КРИОСФЕРА ЗЕМЛИ
НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Криосфера Земли, 2020, т. XXIV, № 5, с. 3–15 **http://www.izdatgeo.ru**

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В КРИОЛИТОЗОНЕ

УДК 551.326.83 + 556.555 DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2020-5(3-15)

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ВО ЛЬДАХ РЕКИ АМУР

Е.М. Голубева[1], Л.М. Кондратьева[2], А.В. Штарева[1], В.О. Крутикова[1]

[1] *Институт тектоники и геофизики имени Ю.А. Косыгина ДВО РАН, 680000, Хабаровск, ул. Ким Ю Чена, 65, Россия; evg8302@yandex.ru*
[2] *Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, 680000, Хабаровск, ул. Дикопольцева, 56, Россия; kondratevalm@gmail.com*

Речной лед является важным показателем экологического состояния водных объектов, выступает источником информации о пространственно-временном характере загрязнения рек в период ледостава и отражает геохимические особенности территории водосбора. Представлены результаты послойного исследования содержания токсичных элементов (Pb, Hg, Cd, As, Fe, Mn, Cu, Cr, Co, Ni, Zn) в толще льда р. Амур по поперечному профилю выше Хабаровска. Состав элементов во льдах в значительной степени зависит от аккумуляции органических веществ, присутствующих в воде при формировании ледового покрова. К источникам их поступления отнесены сточные воды промышленных предприятий крупных городов, расположенных на трансграничном участке (Россия–Китай), технологические сбросы воды из водохранилищ Зейской и Бурейской ГЭС. Повышенные концентрации токсичных элементов отмечены в составе детрита после крупного наводнения на р. Амур в 2013 г. Показана роль диатомовых водорослей, входящих в состав детрита в толще льда, в аккумуляции комплекса токсичных элементов и тяжелых металлов.

Речной лед, аккумуляция, токсичные элементы, детрит, диатомовые водоросли

FEATURES OF TOXIC ELEMENT DISTRIBUTION IN THE AMUR RIVER ICE

E.M. Golubeva[1], L.M. Kondratyeva[2], A.V. Shtareva[1], V.O. Krutikova[1]

[1] *Institute of Tectonics and Geophysics, FEB RAS, 65, Kim Y. Chen str., Khabarovsk, 680000, Russia; evg8302@yandex.ru*
[2] *Institute of Water and Ecological Problems, FEB RAS, 56, Dikopoltseva str., Khabarovsk, 680000, Russia; kondratevalm@gmail.com*

River ice is an important indicator of ecological state of water bodies and a source of information on spatio-temporal patterns of river pollution during the freeze-up period and on geochemistry of the catchment area. Results of the layer-by-layer study of toxic element composition (Pb, Hg, Cd, As, Fe, Mn, Cu, Cr, Co, Ni, Zn) in the Amur River ice cover along the cross section upstream from Khabarovsk are presented. Chemical composition of the ice is largely governed by accumulation of organic matter present in water during the formation of the ice cover. Sources of organic matter include industrial wastewaters from large cities located on the trans-boundary segment (Russia–China) and wastewater discharges from reservoirs of Zeya and Bureya Hydroelectric Power Stations. Elevated concentration of toxic elements has been observed in the composition of detritus after a major Amur River flood in 2013. The role of diatom algae included in detritus in the ice in accumulation of complex of toxic elements and heavy metals has been demonstrated.

River ice, accumulation, toxic elements, detritus, diatoms

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие промышленности, добыча полезных ископаемых, сжигание различных видов топлива, а также лесные пожары с каждым годом обостряют проблему поступления и накопления загрязняющих веществ в разных геосферах. В процессе извлечения металлов из недр Земли и дальнейшего техногенного перераспределения происходит их накопление в литосфере и гидросфере. К группе опасных экотоксикантов относятся Pb, Hg, Cd и As [*Моисеенко, 2009*]. В отличие от органических загрязнителей, способных разлагаться в природных водах, металлы и металлоиды лишь перераспределяются по отдельным компонентам экосистем, изменяя свою валентность.

Токсичные элементы (ТЭ) в водной среде могут присутствовать в ионной форме и(или) в виде соединений с органическими веществами (ОВ) [*Perminova, Hatfield, 2005*]. Многие из ТЭ аккумулируются в депонирующих компонентах водных экосистем, включая донные отложения, взвешен-

© Е.М. Голубева, Л.М. Кондратьева, А.В. Штарева, В.О. Крутикова, 2020

ные вещества, лед, а также в гидробионтах [*Яковлев, 2002; Appelblad et al., 1999*]. Накопление химических элементов в разных средах и организмах является важным фактором их круговорота [*Teisserenc et al., 2011*]. Аккумулируясь в местах обитания гидробионтов, тяжелые металлы (ТМ) могут прямо или косвенно влиять на жизнедеятельность организмов, поступать в пищевые цепи, что приводит к биоаккумуляции и биомагнификации [*Hsu et al., 2016*]. Кроме того, ТМ включаются в биогеохимические процессы, вследствие чего изменяется их миграционная способность. В результате этих процессов тяжелые металлы становятся биодоступными и токсичными для гидробионтов [*Леонова, Бобров, 2012*].

Речной лед накапливает вещества различного происхождения, при таянии играет определяющую роль в миграции токсичных элементов, а также регулирует их содержание в воде. При включении токсикантов в лед из загрязненных природных вод происходит его внутриводоемное загрязнение [*Иванов, 1998*]. Как важный показатель экологического состояния водных объектов, лед выступает источником информации о характере загрязнения, свидетельствует об антропогенном воздействии, а также отражает геохимические особенности территории водосбора [*Кондратьева, 2010*].

Важные функции ледовых образований – обеспечение гляциогенной миграции веществ и создание геохимических барьеров на границе фаз, которые вызывают экологически значимые геохимические изменения в природных водах и льдах [*Иванов, 1987*]. Речной лед включается в круговорот веществ через обмен с атмосферой, водами суши, литосферой при глубоком промерзании водоемов и взаимодействии с берегами. Ледники называют “архивом” химических соединений, мигрирующих в атмосфере в течение нескольких веков [*Matoba at al., 2008; Pratte et al., 2018*]. Зачастую процессы накопления металлов во льдах связывают с воздушным переносом в составе аэрозолей и взвешенных веществ [*Marx et al., 2016*].

Значительная доля речного льда выносится в море и взаимодействует с водами континентального шельфа. Вынос льда со стоком р. Амур определяет температурный режим и биопродуктивность Охотского и Японского морей [*Mitsudera et al., 2008*]. При доминировании северо-восточных ветров токсичные вещества, поступающие в период ледостава из р. Амур, медленно мигрируют вдоль восточного побережья Сахалина по направлению к о. Хоккайдо (Япония) [*Ohshima, 2007*]. Они негативно влияют на биоразнообразие высокопродуктивных прибрежных морских акваторий и жизненный цикл многих гидробионтов.

На реках и водохранилищах Сибири и Дальнего Востока период ледостава длится до 4–6 месяцев. Здесь складываются специфические условия для перемещения, седиментации, миграции, трансформации биогенных элементов, взвешенных и растворенных ОВ, в том числе ТЭ, которые влияют на жизнедеятельность гидробионтов, длительность токсикологических эффектов и выступают факторами экологического риска [*Кондратьева, 2010*].

В период ледостава динамичность химического состава речной воды во многом определяется процессами сорбции–десорбции и трансформации веществ на границах лед–взвешенные вещества, лед–вода, атмосферный воздух–лед. Особый вклад в формирование качественного состава льда вносят включения в виде терригенного материала [*Махинов и др., 2017*].

Исследование речных льдов позволяет установить закономерности формирования качества воды при совместном воздействии природных и антропогенных факторов в период ледостава; совершенствовать систему нормирования сброса сточных вод в зимний период и оценить степень риска для водных экосистем после техногенных аварий. Послойное исследование льда в конце ледостава позволяет сделать ретроспективный анализ загрязнения речных экосистем в период формирования ледового покрова. Отбор кернов льда по продольному и поперечному профилю водотоков дает возможность оценить характер их загрязнения в пространстве, а послойное исследование льда – во времени [*Кондратьева, 2010*].

Цель настоящего исследования – анализ особенностей распределения токсичных металлов в разных слоях кернов льда, отобранных по поперечному профилю р. Амур, и определение их возможного генезиса в составе взвесей в период ледоставов 2011–2014 гг.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Характерная особенность ледового режима на р. Амур в последние десятилетия – тенденция сдвига начала ледовых явлений и ледостава на более поздние сроки. Это обусловлено повышением средней температуры воздуха и как следствие температуры воды. Установлено, что в бассейне нижнего течения Амура в XX в. среднегодовая температура воздуха возросла на 1.3 °С [*Новороцкий, 2007*]. По наблюдениям специалистов в 2011–2014 гг., начало ледостава сдвинулось на три дня до первых чисел декабря [*Махинов и др., 2017*].

Керны льда отбирали по поперечному профилю в основном русле р. Амур выше г. Хабаровска в конце ледостава во время зимних экспедиций лаборатории гидрологии и гидрогеологии Института водных и экологических проблем (ИВЭП) ДВО РАН (руководитель В.И. Ким) в 2011–2014 гг. (рис. 1).

Для отбора кернов использовали кольцевой бур с внутренним диаметром 16 см. Распил кернов льда на слои проводили *in situ* на очищенном от снега льду. Количество слоев зависело от неоднородности структуры льда, которая существенно изменялась в разные годы и в зависимости от места отбора. До начала проведения анализов лед хранили в морозильной камере при температуре –18 °С. Лед расплавляли при комнатной температуре в стеклянных химических стаканах. Взвешенные вещества отделяли от расплавов путем фильтрования через двойной бумажный фильтр (синяя лента), обработанный свежеприготовленной 1%-й HNO_3.

Структурный и количественный анализ проводили в Хабаровском инновационно-аналитическом центре коллективного пользования Института тектоники и геофизики (ИТиГ) ДВО РАН. Элементный состав в расплавах льда и взвешенном веществе определяли методом Total Quant на ICP-MS фирмы PerkinElmer (США) по стандартным методикам [*ПНД Ф 14.1:2:4.143-98, 2011*]. Микроструктуру частиц взвешенного материала исследовали с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 LMH (TESCAN, Чехия) на предметных столиках с предварительно нанесенными электропроводящими углеродными дисками, проводили напыление платиной. Для определения их элементного состава использовали кремний-дрейфовый рентгеновский детектор X-MAX 80 мм^2 (Oxford Instruments, Великобритания) в режиме вторичных электронов (SE-детектор). Изображения получали с использованием топографического контраста.

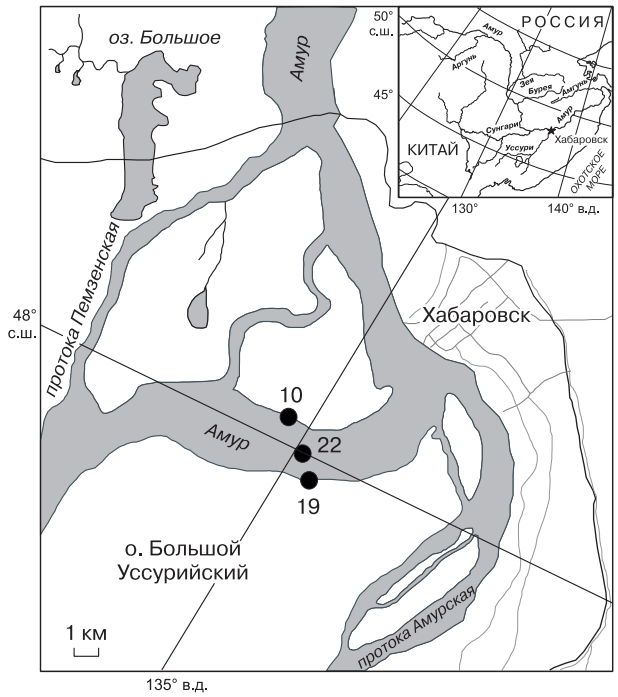

Рис. 1. Карта-схема мест отбора кернов льда.

Цифрами указано количество исследованных проб льда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования льда, проведенные в период с 2012 по 2014 г., показали, что содержание ТЭ в толще льда р. Амур выше г. Хабаровска существенно изменялось. Это свидетельствует о непостоянстве качественного состава воды в период формирования ледового покрова и о разных источниках поступления загрязняющих веществ в пространстве и во времени.

Было уделено внимание различным группам металлов, которые относятся к высокотоксичным элементам (Pb, Hg, Cd, As) и участвуют в разных биохимических процессах (Fe, Mn, Cu, Cr, Co, Ni, Zn). Особая роль в водных экосистемах отводится алюминию, железу и марганцу. Их биогеохимические циклы тесно связаны с миграцией токсичных металлов. Оксиды этих элементов способны адсорбировать на своей поверхности многие ТМ [*Папина, 2001*].

Известно, что вдоль правого берега р. Амур распространяются недостаточно очищенные сточные воды городских очистных сооружений, а также воды трансграничных рек Сунгари и Уссури, испытывающих высокий уровень загрязнения сточными водами городов и промышленных предприятий Китая. Исследования льда р. Амур в период ледостава 2005/06 г. показали влияние стока р. Сунгари на аккумуляцию многих металлов. Особенно это прослеживалось в средних слоях льда, отобранных в районе с. Нижне-Спасское, для таких элементов, как медь (53.88 мкг/л), свинец (12.28 мкг/л), кадмий (0.69 мкг/л) и ртуть (0.038 мкг/л). В расплавах льда установлено превышение содержания меди, свинца и кадмия в 4, 30 и 10 раз по сравнению с содержанием этих элементов в воде [*Голубева, 2012*].

Содержание тяжелых металлов. В толще льда, который сформировался в зимний период 2011/12 г. на р. Амур, максимальное содержание Cr и Ni также обнаружено у правого берега, а концентрация Co и Cu была сопоставимой у правого и левого берегов (табл. 1).

В период ледостава 2012/13 г. у правого берега р. Амур в районе Хабаровска установлено максимальное за весь период наблюдений содержание таких элементов, как Ni, Cu и Zn. По сравнению с предыдущим периодом содержание меди во льдах было выше в 20 раз. Вероятно, поступление этих металлов связано со смешанными коммунальными и промышленными сточными водами. В исследованиях по миграции никеля и меди в водных объектах была выявлена важная роль ОВ за счет их участия в образовании металлоорганических комплексов [*Grybos et al., 2007*].

Таблица 1. **Содержание тяжелых металлов (мкг/л) в кернах льда, отобранных в р. Амур в период ледостава**

Место отбора	*n*	Cr	Co	Ni	Cu	Zn
			2011–2012 гг.			
Левый берег	4	0.08–1.46 / 0.69	0.08–0.66 / 0.33	0.05–1.06 / 0.52	<0.001–3.90 / 3.90	<0.001–21.11 / 11.16
Середина реки	4	0.004–1.06 / 0.44	0.0007–0.46 / 0.18	<0.001–1.19 / 0.70	<0.001–1.19 / 0.90	–
Правый берег	5	<0.001–1.74 / 0.85	0.14–0.75 / 0.33	0.45–4.92 / 2.65	<0.001–6.94 / 3.73	–
			2012–2013 гг.			
Середина реки	13	0.01–0.94 / 0.48	0.06–0.25 / 0.11	0.91–5.82 / 3.73	12.60–76.01 / 37.24	24.93–102.97 / 65.2
Правый берег	9	0.33–2.88 / 1.00	0.03–0.24 / 0.12	1.25–11.78 / 4.40	26.27–219.75 / 66.51	51.99–254.09 / 117.21
			2013–2014 гг.			
Левый берег	6	0.26–0.92 / 0.57	<0.001–0.15 / 0.08	0.38–2.40 / 0.97	19.81–29.75 / 23.19	36.31–119.44 / 81.04
Середина реки	5	0.31–3.19 / 1.37	0.003–0.71 / 0.19	0.43–6.14 / 1.84	13.89–42.56 / 27.44	14.23–112.15 / 60.16
Правый берег	4	0.44–1.31 / 0.80	<0.001–0.55 / 0.21	0.18–1.19 / 0.64	18.52–21.29 / 18.14	10.06–28.44 / 22.78

Примечание. *n* – количество слоев. Числитель – предельные значения концентраций, знаменатель – среднее арифметическое; прочерк – содержание элемента ниже пределов обнаружения данным методом.

Анализ проведен методом ICP-MS в лаборатории физико-химических методов исследования ИТиГ ДВО РАН (аналитик А.В. Штарева).

В зимний период 2013/14 г. после катастрофического наводнения на р. Амур содержание Ni и Cu было значительно ниже по сравнению с предыдущим годом. Повышенные концентрации Cr, Ni и Cu зафиксированы в керне льда, отобранном на середине реки. Во льдах у левого берега отмечено более высокое содержание цинка – в 4 раза выше, чем у правого берега (см. табл. 1).

Содержание токсичных элементов во льдах, отобранных на середине р. Амур, на исследованном участке существенно изменялось по годам.

В период ледостава 2011/12 г. повышенные концентрации As и Pb были установлены в верхних слоях льда (рис. 2, *А*). Содержание Cd в толще льда было неравномерным, что свидетельствует о значительном изменении его концентрации в воде в период формирования ледового покрова. Так, минимальная концентрация Cd отмечена в слое 21–40 см, а в ниже расположенном слое льда (41–70 см) она достигала максимума.

В период ледостава 2012/13 г. были зафиксированы самые высокие концентрации Pb в верхних слоях льда. В этот год в середине периода формирования ледового покрова (слой 40–50 см) отмечено повышенное содержание Cd, а содержание As увеличивалось в нижних слоях. Это свидетельствует о том, что во время формирования толщи льда природные воды периодически загрязнялись токсичными элементами от разных источников (см. рис. 2, *Б*).

В зимний период 2013/14 г., после летне-осеннего катастрофического наводнения на р. Амур, в керне льда, отобранном на середине реки, выделялся слой льда (70–117 см) с высоким содержанием детрита. Расплав этого льда отличался от других бурой окраской, повышенным содержанием тонкодисперсных частиц, хлопьев и имел болотный запах. Это может быть связано с поступлением в р. Амур взвешенного материала в виде детрита при увеличении сбросов воды с Бурейского и Зейского водохранилищ, переполненных во время наводнения. В зимнюю межень 2013/14 г. установлены максимальные показатели водности Амура, обусловленные высокими расходами воды рек Зея и Бурея [*Шестеркин, 2018*]. По сравнению с вышерасположенными слоями в нем была установлена самая высокая концентрация мышьяка, ранее не определяемая в р. Амур (см. рис. 2, *В*).

Особое внимание было уделено распределению ртути во льдах р. Амур. Ртутная проблема в Приамурье с каждым годом становится все более

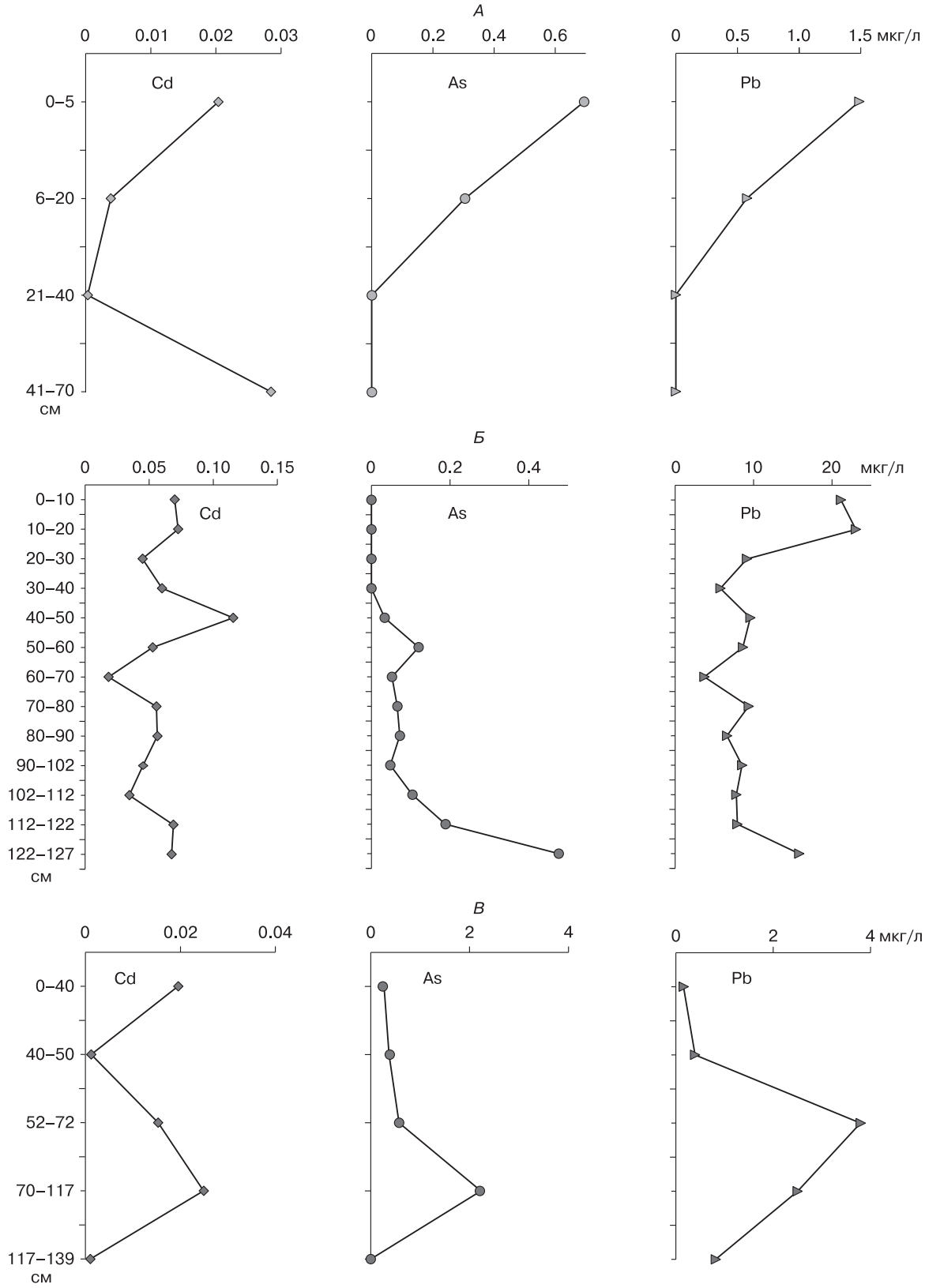

Рис. 2. Послойное распределение тяжелых металлов (Cd, As, Pb) в толще льда на середине р. Амур в разные годы:

А – 2011–2012 гг.; *Б* – 2012–2013 гг.; *В* – 2013–2014 гг.

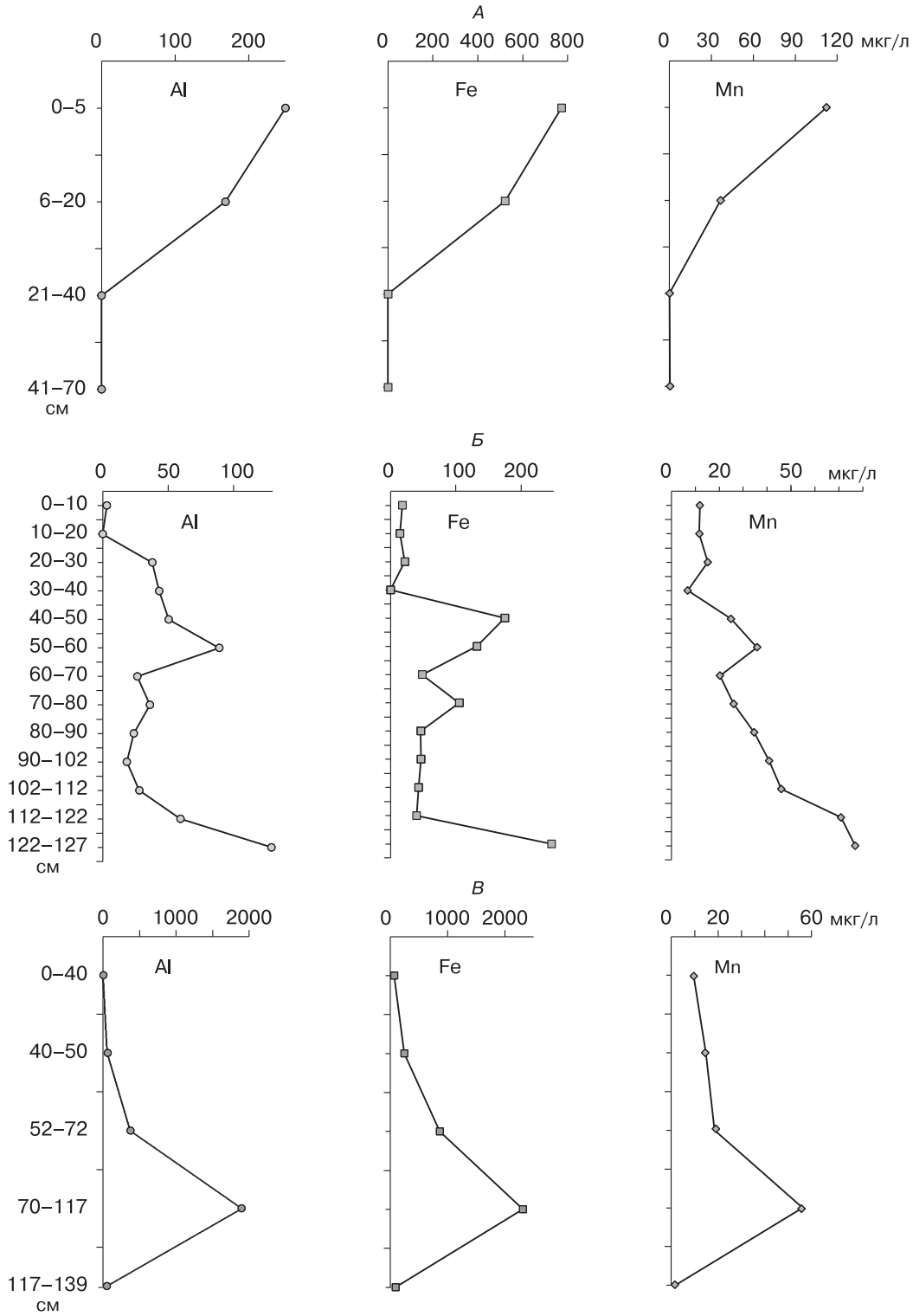

Рис. 3. Послойное распределение Al, Fe и Mn в расплавах керна льда, отобранного на середине р. Амур в период ледостава:

А – 2011/12 г.; *Б* – 2012/13 г.; *В* – 2013/14 г.

актуальной в связи с развитием промышленных центров (города Хабаровск, Амурск, Комсомольск-на-Амуре) и влиянием стока рек Сунгари и Уссури. Установлено, что при регулярном поступлении ртути и ОВ из Зейского и Бурейского водохранилищ и с водосборных территорий Китая создаются предпосылки для процессов метилирования ртути, в которых принимают участие микроорганизмы, устойчивые к этому элементу [*Кондратьева и др., 2018*]. Максимальное содержание ртути зафиксировано в нижних слоях льда, отобранного в период 2010–2011 гг. в р. Амур у правого берега в районе г. Хабаровска (0.001–0.468 мкг/л). В последующие годы происходило снижение концентраций этого металлоида (2011–2012 гг. – 0.13 мкг/л, 2013–2014 гг. – 0.002–0.001 мкг/л).

Содержание литогенных элементов. Анализ содержания Al, Fe и Mn во льдах, отобранных в период наблюдения, позволил выявить неравномерность их послойного распределения, общую тенденцию и некоторые особенности (рис. 3).

Так, в период ледостава 2011/12 г. повышенные концентрации Al, Fe и Mn были отмечены в верхних слоях кернов льда (см. рис. 3, *А*). Этот факт можно связать как с аэрогенным переносом металлов в составе взвешенных веществ (ВВ) от промышленных предприятий, так и с их поступлением в составе железо- и марганецсодержащих подземных вод и формированием торосов с повышенным содержанием терригенного материала [*Кулаков и др., 2010; Махинов и др., 2017*].

В зимний период 2012/13 г. были установлены минимальные концентрации алюминия, железа и марганца за весь период наблюдений (см. рис. 3, *Б*). Однако отмечена характерная особенность – увеличение их содержания в нижних слоях льда, что, в свою очередь, может быть связано с загрязнением воды в конце ледостава и низким уровнем водности. В зимний период увеличение содержания Fe и Mn в придонных слоях воды может быть обусловлено процессами, происходящими на биогеохимическом барьере вода–дно [*Кулаков и др., 2010*]. В результате этих процессов происходит высвобождение металлов из донных осадков и их миграция в толщу воды, а затем поступление в нижние слои льда.

В период ледостава 2013/14 г. в описанном выше слое льда 70–117 см, отобранном на середине реки (см. рис. 3, *В*), отмечен значительный рост содержания породообразующих металлов (Al, Fe, Mn). Увеличение концентраций этих металлов может быть связано с их аккумуляцией в составе ВВ и детрита. Кроме того, высокие концентрации многих металлов были установлены в керне льда, отобранном у правого берега (табл. 2), где неоднократно отмечали повышенное содержание ОВ. Так, абсолютный максимум содержания ОВ (2.0 мг/л) характерен для керна льда, отобранного в 375 м от правого берега, в слое 70–117 см с высоким содержанием частиц детрита [*Кондратьева и др., 2018*].

Увеличение количества ОВ приводит к образованию хелатных комплексов с Al, Fe и Mn. Эти процессы влияют на поведение других элементов из-за снижения содержания коллоидных форм. В результате происходит уменьшение количества адсорбированных на их поверхности ТМ и их миграция в водную среду. Например, при взаимодействии Al с природными ОВ наблюдали уменьшение содержания его гидроксидов, способных адсорбировать мышьяк [*Hagvall et al., 2015*].

Проведенные исследования показали, что на распределение ионов металлов в толще льда р. Амур влияет ряд факторов: изменение элементного состава замерзающей воды, поступление минеральных взвесей и ОВ с коммунальными, промышленными стоками и в составе детрита, содержащегося в сбросах Зейского и Бурейского водохранилищ, а также со стоком рек Уссури и Сунгари.

Содержание металлов во взвесях из расплавов льда. Ранее было отмечено, что амурский лед содержит включения терригенного материала разного гранулометрического состава. Взвешенные вещества в кернах льда были распределены по слоям с резко выраженными границами. Присутствие слабо выраженных прослоек или неправильной формы скоплений рассеянного суглинистого

Таблица 2. **Содержание элементов (мкг/л) в кернах льда, отобранных в р. Амур у левого и правого берегов в зимний период 2013/14 г.**

Место отбора	*n*	Al	Mn	Fe	As	Cd	Pb
Левый берег	6	18.57–160.71 / 78.43	<0.001–34.00 / 10.20	52.96–421.89 / 290.44	<0.001–0.54 / 0.23	<0.001–0.03 / 0.01	0.83–2.44 / 1.77
Правый берег	4	<0.001–870.20 / 344.21	<0.001–37.09 / 14.46	41.78–1217.82 / 384.62	0.03–0.87 / 0.35	0.007–0.02 / 0.02	<0.001–1.19 / 0.50

Примечание. *n* – количество слоев. Числитель – предельные значения концентраций; знаменатель – среднее арифметическое.

Анализ проведен методом ICP-MS в лаборатории физико-химических методов исследования ИТиГ ДВО РАН (аналитик А.В. Штарева).

материала внутри льда может быть связано с возрастанием мутности воды при попусках из водохранилищ, сопровождающихся увеличением скорости течения [*Махинов и др., 2017*].

Так, керн льда, отобранный на середине р. Амур в период ледостава 2013/14 г., характеризовался неоднородным распределением ВВ. Анализ содержания ТМ в составе ВВ показал аналогичное с расплавами льда распределение элементов (рис. 4). Четко выделяется слой 70–117 см, в котором при высоком содержании детрита и минеральных взвесей наблюдали резкое увеличение концентраций всех элементов, включая токсичные (Cd, As, Pb, Hg).

На фоне высокого содержания ОВ со значительной долей ароматических соединений была зарегистрирована максимальная численность гетеротрофных и сульфатредуцирующих бактерий, растущих на специализированных агаризованных средах. Показатели содержания ОВ и численности культивируемых бактерий в расплаве этого слоя льда были в несколько раз выше, чем в подледной воде. Это может быть связано с единовременным большим объемом зимних сбросов воды Зейской и Бурейской ГЭС [*Кондратьева и др., 2018*].

Биогеохимические процессы окисления ОВ и восстановления многих элементов могут привести к кардинальному изменению их поведения и токсичности. Особенно это касается метилирования ртути, в присутствии производных бензола (толуол, ксилолы), которые были обнаружены в толще льда р. Амур [*Kondratyeva et al., 2012*]. Процесс метилирования ртути выступает фактором риска последующего ее поступления в водную среду при весеннем ледоходе.

Биогеохимические реакции, происходящие на поверхности и внутри взвешенных частиц до их осаждения, влияют на трансформацию и десорб-

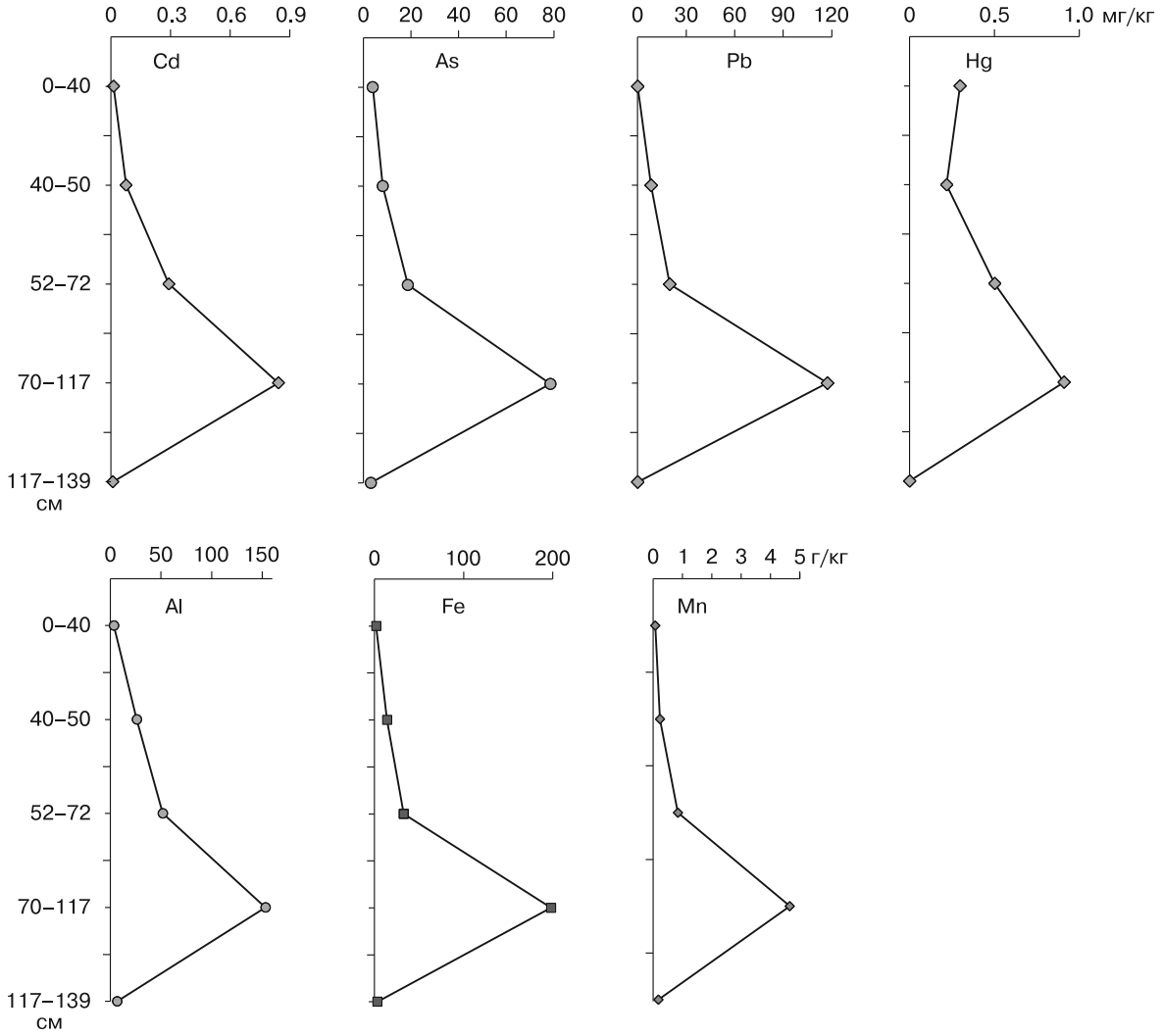

Рис. 4. Распределение металлов во взвешенном веществе из керна льда, отобранного на середине р. Амур в период ледостава 2013/14 г.

цию различных соединений и элементов. Адсорбированные на взвесях тяжелые металлы при изменении физико-химических условий окружающей среды могут переходить в водную толщу [*Ghosh et al., 2011*]. Принимая во внимание зависимость миграции металлов от наличия в среде ОВ, можно предположить, что во льдах в зимнее время происходит переход токсичных элементов в восстановленное состояние. Например, трехвалентное железо (III), вступая в реакцию с гуминовыми кислотами, переходит в растворимое состояние [*Wan et al., 2018*].

Ранее при исследовании микроэлементного состава донных отложений в районе Нижнебурейской ГЭС [*Сиротский и др., 2014; Харитонова и др., 2015*] было показано, что в тонкодисперсной фракции происходит накопление железа и марганца до значений, двукратно превышающих их содержание в осадочных породах. Присутствие минеральных соединений железа в составе терригенного вещества является фактором, способствующим адсорбции катионов других тяжелых металлов.

Установлено, что при высоком содержании ОВ активизируются процессы восстановления Fe(III) и повышаются риски перехода ТМ из связанного состояния в ионное. В присутствии кислорода Fe(III) находится в термодинамически стабильном состоянии и характеризуется очень низкой растворимостью. Однако в бескислородных условиях Fe(III) выступает акцептором электронов для анаэробного дыхания диссимилирующих Fe-восстанавливающих микроорганизмов [*Lovley et al., 2004*], что приводит к образованию хорошо растворимого акваиона Fe(II). В образовании акваионов Fe(II) принимают активное участие железоредуцирующие бактерии *Geobacter sulfurreducens* и *Shewanella putrefaciens* [*Crosby et al., 2007*]. Причем эти железоредуцирующие бактерии активно участвуют в процессе метилирования ртути, который зависит от ионной формы железа. Так, в присутствии Fe(III) скорость метилирования снижается за счет комплексообразования ртути и изменения ее доступности [*Si et al., 2015*].

В дополнение к восстановительному растворению, мобилизация Fe также происходит в результате протон-стимулированного растворения, когда присутствуют связывающие органические кислоты. Подвижный ион Fe(II) в присутствии O_2 может транспортироваться, быстро окисляться и повторно осаждаться в виде Fe(III). В результате неоднородности условий окружающей среды образуются относительно “обедненные железом” и “обогащенные железом” микросайты [*Huang et al., 2018*]. В последнее время для оценки функционирования цикла железа исследуют различные его соединения, формирующиеся под влиянием постоянно меняющихся природных и антропогенных факторов, с привлечением изотопного метода. Например, при использовании изотопного фракционирования было показано, что загрязненные реки переносят железо в основном в составе взвешенных веществ, а растворенное железо природного происхождения связано с органическими коллоидами [*Chen et al., 2014*].

Вполне очевидно, что в толще речного льда тоже существуют специфические микрозоны, сформированные из воды разного состава в присутствии взвешенных частиц, песка, глины и детрита. Механизмы трансформации ионных форм железа могут существенно изменяться по слоям льда. Важную роль могут играть микроорганизмы, присутствующие в микротрещинах льда и адсорбированные на поверхности частиц разного минералогического состава. Поэтому процессы, которые происходят в составе органоминеральных комплексов, аккумулированных во льдах, могут активизироваться при таянии льда и оказывать существенное влияние на качество воды в весенний период.

Анализ микроструктуры взвесей во льду. Некоторые исследователи связывают повышенное содержание микроэлементов в р. Амур, в том числе тяжелых металлов, с высокой численностью диатомовых водорослей. Отмечено, что вместе с железом в эпилитоне концентрируются стронций, цинк и ванадий. Содержание цинка и ванадия может достигать средних значений концентраций этих металлов в осадочных породах [*Харитонова и др., 2015*].

Исследование элементного состава ВВ из амурского льда было проведено на примере керна льда, отобранного у левого берега р. Амур, где распространяются природные воды р. Бурея. Для сравнения были выбраны слои с максимальным содержанием ВВ, а также с минимальным количеством мелкого песка.

На электронных фотографиях (СЭМ-изображения) микроструктуры взвешенных веществ легко заметить, что основная их составляющая в виде детрита представлена конгломератами из диатомовых водорослей и литогенными частицами (рис. 5). Некоторые створки диатомей уже подверглись частичному разрушению и процессам литификации, что нашло отражение в их элементном составе (табл. 3). Основная масса детрита, обнаруженного в толще льда, могла поступить в основное русло р. Амур во время увеличения сбросов воды из водохранилищ Бурейской и Нижнебурейской ГЭС. Кроме того, при росте расходов воды в зимнее время возможно поступление взвешенных веществ из поверхностных слоев донных отложений.

Основными элементами, накапливающимися в створках диатомей, были углерод, кремний, железо и алюминий (спектры 1, 2, 3, 7). Выделяются

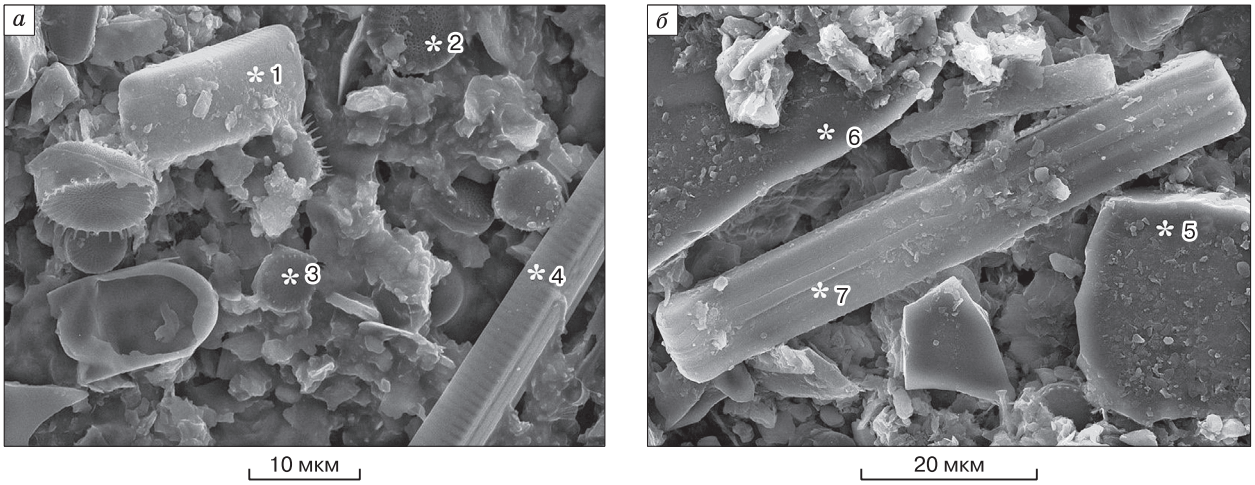

Рис. 5. СЭМ-изображения взвешенных частиц из керна льда р. Амур (с. Ленинское, левый берег).

а – конгломерат различных представителей диатомей, нижние слои керна льда; *б* – крупные минеральные частицы и диатомовая водоросль (в центре), верхние слои керна льда. 1–7 – точки спектрального анализа.

структуры с наиболее разнообразным составом (спектры 3, 4), включающим фосфор, представляющие неразрушенные в процессе диагенеза диатомеи. Микроэлементный анализ минеральных частиц (спектры 5, 6) показал, что в отличие от биогенных структур их литогенная матрица была представлена SiO_2. Известно, что диатомовые водоросли в континентальных водотоках умеренных и высоких широт при определенных условиях образуют осадки биогенного аморфного кремния (SiO_2).

Особенностью диатомовых илов является меньшее содержание ОВ, чем в слоях с обилием других водорослей. На примере Новосибирского водохранилища было показано, что до плотины доходит лишь тонкодисперсная взвесь [*Леонова, Бобров, 2012*].

Кроме того, агрегаты из диатомовых водорослей обогащены бактериями и протистами, которые участвуют в различных биогеохимических процессах, в том числе при минимальных концентрациях кислорода [*Stief et al., 2016*]. Диатомовые водоросли определяют свойства агрегатов, их размер, скорость погружения и особенности переноса частиц вблизи дна в прибрежных водах [*Ziervogel, Forster, 2005*]. Внутри этих агрегатов наблюдаются

Таблица 3. **Элементный состав (%) микроструктур взвешенных веществ во льду р. Амур**

Элемент	Диатомовые водоросли					Минеральные частицы	
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 7	Спектр 5	Спектр 6
C	34.51	33.68	39.57	36.58	22.43	–	–
O	48.66	47.54	27.62	50.50	53.95	68.92	70.99
Na	0.29	0.70	0.33	0.34	0.19	–	
Mg	–	0.22	0.36	0.15	–	–	–
Al	1.35	2.61	5.56	1.49	0.74	–	–
Si	13.26	13.03	19.10	9.40	20.95	31.08	28.96
P	–	–	0.07	0.04	–	–	–
S	0.07	0.07	0.08	0.06	–	–	–
K	0.34	0.40	1.80	0.27	0.19	–	–
Ca	0.13	0.17	0.74	0.10	0.15	–	–
Ti	–	0.04	0.27	0.03	0.06	–	–
Fe	1.39	1.54	4.41	0.94	1.34	–	0.05

Примечание. Номера спектров см. на рис. 5. Прочерк – элемент не обнаружен.

Методика: растровая электронная микроскопия (прибор VEGA 3 LMH) с использованием кремний-дрейфового рентгеновского детектора X-MAX 80 мм^2. Выполнено в лаборатории физико-химических методов исследования ИТиГ ДВО РАН (аналитик В.О. Крутикова).

активные процессы разложения ОВ, в которые вовлекаются так называемые балластные минералы (карбонаты кальция, опал и литогенный материал), и происходит их реминерализация [*Iversen, Ploug, 2010*].

Согласно исследованиям авторов, такие конгломераты могут играть важную роль в биогеохимических процессах в толще льда, в том числе являясь центрами аккумуляции тяжелых металлов и местом изменения их миграционной способности. В весенний период они могут оказывать существенное влияние на гидрохимию природных вод и экологическое состояние прибрежных морских акваторий при выносе речного льда, проявляя пролонгированные эффекты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные комплексные исследования льда в р. Амур показали, что в них происходит аккумуляция тяжелых металлов (Fe, Mn, Cu, Cr, Co, Ni, Zn, Pb, Hg, Cd, As), которые являются фактором экологического риска для функционирования речных экосистем. В результате многолетних наблюдений установлено, что основными источниками различных химических элементов во льдах р. Амур являются стоки рек Сунгари, Бурея и Зея. Во время весеннего ледохода и таяния льда происходит высвобождение загрязняющих веществ в водную среду и их дальнейшая миграция в прибрежные морские акватории. Это приводит к распространению загрязняющих веществ в пространстве и во времени.

Тонкодисперсная часть взвешенного вещества, поступающая во время сбросов воды из водохранилищ Бурейской и Нижнебурейской ГЭС, представляет сложный конгломерат водорослей, бактериальных комплексов и литогенных элементов (Al, Fe, Mn, Mg, Ca), которые затем аккумулируются на биогеохимическом барьере лед–взвешенное вещество. Процессы, происходящие в толще речного льда, меняют миграционную способность многих тяжелых металлов и создают условия для образования их более токсичных соединений (например, метилртути).

Последствия загрязнения экосистемы р. Амур в период ледостава могут быть связаны с аккумуляцией токсичных элементов во льдах, которые затем вовлекаются в природные биогеохимические процессы при участии биотической составляющей. В весенний период складываются предпосылки для вторичного загрязнения водной среды токсичными элементами (Pb, Hg, Cd, As). Это оказывает значительное влияние на качество водной среды. Исследование элементного состава речного льда позволяет оценить пространственно-временные риски загрязнения поверхностной гидросферы для гидробионтов и человека.

Литература

Голубева Е.М. Экосистемный подход к оценке загрязнения реки Амур токсичными элементами: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Хабаровск, 2012, 23 с.

Иванов А.В. Теория криогенных и гляциогенных гидрохимических процессов. М., ВИНИТИ, 1987, 236 с.

Иванов А.В. Криогенная метаморфизация химического состава природных льдов, замерзающих и талых вод. Хабаровск, Дальнаука, 1998, 164 с.

Кондратьева Л.М. Геоэкологические исследования речного льда // Геоэкология. Инж. геология. Гидрогеология. Геокриология, 2010, № 6, с. 511–520.

Кондратьева Л.М., Андреева Д.В., Голубева Е.М. Факторы, влияющие на процессы сульфатредукции и метилирования ртути во льдах реки Амур // Лед и снег, 2018, т. 58, № 1, с. 105–116.

Кулаков В.В., Кондратьева Л.М., Голубева Е.М. Геологические и биогеохимические условия формирования повышенного содержания железа и марганца в воде р. Амур // Тихоокеан. геология, 2010, т. 29, № 6, с. 66–76.

Леонова Г.А. Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов / Г.А. Леонова, В.А. Бобров. Новосибирск, Акад. изд-во “Гео”, 2012, 314 с.

Махинов А.Н., Ким В.И., Шмигирилов С.А. Строение льда и ледового покрова реки Амур в нижнем течении на участках разветвленного русла // Вод. ресурсы, 2017, т. 44, № 4, с. 432–441.

Моисеенко Т.И. Водная экотоксикология: Теоретические и прикладные аспекты. М., Наука, 2009, 400 с.

Новороцкий П.В. Климатические изменения в бассейне Амура за последние 115 лет // Метеорология и гидрология, 2007, № 2, с. 43–53.

Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода–донные отложения речных экосистем: Аналитический обзор / ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН. Сер. Экология. Новосибирск, 2001, вып. 62, 58 с.

ПНД Ф 14.1:2:4.143-98. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций алюминия, бария, бора, железа, калия, кальция, кобальта, магния, марганца, меди, натрия, никеля, стронция, титана, хрома и цинка в питьевых, природных и сточных водах методом ИСП-спектрометрии (рег. код МВИ по Федеральному реестру ФР.1.31.2001.00336). М., 2011.

Сиротский С.Е., Харитонова Г.В., Ким В.И. и др. Гранулометрический состав донных отложений реки Амур в среднем и нижнем течении // Тихоокеан. геология, 2014, т. 33, № 3, с. 88–98.

Харитонова Г.В., Остроухов А.В., Уткина Е.В. и др. Микроэлементный состав донных отложений реки Бурея района Нижнебурейской ГЭС // Тихоокеан. геология, 2015, т. 34, № 5, с. 96–107.

Шестеркин В.П. Многолетняя динамика содержания органического вещества в воде среднего Амура в зимнюю межень // Вестн. ДВО РАН, 2018, № 2, с. 130–136.

Яковлев В.А. Воздействие тяжелых металлов на пресноводный зообентос: 2. Последствия для сообществ // Эколог. химия, 2002, т. 11, № 2, с. 117–132.

Appelblad P.K., Baxter D.C., Thunberg J.O. Determination of metal-humic complexes, free metal ions and total concentration in natural waters // J. Environ. Monit., 1999, vol. 1, No. 3, p. 211–217.

Chen J.B., Busigny V., Gaillardet J. et al. Iron isotopes in the Seine River (France): Natural versus anthropogenic sources // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, vol. 128, No. 1, p. 128–143.

Crosby H.A., Roden E.E., Johnson C.M., Beard B.L. The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe (III) reduction by Shewanella putrefaciens and Geobacter sulfurreducens // Geobiology, 2007, vol. 5, No. 2, p. 169–189.

Hagvall K., Persson P., Karlsson T. Speciation of aluminum in soils and stream waters: The importance of organic matter // Chem. Geology, 2015, vol. 417, p. 32–43.

Hsu L.-C., Huang C.-Y., Chuang Y.-H. et al. Accumulation of heavy metals and trace elements in fluvial sediments received effluents from traditional and semiconductor industries // Sci. Reports, 2016, vol. 6, Article number: 34250.

Huang L.M., Jia X.X., Zhang G.L. et al. Variations and controls of iron oxides and isotope compositions during paddy soil evolution over a millennial time scale // Chem. Geology, 2018, vol. 476, No. 5, p. 340–351.

Ghosh U., Luthy R.G., Cornelissen G. et al. In-situ sorbent amendments: a new direction in contaminated sediment management // Environ. Sci. Technol., 2011, vol. 45, No. 4, p. 1163–1168.

Grybos M., Davranche M., Gruau G. et al. Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? // J. Colloid Interface Sci., 2007, vol. 314, No. 2, p. 490–501.

Iversen M.H., Ploug H. Ballast minerals and the sinking carbon flux in the ocean: carbon-specific respiration rates and sinking velocity of marine snow aggregates // Biogeosciences, 2010, vol. 7, p. 2613–2624.

Kondratyeva L.M., Pan E.V., Zhukov A.G. Pollution of the Amur River during an ice cover: primary factors of ecological risk // Proc. of the 2nd Intern. Meeting of Amur–Okhotsk Consortium. Published by Amur–Okhotsk Consortium, Sapporo, 2012, p. 35–41.

Lovley D.R., Holmes D.E., Nevin K.P. Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction // Adv. Microbial Physiol., 2004, vol. 49, p. 219–286.

Marx S.K., Rashid S., Stromsoe N. Global-scale patterns in anthropogenic Pb contamination reconstructed from natural archives // Environ. Pollution, 2016, vol. 213, p. 283–298.

Matoba S., Sasaki H., Shiraiwa T. Iron flux over the subarctic pacific estimated by an ice-core record from Mount Wrangell, Alaska // Report on Amur–Okhotsk Projekt: Res. Inst. for Humanity and Nature / T. Shiraiwa (Ed.), 2008, No. 5, p. 183–187.

Mitsudera H., Matsuda J., Nakamura T. et al. Wind- and buoyancy-driven intermediate layer circulation in the Sea of Okhotsk // Ibid., p. 189–198.

Ohshima K.I., Simizu D. Particle tracking experiment on model of the Okhotsk sea: spreading of the Amur origin water // Report on Amur–Okhotsk Projekt: Res. Inst. for Humanity and Nature / T. Shiraiwa (Ed.), 2007, No. 4, p. 7–13.

Perminova I.V., Hatfield K. Remediation chemistry of humic substances: Theory and implications for technology. Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice // NATO Sci. Series. IV: Earth and Environ. Series, 2005, vol. 52, p. 3–36.

Pratte S., Bao K., Shen J. et al. Recent atmospheric metal deposition in peatlands of northeast China: A review // Sci. Total Environ., 2018, vol. 626, p. 1284–1294.

Si Y., Zou Y., Liu X. et al. Mercury methylation coupled to iron reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria // Chemosphere, 2015, vol. 122, p. 206–212.

Stief P., Kamp A., Thamdrup B. et al. Anaerobic nitrogen turnover by sinking diatom aggregates at varying ambient oxygen levels // Front. Microbiol., 2016, vol. 7, p. 98.

Teisserenc R., Lucotte M., Houel S. Terrestrial organic matter biomarkers as tracers of Hg sources in lake sediments // Biogeochemistry, 2011, vol. 103, No. 1–3, p. 235–244.

Ziervogel K., Forster S. Aggregation and sinking behavior of resuspended fluffy layer material // Cont. Shelf Res., 2005, vol. 25, p. 1853–1863.

Wan X., Xiang W., Wan N. et al. Complexation and reduction of iron by phenolic substances: Implications for transport of dissolved Fe from peatlands to aquatic ecosystems and global iron cycling // Chem. Geology, 2018, vol. 498, p. 128–138.

References

Golubeva E.M. Ekosistemnyy podkhod k otsenke zagryazneniya reki Amur toksichnymi elementami: avtoref. dis. kand. biol. nauk [The ecosystem approach to evaluation of the Amur river contamination by toxic elements: Author's Abstract of PhD (Biology) Dissertation]. Khabarovsk, 2012, 23 p. (in Russian).

Ivanov A.V. Teorija kriogennykh i glyatsiogennykh gidrokhimicheskikh protsessov [The Theory of Cryogenic and Glaciogenic Hydrochemical Processes]. Moscow, VINITI,1987, 236 p. (in Russian).

Ivanov A.V. Kriogennaja metamorfizatsiya khimicheskogo sostava prirodnykh l'dov, zamerzayushchikh i talykh vod [Cryogenic Metamorphism implicated in Chemical Composition of Natural Ice, Freezing and Melt Water]. Khabarovsk, Dal'nauka, 1998, 164 p. (in Russian).

Kondratyeva L.M. Geoecological studies of river ice. Geoekologiya. Inzhenernaya geologiya. Gidrogeologiya. Geokriologiya. Geoecology [Engineering Geology. Hydrogeology. Geocryology], 2010, No. 6, p. 511–520 (in Russian).

Kondratyeva L.M., Andreyeva D.V., Golubeva E.M. Factors affecting the conditions of sulphate reduction and mercury methylation in the River Amur ice. Led i Sneg [Ice and Snow], 2018, vol. 58, No. 1, p. 105–116 (in Russian).

Kulakov V.V., Kondratyeva L.M., Golubeva E.M. Geological and biogeochemical prerequisites for high Fe and Mn contents in the Amur River water. Geology of the Pacific, 2010, vol. 29, No. 6, p. 66–76.

Leonova G.A., Bobrov V.A. Geokhimicheskaija rol' planktona kontinental'nykh vodoemov Sibiri v kontsentrirovanii i biosedimentatsii mikroelementov [Geochemical Role of Plankton of Continental Water Bodies in Siberia in Concentration and Biosedimentation of Microelements]. Novosibirsk, Academic Publishing House "Geo", 2012, 314 p. (in Russian).

Makhinov A.N., Kim V.I., Shmigirilov S.A. The structure of ice and ice cover in lower Amur reaches with branched channel. Water Resources, 2017, vol. 44, No. 4, p. 559–567.

Moiseenko T.I. Vodnaja toksikologija. Teoreticheskie i prikladnye aspekty [Aquatic Ecotoxicology: Theoretical and Applied Aspects]. Moscow, Nauka, 2009, 400 p. (in Russian).

Novorotskiy P.V. Klimaticheskiye izmeneniya v basseyne Amura za posledniye 115 let [Climate Changes in the Amur River Basin in the last 115 years]. Meteorologiya i Gidrologiya [Meteorology and Hydrology], 2007, No. 2, p. 43–53 (in Russian).

Papina T.S. Transport i osobennosti raspredeleniya metallov v ryadu: voda-donnyye otlozheniya rechnykh ekosistem: Analiticheskiy obzor [Heavy Metal Concentration (HMC) Transport and Distribution Patterns for the Water – Fluvial sediment interactions in the River Ecosystems: Analytical review]. GPNTB SO RAN; IVEP SO RAN. Ser. Ekologiya. Novosibirsk, 2001, vol. 62, 58 p. (in Russian).

PND F 14.1:2:4.143-98. Kolichestvennyy khimicheskiy analiz vod. Metodika izmereniy massovykh kontsentratsiy alyuminiya, bariya, bora, zheleza, kaliya, kal'tsiya, kobal'ta, magniya, margantsa, medi, natriya, nikelya, strontsiya, titana, khroma i tsinka v pit'yevykh, prirodnykh i stochnykh vodakh metodom ISP-spektrometrii (registratsionnyy kod MVI po Federal'nomu reyestru FR.1.31.2001.00336) [Environmental Protection Regulation PND F 14.1:2:4.143-98. Quantitative chemical analysis. Mass concentrations measurement of aluminum, barium, boron, iron, potassium, calcium, cobalt, magnesium, manganese, copper, sodium, nickel, strontium, titanium, chromium and zinc in drinking, natural and waste waters using ISP-MS method (Input Data File reg. No. 1.31.2001.00336)]. Moscow, 2011 (in Russian).

Sirotsky S.E., Kharitonova G.V., Kim V.I. et al. Grain-size composition of bottom sediments in the lower and middle reaches of the Amur River. Tikhookeanskaya Geologiya [Russian Journal of Pacific Geology], 2014, vol. 33, No. 3, p. 88–98 (in Russian).

Kharitonova G.V., Ostroukhov A.V., Utkina E.V. et al. Microelement composition of bottom sediments in the Bureya River, the Nizhyaya Bureya hydropower station area. Tikhookeanskaya Geologiya [Russian Journal of Pacific Geology], 2015, vol. 34, No. 5, p. 96–107 (in Russian).

Shesterkin V.P. Muliyear changes in the organic matter contents in middle the Amur River waters during winter low-water period. Vestnik DVO RAN [Herald of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (FEB RAS)], 2018, No. 2, p. 130–136 (in Russian).

Yakovlev V.A. Heavy metal toxicity effects on freshwater zoobenthos: 2. Implications for zoocommunities. Ekologicheskaya Khimiya [Ecological Chemistry], 2002, vol. 11, No. 2, p. 117–132 (in Russian).

Appelblad P.K., Baxter D.C., Thunberg J.O. Determination of metal-humic complexes, free metal ions and total concentration in natural waters. J. Environ. Monit., 1999, vol. 1, No. 3, p. 211–217.

Chen J.B., Busigny V., Gaillardet J. et al. Iron isotopes in the Seine River (France): Natural versus anthropogenic sources. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, vol. 128, No. 1, p. 128–143.

Crosby H.A., Roden E.E., Johnson C.M., Beard B.L. The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe (III) reduction by Shewanella putrefaciens and Geobacter sulfurreducens. Geobiology, 2007, vol. 5, No. 2, p. 169–189.

Hagvall K., Persson P., Karlsson T. Speciation of aluminum in soils and stream waters: The importance of organic matter. Chem. Geology, 2015, vol. 417, p. 32–43.

Hsu L.-C., Huang C.-Y., Chuang Y.-H. et al. Accumulation of heavy metals and trace elements in fluvial sediments received effluents from traditional and semiconductor industries. Sci. Reports, 2016, vol. 6, Article number: 34250.

Huang L.M., Jia X.X., Zhang G.L. et al. Variations and controls of iron oxides and isotope compositions during paddy soil evolution over a millennial time scale. Chem. Geology, 2018, vol. 476, No. 5, p. 340–351.

Ghosh U., Luthy R.G., Cornelissen G. et al. In-situ sorbent amendments: a new direction in contaminated sediment management. Environ. Sci. Technol., 2011, vol. 45, No. 4, p. 1163–1168.

Grybos M., Davranche M., Gruau G. et al. Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? J. Colloid Interface Sci., 2007, vol. 314, No. 2, p. 490–501.

Iversen M.H., Ploug H. Ballast minerals and the sinking carbon flux in the ocean: carbon-specific respiration rates and sinking velocity of marine snow aggregates. Biogeosciences, 2010, vol. 7, p. 2613–2624.

Kondratyeva L.M., Pan E.V., Zhukov A.G. Pollution of the Amur River during an ice cover: primary factors of ecological risk. In: Proc. of the 2nd Intern. Meeting of Amur–Okhotsk Consortium. Published by Amur–Okhotsk Consortium, Sapporo, 2012, p. 35–41.

Lovley D.R., Holmes D.E., Nevin K.P. Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction. Adv. Microbial Physiol., 2004, vol. 49, p. 219–286.

Marx S.K., Rashid S., Stromsoe N. Global-scale patterns in anthropogenic Pb contamination reconstructed from natural archives. Environ. Pollution, 2016, vol. 213, p. 283–298.

Matoba S., Sasaki H., Shiraiwa T. Iron flux over the subarctic pacific estimated by an ice-core record from Mount Wrangell, Alaska. In: Report on Amur–Okhotsk Projekt: Res. Inst. for Humanity and Nature / T. Shiraiwa (Ed.), 2008, No. 5, p. 183–187.

Mitsudera H., Matsuda J., Nakamura T. et al. Wind- and buoyancy-driven intermediate layer circulation in the Sea of Okhotsk. Ibid., p. 189–198.

Ohshima K.I., Simizu D. Particle tracking experiment on model of the Okhotsk sea: spreading of the Amur origin water. In: Report on Amur–Okhotsk Projekt: Res. Inst. for Humanity and Nature / T. Shiraiwa (Ed.), 2007, No. 4, p. 7–13.

Perminova I.V., Hatfield K. Remediation chemistry of humic substances: Theory and implications for technology. Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. NATO Sci. Series. IV: Earth and Environ. Series, 2005, vol. 52, p. 3–36.

Pratte S., Bao K., Shen J. et al. Recent atmospheric metal deposition in peatlands of northeast China: A review. Sci. Total Environ., 2018, vol. 626, p. 1284–1294.

Si Y., Zou Y., Liu X. et al. Mercury methylation coupled to iron reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria. Chemosphere, 2015, vol. 122, p. 206–212.

Stief P., Kamp A., Thamdrup B. et al. Anaerobic nitrogen turnover by sinking diatom aggregates at varying ambient oxygen levels. Front. Microbiol., 2016, vol. 7, p. 98.

Teisserenc R., Lucotte M., Houel S. Terrestrial organic matter biomarkers as tracers of Hg sources in lake sediments. Biogeochemistry, 2011, vol. 103, No. 1–3, p. 235–244.

Ziervogel K., Forster S. Aggregation and sinking behavior of resuspended fluffy layer material. Cont. Shelf Res., 2005, vol. 25, p. 1853–1863.

Wan X., Xiang W., Wan N. et al. Complexation and reduction of iron by phenolic substances: Implications for transport of dissolved Fe from peatlands to aquatic ecosystems and global iron cycling. Chem. Geology, 2018, vol. 498, p. 128–138.

Поступила в редакцию 24 июля 2019 г.,
после доработки – 21 июня 2020 г.,
принята к публикации 11 марта 2020 г.