощью установки для анализа квантов были отобраны поверхностная пленка, водоросли перифитона и вода из опытных аквариумов, в которых изучали условия окисления жиров и масла. Обнаружить хемилюминесценцию воды и свечение водорослей перифитона с помощью обычно используемого счета квантов не удалось. В поверхностной пленке, представляющей собой концентрат органических и минеральных веществ обнаруживалось небольшое свечение (Драчев, Синельников, 1972), но из-за небольшой интенсивности исследовать его природу не удавалось. Сравнение интенсивности хемилюминесценции отобранных объектов показало, что наиболее ярким свечением обладали вещества поверхностной пленки в сухом состоянии (табл.)

Интенсивность свечения поверхностной пленки была в 30—60 раз меньше. В числе полезных сигналов от поверхностей пленки и плотного остатка найдены записи импульсов, $f_{\text{макс}}$ которых выше, чем фоновые. Интенсивность хемилюминесценции воды была в 2—4 раза ниже, чем поверхностной пленки. При регистрации фона после длительной работы с поверхностной пленкой, а также с плотным остатком наблюдается рост количества импульсов фона по сравнению с числом импульсов, зарегистрированных до начала работы с объектом исследования.

На рис. 3 и 4 показаны результаты регистрации фона до и после работы с плотным остатком поверхностно-активных веществ. Как видно из

Результаты регистрации хемилюминесценции с помощью установки для анализа квантов

Объект исследования	Фон установки, имп/сек		Свечение объекта, имп/сек	f макс фона, кгц	f макс объекта кгц
	до регистрации свечения объекта	после регистрации свечения объекта			
Поверхностная пленка	118	109	5	20	20—25
То же	76	95	11	20—25	20—30
Плотный остаток поверхностной пленки	100	275	305	20—25	25—30
То же	100	196*	386	20—25	25—30
Водоросли перифитона (сырые)	87	97	3	20	15; 30
То же	114	102	2,5	20	15; 30
Вода аквариума	92	73	2,5	20—25	15; 25
То же	120	102	2,0	20—26	15; 25
То же	87	80	2,5	20—25	15; 25

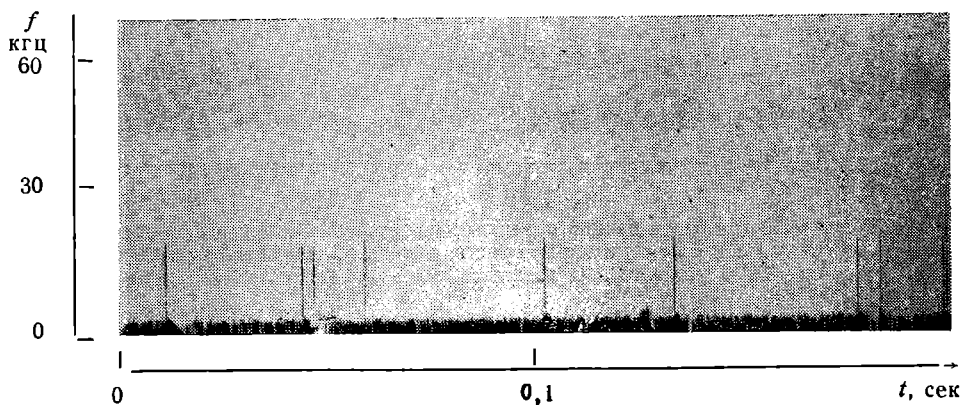


Рис. 3. Запись фона после длительного перерыва в работе установки

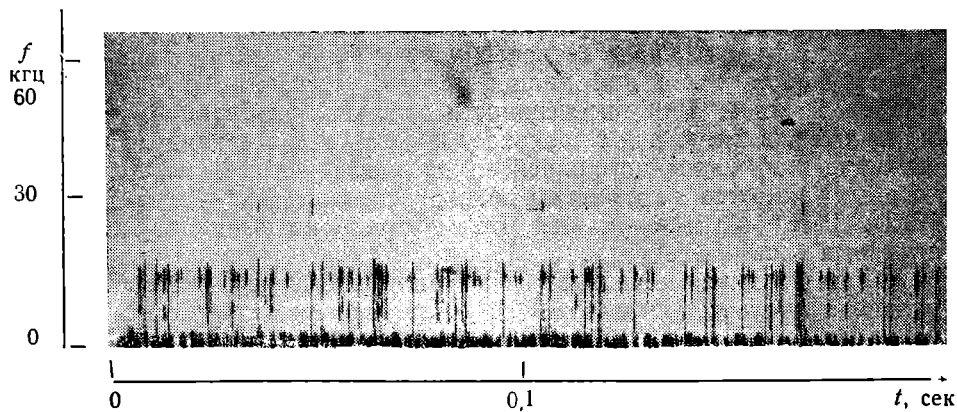


Рис. 4. Запись фона установки после исследования поверхностно-активных веществ. В течение 20 мин. регистрировались высокочастотные сигналы, соответствовавшие всплескам хемилюминесценции исследуемого объекта, которые показаны на рис. 5.

сопоставления рисунков, изменилось не только общее число зарегистрированных импульсов, но и их характер. Среди импульсов полезных сигналов, $f_{\text{макс}}$ которых одинаково с $f_{\text{макс}}$ фона, имеется много импульсов, отличающихся от фоновых по толщине вертикальных штрихов записи их частотного распределения. Поскольку толщина штриха отражает спектральную плотность распределения частот, то и этот признак был использован для выделения среди импульсов фона полезных сигналов. Помимо сигналов, максимальные частоты которых близки к максимальным частотам фона, появились более высокочастотные сигналы, которых не было среди импульсов фона. Высокочастотные сигналы зарегистрированы при исследовании вспышек хемилюминесценции поверхностно-активных веществ (рис. 5). Наличие в фоне сигналов, характерных для исследуе-

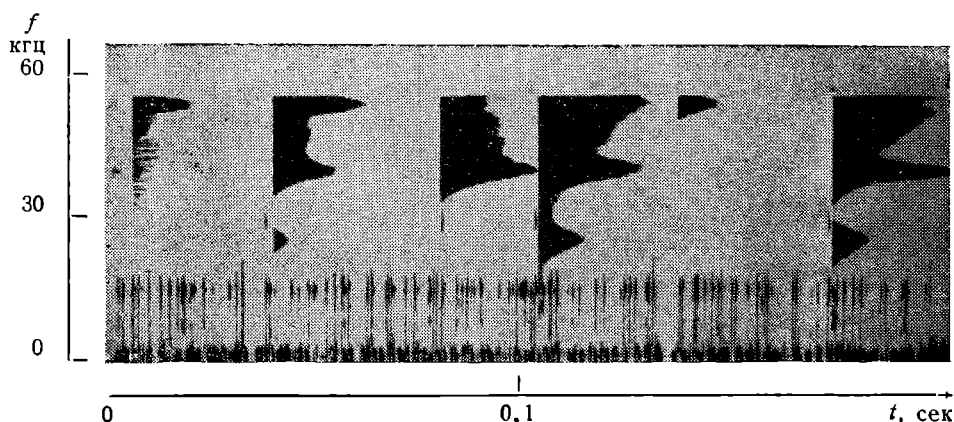


Рис. 5. Запись хемилюминесценции поверхностно-активных веществ. Наряду с большим числом импульсов с частотными характеристиками до 26 кгц зарегистрированы 4 высокочастотных импульса. Даны их разрезы

мого объекта после его удаления из измерительной камеры, может быть связано с присутствием в камере паров летучих органических веществ. «Разрез» полезных сигналов показывает, что они содержат 3—4 гармоники, в то время как при данных условиях регистрации импульсы фона характеризовались только одной гармоникой.

Регистрация вспышек свечения непосредственно образца воды позволила рассчитать число активных частиц в литре исследованной воды. Эффективность счета для наших условий составила 50% (Маргулис, 1972). Исходя из интенсивности зарегистрированного свечения 2,5 имп/сек, в литре воды возникает 50 вспышек в секунду. Квантовый выход реакции медленного окисления органических веществ, присутствие которых возможно в природных водах, составляет 10^{-8} — 10^{-9} (Эмануэль, 1972). С его учетом получается, что в литре воды возникает $5,0 \cdot 10^7$ — 10^8 активных частиц в секунду.

Предложенная методика регистрации вспышек с помощью спектрального анализа импульсов ФЭУ позволяет регистрировать свечение воды без добавления люминола.

ЛИТЕРАТУРА

Драчев С. М., Синельников В. Е. Изучение механизма окисления органических веществ в речных водах хемилуминесцентным методом. В кн. «Теория и практика биологического самоочищения загрязненных вод». М., «Наука», 1972, стр. 183—187.

Маргулис Г. В. Расчет светосбора от цилиндрического источника экспериментальной установки с ФЭУ—42 в качестве детектора. В кн. «Сверхслабые свечения в биологии». М., «Наука», 1972, стр. 236—239.

Харкевич А. А. Спектры и анализ. М., Физматгиз. 1962.

Эмануэль Н. М. (ред.). Экспериментальные методы химической кинетики, М., «Высшая школа», 1971, стр. 84.

Механизм обмена и окисления

А. А. Былинкина, Л. Ф. Генкал. Скорость оборота минерального фосфора и поглощения глюкозы в воде прибрежной и глубоководной части Рыбинского водохранилища	7
А. А. Былинкина. О потенциальной скорости поглощения глюкозы в воде верхневолжских водохранилищ	17
В. Е. Синельников, А. Ш. Либерман. О факторах, влияющих на содержание перекиси водорода и других окислителей в природной воде	27
Б. А. Скопинцев, А. Г. Бакулина, Ю. В. Ларионов. Биохимическое потребление кислорода в атмосферных водах	41
С. М. Драчев , Л. А. Петухова. О причинах изменения содержания фосфатов при хранении проб воды	51

Скорость осаждения и степень дисперсности

С. М. Драчев , А. А. Былинкина, Л. А. Петухова. О степени дисперсности и скорости осаждения взвесей, содержащих фосфор	55
С. М. Драчев , Л. А. Калинина. Об изменении содержания цинка при осаждении взвешенных в воде веществ	62

Дно и его влияние

Н. А. Трифонова. Содержание и выделение соединений азота донными отложениями Рыбинского водохранилища	68
С. М. Драчев . Кремний в тонкодисперсной части донных отложений и песке водохранилищ Верхней Волги	90
С. М. Драчев , Н. А. Кудрявцева. О химическом составе донных отложений Ивановского водохранилища	102

Содержание и распределение

А. А. Былинкина. Режим фосфора в Ивановском водохранилище в вегетационный период 1972 г.	111
С. М. Драчев , А. А. Былинкина. О режиме биогенных элементов при регулировании р. Волги у г. Чебоксары	118

Методические вопросы

Н. А. Кудрявцева. О влиянии взвешенных веществ на определение натрия и калия в воде методом пламенной фотометрии	121
Б. В. Довбня, В. Е. Синельников. Обнаружение вспышек хемилюминесценции в природных водах с помощью спектрального анализа импульсов фотоэлектронного умножителя	129

CONTENTS

Preface	5
-------------------	---

Mechanism of exchange and oxidation

A. A. Bylinkina, L. F. Gencal. Inorganic phosphorus turnover and rate of glucose uptake in the littoral area and pelagial of the Rybinsk reservoir . . .	7
A. A. Bylinkina. Heterotrophic potential of reservoirs water, determined by C^{14} —labelled glucose uptake	17
W. E. Sinelnikov, A. Sh. Liberman. Factors of peroxides content in natural water	27
B. A. Skopintsev, A. G. Bakulina, Ju. V. Larionov. Biochemical oxygen demand in precipitation	41
S. M. Drachev , L. A. Petuchova. Causes of lowering phosphate in water samples	51

Rate of sedimentation and degree of dispersion

S. M. Drachev , A. A. Bylinkina, L. A. Petuchova. Rate of sedimentation of suspended particles containing phosphorus : : :	55
S. M. Drachev , L. A. Kalinina. Rate of sedimentation of zinc containing suspended particles	62

Influence of bottom

N. A. Trifonova. Content and release of nitrogen compounds from bottom sediments of the Rybinsk reservoir	68
S. M. Drachev . Silicon in bottom deposits and in seston of the Upper Volga reservoirs	90
S. M. Drachev , N. A. Kudrjavitseva. Chemical composition of bottom deposits in the Ivankovo reservoir :	102

Content and distribution

A. A. Bylinkina. Content of phosphorus in the Ivankovo reservoir	111
S. M. Drachev , A. A. Bylinkina. Biogenic elements in the new Middle Volga reservoir	118

Methods

N. A. Kudrjavitseva. Influence of suspended matters on the flame photometric determination of potassium and sodium	121
B. V. Dovbnja, V. E. Sinelnikov. Detection of surface water chemiluminescence by spectral analysis of impulses of photoelectronic multiplier . . .	129

СКОРОСТЬ ОБОРОТА МИНЕРАЛЬНОГО ФОСФОРА И ПОГЛОЩЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ В ВОДЕ ПРИБРЕЖНОЙ И ГЛУБОКОВОДНОЙ ЧАСТИ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА.

Былинкина А. А., Генкал Л. Ф.

Сб. «Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах». 1974. Рыбинск.

Проведены опыты с применением радиоактивного фосфора (P^{32}) для изучения скорости поглощения фосфатов. Установлено, что при почти равном содержании ортофосфатов в защищенной прибрежной зоне и открытой части Волжского плеса Рыбинского водохранилища скорость оборота минерального фосфора была на 1—2 порядка выше в прибрежной зоне. Результаты исследований показали, что скорость оборота минерального фосфора служит весьма чувствительным показателем активности биохимических процессов в водоеме.

Табл. 6, илл. 4, библи. 9 назв.

546.18:627.81

О ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ СКОРОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ В ВОДЕ ВЕРХНЕВОЛЖСКИХ ВОДОХРАНИЛИЩ.

Былинкина А. А.

Сб. «Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах». 1974. Рыбинск.

С помощью глюкозы, меченой C^{14} , проведены определения максимальной скорости поглощения глюкозы в водоемах различной трофности и степени загрязнения. Установлено, что бытовые сточные воды обладают высокой потенциальной скоростью поглощения глюкозы и ее регенерации. Судя по отношению величины гетеротрофного потенциала к БПК_Т, бактериям, утилизирующим глюкозу, принадлежит заметная роль в общем окислении органических веществ бытовых сточных вод. Установленное по скорости поглощения глюкозы различие интенсивности бактериальных процессов в Ивановском и Рыбинском водохранилищах согласуется с трофностью этих водоемов и степенью загрязнения сточными водами.

Табл. 11, библи. 10 назв.

546. 47:551. 48

О ФАКТОРАХ, ВЛИЯЮЩИХ НА СОДЕРЖАНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА И ДРУГИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ.

Синельников В. Е., Либерман А. Ш.

Сб.: «Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах». 1974. Рыбинск.

Приведены результаты исследований, показывающие возможность образования H_2O_2 и других окислителей в процессе распада легкоокисляющихся органических ве-

ществ. Обнаружены большие количества H_2O_2 и других окислителей в сточных водах после их биологической очистки.

Табл. 7, илл. I, библ. 20 назв.

546. 21:551. 577

БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В АТМОСФЕРНЫХ ВОДАХ.

Скопинцев Б. А., Бакулина А. Г., Ларионов Ю. В.

Сб. «Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах». 1974. Рыбинск.

В пробах дождевой и снеговой воды, собранных вблизи пос. Борок Ярославской обл., были проведены определения органического углерода и биохимического потребления кислорода за 5,20 и 30 суток. Средняя величина БПК₅ в дождевой воде составила 1,8, в снеговой — 1,3 мг $\text{O}_2/\text{л}$, БПК₂₀ соответственно — 2,7 и 2,5 мг $\text{O}_2/\text{л}$. Средние величины отношений БПК₂₀ к БПК_{общему}, рассчитанному по содержанию в воде углерода, в дождевых водах равны 59 и в снеговых 38%, что в несколько раз превышает указанные отношения в воде Рыбинского и Шекснинского водохранилищ.

Табл. 4, библ. 18 назв.

546. 18:551. 48

О ПРИЧИНАХ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФАТОВ ПРИ ХРАНЕНИИ ПРОБ ВОДЫ.

Драчев С. М., Петухова Л. А.

Сб. «Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах». 1974. Рыбинск.

При хранении проб воды в течение суток изменений в содержании фосфатов не отмечено. При длительном хранении, в течение нескольких дней и месяцев, содержание фосфатов неизменно понижалось, что, по-видимому, связано с биотическим поглощением фосфатов. Общее содержание фосфора при хранении проб воды до 30 суток практически не менялось.

Табл. 2, библ. 6 назв.

546. 18:551. 48

О СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ И СКОРОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ВЗВЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОР

Драчев С. М., Былинкина А. А., Петухова Л. А.

Сб. «Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах». 1974. Рыбинск.

Для изучения скорости осаждения взвесей, содержащих фосфор, проведены опыты с длительным отстаиванием проб воды, взятых из Волжского плеса Рыбинского водо-

хранилища. Среднее содержание фосфора во взвесах составило у поверхности 1.40%, у дна 0.48% на сухое вещество. В поверхностной пробе, обогащенной взвесью за счет вод снеготаяния, преобладала тонкодисперсная фракция (от 0.5 до 1 мкм), составившая 2/3 от общего содержания взвешенных соединений фосфора. В придонной пробе эта фракция составила примерно 50%, ее оседание вызвало снижение фосфора взвесей на 11%. Сопоставление скорости осаждения взвешенных соединений фосфора в опыте со скоростью течения воды указывает на то, что зимой в Волжском плесе нет условий для накопления фосфора в донных отложениях.

Табл. 3, библиограф. 5 назв.

546.47:551.48

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА ПРИ ОСАЖДЕНИИ ВЗВЕШЕННЫХ В ВОДЕ ВЕЩЕСТВ.

Драчев С. М., Калинина Л. А.

Сб.: «Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах». 1974. Рыбинск.

Проведены опыты по изучению скорости осаждения взвесей, содержащих цинк в воде Ивановского и Рыбинского водохранилищ. При отстаивании воды происходило снижение не только взвешенного, но и растворенного цинка. Последнее обстоятельство связано с переходом в растворенное состояние цинка, находящегося во взвеси, под влиянием реактивов, применяемых для определения. Наибольшее количество цинка, находящегося во взвешенном состоянии, относилось к фракциям со скоростью осаждения меньше 0.3 мкм/сек. Сопоставление скоростей оседания взвеси, содержащей цинк, и течения воды указывает на малую вероятность осаждения соединений цинка на дно в период сработки водохранилищ.

Табл. 6, библиограф. 5 назв.

546.272.3:627.81

СОДЕРЖАНИЕ И ВЫДЕЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА ДОННЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА.

Трифонов Н. А.

Сб.: «Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах». 1974. Рыбинск.

Проведены многочисленные определения органического вещества и общего азота, приуроченные к характерным типам донных отложений, сформировавшихся за первые 2 десятилетия существования водоема. По материалам двух грунтовых съемок рассчитано количество органического вещества и общего азота в донных отложениях. На основе опытов с кратковременным изолированием участков дна определено количество органических и минеральных соединений азота, поступающих из донных отложений в воду. Средняя отдача азота дном водохранилища равна 1.7 г/м² в год. По проведенным расчетам около 35% азота, оседающего ежегодно на дно водоема, снова поступает в водную толщу. За счет поступления из донных отложений количество азота в воде увеличивается на 0.3 мг/л в год.

Табл. 9, илл. 2, библиограф. 54 назв.

КРЕМНИЙ В ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ЧАСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И СЕСТОНЕ ВОДОХРАНИЛИЩ ВЕРХНЕЙ ВОЛГИ.

Драчев С. М.

Сб.: «Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах». 1974. Рыбинск.

Произведены определения кремния в тонкодисперсной части донных отложений, во взвеси, флотируемой при образовании пены, и общем сестоне в период массового развития фитопланктона, собранных на водохранилищах и реках бассейна Верхней Волги. В связи с общностью генезиса содержание кремния в тонкодисперсной части донных отложений верхневолжских водохранилищ довольно постоянно — 29,4% на прокаленный остаток. Под влиянием промышленных и бытовых сбросов указанная величина значительно изменяется.

Табл. 9, библ. 12 назв.

546:551.312:627.81

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА.

Драчев С. М., Кудрявцева Н. А.

Сб.: «Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах». 1974. Рыбинск.

Проведен полный химический анализ проб донных отложений, глубоководной части водохранилища. Состав донных отложений сопоставлен с данными анализов алювиальных почв площади затопления и данными о составе оподзоленных почв площади водосбора.

Табл. 4, библ. 23 назв.

546. 18:627. 81

РЕЖИМ ФОСФОРА В ИВАНЬКОВСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ В ВЕГЕТАЦИОННЫЙ ПЕРИОД 1972 ГОД.

Былинкина А. А.

Сб.: «Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах». 1974. Рыбинск.

В период весеннего половодья волжские воды отличались низким содержанием фосфатов и общего фосфора при относительно высоком уровне минеральных соединений азота. В июле при необычайно высокой температуре воды и штилевой погоде в придонных слоях отмечен резкий дефицит кислорода. При этом из донных отложений выделилось большое количество соединений фосфора, в основном в виде фосфатов, что обеспечило более высокий уровень продукционных процессов. Осенью содержание фосфатов и общего фосфора в Иваньковском плесе оказалось более высоким, чем в весенних водах.

Табл. 6, илл. 1. библ. 5 назв.

О РЕЖИМЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ЗАРЕГУЛИРОВАНИИ р. ВОЛГИ У г. ЧЕБОКСАРЫ.

Драчев С. М., Былинкина А. А.

Сб.: «Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах». 1974. Рыбинск.

На основании данных о химическом составе стока Верхней Волги ниже Горьковского водохранилища и реки Оки в устьевом участке дано заключение о содержании биогенных элементов в Чебоксарском водохранилище.

Библ. 3 назв.

546. 31:551. 48

О ВЛИЯНИИ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ВОДЕ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ.

Кудрявцев Н. А.

Сб.: «Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах». 1974. Рыбинск.

Установлено, что взвеси содержат некоторое количество легколетучих соединений калия и натрия. При высоком содержании терригенной взвеси и малом количестве калия и натрия необходимо учитывать присутствие во взвешях легколетучих соединений щелочных металлов.

Табл. 6, библ. 10 назв.

535.379:551.48

ОБНАРУЖЕНИЕ ВСПЫШЕК ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ИМПУЛЬСОВ ФОТОЭЛЕКТРОННОГО УМНОЖИТЕЛЯ.

Довбня Б. В., Синельников В. Е.

Сб.: «Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах». 1974. Рыбинск.

Показана возможность обнаружения единичных вспышек свечения, возникающих в реакциях окисления, и их отличия от импульсов фона.

Табл. I, илл. 5, библ. 4 назв.

Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах

Труды, вып. 29 (32)

Технический редактор *В. Ходинова*

Сдано в набор 19 ноября 1973 г. АК03762

Подписано в печать 20/XI 1974 г. Бумага

70×108¹/₁₆. Печ. л. 9 Заказ 1625 Тираж

1 000 экз. Цена 1 руб.

Типография № 2 Росглавполиграфпрома,
г. Рыбинск, ул. Чкалова, 8