

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

заведующий кафедрой
д.х.н, профессор
Т.А. Кремлева

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
магистра

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОЗЕРА РАНГЕ-ТУР
(Ханты-Мансийский автономный округ-Югра)

04.04.01. Химия

Магистерская программа: «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
студентка 2 курса
очной формы обучения

Москалу Анастасия
Константиновна

Научный руководитель
канд. хим. наук, профессор
кафедры органической и
экологической химии

Ларина Наталья Сергеевна

Рецензент
канд. хим. наук, доцент
кафедры неорганической и
физической химии

Нестерова Наталья
Владимировна

Тюмень, 2020

Содержание:

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1. Характеристика озер.....	6
1.2. Геохимические особенности озер	6
1.3. Химический состав озер и донных отложений Ханты-Мансийского автономного округа (Югры)	9
1.4. Донные отложения.....	11
1.4.1. Классификация донных отложений	12
1.4.2. Формирование донных отложений	15
1.4.3. Происхождение и классификация сапропелевых отложений	17
1.4.4. Тяжелые металлы в донных отложениях водоемов	20
1.5. Озеро Ранге-Тур	21
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	23
2.1. Отбор проб донных отложений	23
2.2. Пробоподготовка почв.....	23
2.4. Средства измерения и вспомогательные устройства	24
2.4. Используемые реактивы.....	26
2.5. Методики определения.....	26
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ	27
3.1. Описание образцов для анализа Ошибка! Закладка не определена.	
3.2. Определение гранулометрического состава донных отложений Ошибка! Закладка не определена.	
3.3. Общие геохимические характеристики ДО озера Ранге-Тур Ошибка! Закладка не определена.	
3.4. Содержание органического вещества в донных отложениях Ошибка! Закладка не определена.	
3.5. Валовое содержание элементов в донных отложениях озера Ранге-Тур (метод РФА)..... Ошибка! Закладка не определена.	

3.6. Содержание тяжелых металлов в донных отложениях озера Рангетур.....	0
шибка! Закладка не определена.	

Выводы 28

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	31
-------------------------	----

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших проблем нашего времени является рациональное использование и охрана водных ресурсов, и решение этой проблемы невозможно без многомерного изучения водных объектов. Оценка допустимого антропогенного воздействия на водоемы включает в себя не только определение концентраций и форм токсичных элементов в толще воды, но и содержание загрязняющих веществ в донных отложениях поверхностных водоемов.

Донные отложения представляют собой депонирующую среду, и их химический состав отражает долгосрочные закономерности. Это непростая всеохватывающая система, образованная нанесением и отложением на дне водоемов разных неорганических и органических веществ в результате физических, химических и биологических процессов. Все это, кроме эффекта накопления приводит к возможности протекания медленных реакций по образованию новых химических соединений, токсичные свойства которых иногда могут быть выше, чем у первичных природных соединений.

Один из наиболее объективных и надежных показателей загрязнения водоема и общей антропогенной нагрузки на него – содержание тяжелых металлов (ТМ) в почве, воде и донных отложениях (ДО) [1]. Увеличение содержания тяжелых металлов в донных отложениях сопровождается в большинстве случаев снижением токсичности вод. Это можно рассматривать как благоприятный фактор в функционировании водных экосистем. Однако загрязненные таким образом донные отложения становятся депонирующим источником водных экосистем, так как аккумулируют тяжелые металлы в биологической составляющей, в отложениях и взвесах и в определенных условиях возможна их обратная миграция из донных отложений в водную систему.

Озеро Ранге-Тур и его окрестности представляют большую природную, культурную и научную ценность, поэтому водоем был объявлен памятником природы областного значения. В то же время эти озера

подвергаются значительной антропогенной нагрузке. Загрязняющие вещества попадают в водоем, так как вокруг памятника природы ведется сейсморазведка недр, пробное бурение скважин, нефтепромысел и прочие работы. В этих условиях очень важно соблюдение режима охраны памятника природы для того, чтобы он мог выполнять свои функции по сохранению гидрологического режима территории, охране генофонда, природных ресурсов, сохранения археологических памятников истории и культуры, а также сохранять своё эстетическое и научное значение [2].

Цель данной работы состояла в проведение химико-экологического мониторинга донных отложений озера Ранге–Тур для оценки динамики его развития и современного состояния.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач:

- Провести пробоподготовку донных отложений и послойно определить их гранулометрический состав;
- Провести послойное определения содержания органического вещества;
- Провести послойный элементный анализ донных отложений рентгенофлуоресцентным и атомно-абсорбционным методом;
- Провести геохимическую оценку динамики состояния донных отложений за время их формирования.

Результаты исследований частично представлены в тезисах докладов на XI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды с международным участием «Экоаналитика-2019» (2019 г.) [3].

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Характеристика озер

Озеро является неотъемлемой частью гидросферы, представляющий собой природный резервуар воды, которые могут регулировать речной сток: принимать излишние воды и наоборот, отдавать их часть с общим снижением уровня воды в реке [4]. Крупная водная масса имеет большую тепловую инерцию, эффект которой может изменить климат окрестностей. Заполняющие озера элементы обновляются значительно реже, чем в реках, а существующие в нём течения не являются преобладающим условием, характеризующим его режим. Для того чтобы представить определенному озеру четкую характеристику, необходимо определиться с его происхождением, расположением, типом водного баланса, параметрами минерализации, химическим составом и т.д. Помимо этого, необходимо четко определить следующие параметры: общую длину береговой линии; максимальное расстояние между противоположными берегами; среднюю ширину озера; его среднюю и максимальную глубину [4]. Озера зачастую формируют подпор грунтовых вод, вызывающий заболачивание близкорасположенных участков суши. В результате скопления органических и минеральных частиц в озерах образуются массивные толщи донных отложений, которые модифицируются при последующем развитии водоемов. В сыром (гумидном) климате основная роль в заполнении водоема и преобразовании его в болото принадлежит растительности, в некоторой степени останкам животного населения, которые совместно формируют органические останки [5].

1.2. Геохимические особенности озер

Изменение круговорота цикла элементов под воздействием антропогенного воздействия является одной из важнейших проблем современной геоэкологии и охраны окружающей среды. Масштабы преобразований химического состава поверхностных слоев земной коры в

последнее время сопоставимы с масштабами геологических процессов. Под влиянием техногенных факторов химические реакции изменяют естественные геохимические циклы элементов [6].

Еще в 1934 году А.Е. Ферсман отметил быстрый рост использования химических элементов (примерно в 100 раз за 15-30 лет до указанного года), который только увеличивался в последующие годы. Отвалы пород и хвостов, шахтные и карьерные сточные воды, выбросы в атмосферу от предприятий по обогащению и металлургии являются источниками техногенной миграции ряда элементов, токсичных в повышенных концентрациях для живых организмов. Знание геохимической миграции элементов в условиях интенсивного загрязнения актуально для современной науки.

Продукты антропогенной деятельности (загрязнители), поступающие в водные бассейны с речным стоком, сбросы сточных вод из атмосферы, включаются в естественные геохимические процессы и попадают в водные системы (как поверхностные, так и подземные). Эти загрязнители накапливаются на геохимических барьерах, прежде всего в донных отложениях водоемов, где происходит трансформация химических элементов и их лавинное накопление. Наиболее важными геохимическими барьерными зонами являются системы река - море и донные воды [7]. Химический состав озер напрямую зависит от состава горных пород, образующих зону водосбора и дно озера [8].

Большое значение для ландшафтно-геохимических исследований имеют достижения современной гидрогеохимии. Для объяснения ландшафтной миграции и состояний элементов в биосистемах можно использовать геохимическую классификацию элементов, разработанную А. И. Перельманом и С. Р. Крайневым, В. М. Швецом.

В этих классификациях выделяются три основные группы элементов:

1. катионогенные элементы (литий, натрий, калий, кальций, стронций, барий), мигрирующие в основном в виде катионов;
2. комплексообразующие элементы с тремя подгруппами:

- a) 8-электронные элементы, обычно называемые гидролизными элементами (магний, алюминий, скандий, иттрий, редкоземельные элементы, титан, цирконий), миграция этих элементов в природных водах происходит как в катионной, так и в анионной формах в виде различных сложных соединений;
 - b) 18-электронные элементы, которые часто называют тяжелыми металлами (медь, серебро, цинк, кадмий, ртуть, свинец, хром);
 - c) переходные элементы (марганец, железо, кобальт, никель и т. д.);
3. анионные элементы (сера, ванадий, селен, молибден, фтор, мышьяк, сурьма и др.), образующие простые анионы и анионы с кислородом [9].

Учитывая распространенность химических элементов в земной коре и их вероятные состояния в природных растворах, в таблице 1.1 показана геохимическая систематика элементов.

Таблица 1.1

Геохимическая систематика элементов в водных растворах [11]

Кларковыеряды, %	Группы элементов					
	Катионогенные	Комплексообразователи		Переходные	Антионкогенные	
		8-электронные	18-электронные		8-электронные	18-электронные
I. 1.0-47.0	Na, K, Ca	Mg, Al	-	Fe	Si	-
II. $1 \cdot 10^{-2}$ -1.0	Rb, Sr,	Ti, Sr, Nb	-	Mn	B, C, P, S, F, Cl	-
III. $1 \cdot 10^{-4}$ - $1,0^{-3}$	Ba	Be, Se, Y,	Cu, Zn, Pb, Co, Ni	-	N, V, W, Cr, Mo, Br, U	Ge, As
IV. $1 \cdot 10^{-4}$	-	-	Ag, Au, Cd, Hg, Bi	-	Se, I	Sb

При разных геохимических условиях (кислых, щелочных, глеевых) вероятность образования элементов в определенных формах миграции не одинакова [10]. Это особенно характерно для некоторых элементов комплексообразующих агентов и анионных элементов, которые, в отличие от катионогенных элементов, имеют два максимума растворимости не только в

кислой, но и в щелочной среде. Элементы другой группы, в зависимости от степени окисления и рН, могут быть в катионной и анионной формах (цинк, алюминий, уран, молибден). В аридных ландшафтах, в отсутствие или небольшом количестве органического вещества в водах, большинство из 10 электронных элементов в щелочной среде не образуют растворимых комплексных соединений, слабо подвижны и ведут себя как типичные катионогенные элементы. Для миграции такие кислые среды являются благоприятными. Из 18 электронных элементов только медь, серебро и, возможно, цинк могут образовывать сложные комплексы с карбонатами и бикарбонатами щелочных металлов [11].

Формирование состава озерных вод определяется двумя основными процессами: скоростью испарения воды и временем ее взаимодействия со скалами, начиная от водосборных площадок, и, заканчивая дном озера [12]. При преобладании испарительной концентрации элементов образуются сульфатные и хлоридные озера в зависимости от преобладания в зоне питания одного из этих элементов. В случае более интенсивной относительно испарительной концентрации потока химических элементов озерах из горных пород образуются содовые озера. Оба процесса происходят во всех озерах, но доля каждого из них различна [13].

1.3. Химический состав озер и донных отложений Ханты-Мансийского автономного округа (Югры)

Систематические результаты многолетних исследований химического состава поверхностных вод озер и донных отложений Ханты-Мансийского автономного округа приведены в таблице 1.2. По данным Романовой Т.И. в озерах вода слабо минерализована - до 100 мг / дм³. Натрий и калий находятся в высоких концентрациях в водах озер. По химическому составу воды озер меняются от хлоридно-гидрокарбонатных натриевых до гидрокарбонатно-хлоридных натриевых, гидрокарбонатно-сульфатных

кальциево-магниевых, реже гидрокарбонатных кальциево-натриево-магниевых.

Таблица 1.2

Содержание химических элементов в поверхностных водах озер Ханты-Мансийского автономного округа (Югры) по данным Т.И. Романовой [14]

	Показатель	Интервал значений	Среднее значение
Гидрохимические характеристики	pH, ед.рН	4,62-6,86	5,8
Катионы	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	0,29-8,96	2,53
	Cl ⁻ , мг/дм ³	0,07-9,33	4,07
	PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	<0,01	<0,01
	NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	0,01-0,37	0,14
Анионы	NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	0,02-0,44	0,15
	Ca ²⁺ , мг/дм ³	0,35-2,35	0,99
	Mg ²⁺ , мг/дм ³	0,16-0,50	0,31
	Na ⁺ , мг/дм ³	0,09-12,71	4,13
	K ⁺ , мг/дм ³	0,07-0,32	0,19
Тяжелые металлы	Fe общее, мг/дм ³	0,091-1,25	0,6
	Mn, мг/дм ³	0,004-0,120	0,044
	Zn, мг/дм ³	0,0089-0,0280	0,013
	Cu, мг/дм ³	0,0027-0,0160	0,0112
Другое	БПК, мгO ₂ /дм ³	1,58-2,88	2,34
	Нефтепродукты, мг/дм ³	0,010-0,070	0,037

В Ханты-Мансийском автономном округе воды озер характеризуются, высоким содержанием железа и марганца. Также в озерах были отмечены низкие уровни цинка, свинца, никеля (табл. 1.2.). Однако питательные характеристики озер и другие факторы, влияющие на химический состав водной среды, приводят к накоплению органических компонентов, в болотных массивов на водоемы, тем выше концентрация органического вещества, в том числе и нефтепродуктов.

Содержание химических элементов в донных отложениях озер [14] представлено в таблице 1.3.

Таблица 1.3

Содержание химических элементов в донных отложениях озер Ханты-Мансийского автономного округа (Югры) по данным Т.И. Романовой [14]

	Показатель	Интервал значений	Среднее значение
Гидрохимические характеристики	рН, ед.рН	3,77-6,19	4,96
Катионы	СГ, мг/дм ³	6,3-51,1	17,93
Тяжелые металлы	Fe общее, мг/кг	137-9041	3404,88
	Mn, мг/кг	6,7-590	103,71
	Pb, мг/кг	1,5-32,0	9,05
	Zn, мг/кг	1,0-38,8	16,9
	Cu, мг/кг	0,39-11,6	3,95
	Ni, мг/кг	0,046-9,80	3,87
	Cr, мг/кг	1,10-16,10	5,44
Другое	Нефтепродукты, мг/дм ³	27,18-233,15	108,51

Для более кислой реакции окружающей среды характерны осадки озер, где рН в среднем составляет 4,96, а в речных отложениях - 5,84. По сравнению с аллювиальными отложениями озерные отложения характеризуются повышенным содержанием макрокомпонентов (сульфатов, хлоридов, фосфатов, аммония, кальция, магния, натрия) и низким содержанием нитратов. Содержания цинка, меди, никеля и хрома резко падают в озерах. Вероятно, гидрологические условия, геохимическая обстановка формирования озерной воды оказывает существенное влияние на процессы накопления и перехода химических элементов из жидкого состояния в осадок [13].

1.4. Донные отложения

В единой биогеохимической системе вода – взвесь – гидробионты – донные отложения (ДО), последним принадлежит особая роль. Они в значительной мере определяют направленность внутриводоемных процессов

и влияют на круговорот веществ в водных объектах. Это особенно характерно, но для донных отложений пресноводных водоемов, формирование химического состава которых определяется разнообразием их генезиса, физическими свойствами, особенностями седиментогенеза, многообразием и интенсивностью протекающих в них биохимических и биологических процессов, сезонными колебаниями концентраций органических и минеральных веществ и т.д. В настоящее время, когда в условиях интенсивного антропогенного воздействия нарушаются природные равновесные условия и круговорот химических веществ, эта проблема приобретает особую актуальность [15]. Предполагается, что только поверхностный слой ДО участвует в обмене между осадками и водой, однако, толщина этого слоя до сих пор не согласована среди ученых. Например, Хосоми и Судо [16] считают, что этот слой составляет 3 см, Кайак, Хапфер и Ульман [17] - 10-15 см, Зондергаард с сотр. [18] – 20 см.

1.4.1. Классификация донных отложений

Общепринятой классификации донных отложений не существует. Обычно при выделении типов озерных отложений в качестве основы берется их механический и химический состав (рис. 1.1).

Донные отложения и органические озерные отложения по составу и структуре разделяют на две основные группы, представленные в таблице 1.4.

Таблица 1.4

Разделение донных отложений и органических озерных отложений по составу и структуре [19]

Донные отложения		Органические озерные отложения	
органические	неорганические, или минеральные	Сапропели	торфянистые, или гуминовые илы

Сапропели с повышенной зольностью (сапропелиты) в свою очередь разделяются на: кремнеземистые, известковые, глинистые и железистые.



Рис. 1.1. Схема классификации донных отложений [19]

В зависимости от происхождения природные ДО можно разделить на [20]:

1. на литогенетические (глинистые минералы, кварц и т. д), образованные при эрозии почв и выветривании основных пород;
2. образующиеся в воде в результате реакций между минеральными соединениями (частицы типа гидроксидов Fe, Mn, Al или их сульфидов);
3. биотические, состоящие из минеральных частиц биологического происхождения (типа CaCO_3) и органических веществ, включая остатки биоты.

Для целей экологического мониторинга (например, при изучении транспорта и сорбции загрязняющих веществ) очень важна классификация донных отложений и взвешенных веществ по размеру составляющих их частиц [21], так как химический состав донных отложений существенно зависит от крупности материала. При этом выделяют [22]:

1. гравийно-галечные фракции, образованные обломками пород;
2. песчано-алевритовые – обломками устойчивых к разрушению минералов;

3. илисто-глинистые отложения – глинистыми минералами, органическим и аморфным веществом.

Классификация ДО по размеру составляющих их частиц, разработанная Лэйном и сотр. и официально принятая Геологической службой США (U.S. Geological Survey) в настоящее время является общепризнанной в мире (табл. 1.5) [23]. Согласно А. Хоровитцу [24] подавляющая часть ДО озер, рек, океанов и эстуариев мира представлена частицами менее 2 мм, которые, согласно классификации Лэйна [25], включают песковые, иловые и глинистые фракции.

Таблица 1.5.

Рекомендуемая шкала размеров частиц, составляющих донные отложения и взвешенные вещества (Лэйн и др. 1947 г.) [23]

<i>Класс частиц</i>	Размер частиц, мм	<i>Класс частиц</i>	Размер частиц, мм
Валуны	>256	Среднезернистый песок	0,5-0,25
Большие булыжники	256-128	Мелкий песок	0,25-0,125
Небольшие булыжники	128-64	Очень тонкий песок	0,125-0,062
Очень грубозернистый гравий	64-32	Грубый ил	0,062-0,031
Галечник	32-16	Средний ил	0,031-0,016
Гравий средней крупности	16-8,0	Дисперсный ил	0,016-0,008
Мелкий гравий	8,0-4,0	Очень мелкий ил	0,008-0,004
Очень мелкий гравий	4,0-2,0	Крупнозернистая глина	0,004-0,002
Гравелит	2,0-1,0	Среднезернистая глина	0,002-0,001
Крупный песок	1,0-0,5	Тонкая глина	0,001-0,0005

Зависимость содержания тяжелых металлов от гранулометрического состава донных отложений была изучена в большом количестве

исследовательских работ [26-31]. Существует множество мнений о том, какие размеры частиц являются наиболее важными при рассмотрении их взаимосвязи с содержанием металлов. Например, согласно Хоровитцу [24], наиболее важными размерами частиц являются <63 мкм и <125 мкм.

1.4.2. Формирование донных отложений

Донные отложения - один из важнейших компонентов водных экосистем - являются источником наиболее полной информации об истории развития водоемов. Посредством геохимического анализа донных отложений можно реконструировать условия формирования озерных систем, что позволяет говорить об изменениях окружающей среды, как на локальном, так и на региональном уровнях [32].

Все водные объекты, независимо от их происхождения, развиваются по одним и тем же естественным законам: с самого начала в них происходит образование чаши и образование осадков. Таким образом, характер образования донных отложений является общим для всех водоемов.

Согласно современным представлениям, для понимания процесса осаждения в водоемах необходимо проследить путь образования осадочного материала от мест его образования до осаждения в водоеме и превращения осадка в осадочные породы.

Сложный процесс образования донных отложений в водоемах включает в себя [33]:

- образование и поступление осадкообразующего материала из водосбора в водоем (аллохтонное вещество);
- формирование и поступление осадкообразующего материала из источников в водоем (автохтонное вещество);
- освоение резервуаром полученного осадкообразующего материала (перекачка, смешивание, обработка, сортировка, осаждение);
- превращение осадка в осадочную породу;

- удаление части взвесей из резервуара.

Образование осадкообразующего материала в водосборном бассейне связано с эрозией и дефляцией почв, которые ранее подвергались физическому выветриванию. Полученный материал транспортируется в водоемы водными потоками (реками, временной сетью ручьев, стоком склонов) в виде взвешенных и захваченных отложений, а также воздушными потоками.

Некоторое количество осадкообразующего материала образуется в результате эрозии канала, особенно на крупных реках. На небольших водосборах преобладают наклонные эрозии почвы и эрозии оврагов. Развитие эрозионных процессов на водосборах зависит от природных условий (климат, рельеф, почва, растительность, озера, болота) и экономической активности. Осадочный материал также образуется в самом водном объекте во время формирования резервуара и производства органического вещества гидробионтами. Происходит эрозия, обвалы, проскальзывания, осыпание берегов. Самые большие осадки выпадают в прибрежной зоне, выпадает в осадок в береговой зоне, формируя береговую отмель, а мелкие частицы берегового грунта выносятся стоковыми ветровыми течениями в глубоководную зону [33].

В образовании автохтонного органического вещества в той или иной степени участвуют продукты метаболизма всех гидробионтов. В крупных водоемах основную роль в формировании органического вещества играет фитопланктон, на долю которого приходится 1–5 всего осадкообразующего материала в водоеме.

Основным показателем образования органического вещества в водоемах является превышение его содержания в донных отложениях над содержанием в водосборных почвах. Из всех источников осадкообразующего материала основными являются продукты эрозии водосбора, поступающие в водоем на протяжении всей его жизни, и

продукты эрозии берегов, которые уменьшаются по мере завершения образования чаши тела водного объекта.

Кроме того, при формировании нижних слоев продукты эрозии водосбора, а также эрозии берегов и вышеперечисленных слоев в основном являются продуктами эрозии водосбора. Поскольку все источники осадкообразующего материала изменяются в течение года и в течение многих лет, это вызывает наслоение донных отложений в глубоководных местах, не подверженных воздействию ветровых волн. Образующий шлам материал, поступающий в резервуар из всех источников, распространяется по водоему всеми типами движения воды, смешивается, обрабатывается, сортируется, осаждается по пути и частично удаляется из водного объекта.

Таким образом, разные источники осадочного материала участвуют в формировании донных отложений водоемов в разные периоды, общий запас которых уменьшается в течение срока жизни водоема из-за неустойчивости процесса формирования берегов. При этом по мере заиления водоема уменьшается его способность удерживать поступающий в него материал. Поэтому со временем интенсивность седиментации уменьшается (среднегодовой объем, слой отложений), о чем свидетельствуют многочисленные данные об озерах и водохранилищах [33].

1.4.3. Происхождение и классификация сапропелевых отложений

Сапрпель - это природное илоподобное вещество, которое образуется в результате отложения мертвых микроорганизмов на дне пресноводных водоемов. Сапрпели представляют собой современные или субфоссильные, тонкие структуры, коллоидальные отложения континентальных водоемов [34]. Сапрпель содержит органическую и минеральную часть. В зависимости от состава этих частей, сапрпели делятся на несколько типов [35].

По содержанию органического вещества сапрпели разделяются на:

- органические (зольность до 30%);

- органоминеральные (зольность 30-50%);
- минерально-органические (зольность 50-70%);
- минерализованные (зольность 70-85%).

Органическая часть сапропелей содержит биологически активные вещества – гуминовые кислоты, витамины. Органическая часть содержит от 3 до 11% битума, до 40% гуминовых и других биологически активных веществ [36].

Органоминеральные сапропели представляют собой осадочные образования, которые часто занимают крупные, но локальные области [37]. Они расположены в речных долинах, на низких берегах морей, озерах, водохранилищах, на территориях с высоким положением уровней подземных вод, например, в тундре, которые наиболее характерны для болотистых районов. Все органоминеральные сапропели высокопористые и водонасыщенные [37]. К ним относятся: песчаные, пыльные, глинистые частицы, органический минерал, вода.

Минеральный компонент сапропелей часто представлен глинистыми, песчаными и мелкоалевритовыми терригенными или карбонатными частицами. Он содержит большое количество микроэлементов, таких как: серебро, мышьяк, бор, барий, бериллий, бром, кобальт, хром, медь, марганец, молибден, никель, свинец, олово, стронций, титан, ванадий, цинк [38].

В минеральном составе присутствуют: аллотигенные минералы - кварц, калиевые полевые шпаты, плагиоклазы, биотит, мусковит; сингенетический аутигенный - опал, кальцит, лимонит, сидерит, гипс; диагенетический - кальцит, сидерит, пирит, сера.

Состав зольной части (в %):

- оксид кремния IV (SiO_2) 1,1-55,
- оксид кальция (CaO) 0,1-52,
- оксид железа III (Fe_2O_3) 0,1-10,

- оксид алюминия (Al_2O_3) 0,1-7,1.

Повышенное среднее количество микроэлементов (мг/кг сухого вещества) наблюдается в кремнезёмистых (В 80; Ni 19; Cu 17; Co 8; V 38) и в органических (Zn 148; Mo 3,5) сапропелях [39].

Весь комплекс донных отложений озер малой минерализации делится на четыре класса:

1. терригенные отложения, в которых примеси CaCO_3 , аутигенного SiO_2 и органического вещества, взятые отдельно, составляют менее 10%;
2. карбонатсодержащие отложения - с содержанием CaCO_3 более 10%;
3. кремнеземсодержащие отложения - с SiO_2 (аутигенный) более 10%;
4. Месторождения, обогащенные органическим веществом, где масса органики составляет более 10%.

Донные отложения большинства минеральных озер представляют толщу ила или минеральной грязи. Эта серая или черная вязкая масса часто имеет запах сероводорода. В их составе преобладают кварц и различные силикаты (минералы группы глины, полевые шпаты, листья слюды), присутствует кальцит (до 18%), а иногда и гипс. Содержание органического вещества не превышает 10%.

В некоторых минеральных озерах, под толщей иловых отложений, а иногда и перекрывая их, солевой слой имеет вид линзы - «соляной корень», «стекло» и другие. Корень соли, может быть: сода ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), сульфат ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), хлорид (NaCl) и т. Д. Он часто смешивается, когда прослойки одной соли чередуются с прослойками другой, например, обычной соли с мирабилитом.

Корень сульфата (мирабилит) представляет собой очень плотную, бесцветную, полупрозрачную массу, напоминающую лед. Толщина мирабилитовых толщ обычно составляет 1-2 м, а на некоторых озерах достигает 6 м. Хлористый корень (поваренная соль) представляет собой толщину различных (от белого до черного) оттенков, состоящую из кристаллов разных размеров и цементации.

Обычно толщина соляной линзы характеризуется характерной полосатостью, то есть чередованием темных прослоек с водой. Толщина прослоек очень разнообразна; более темные слои, как показали анализы, загрязнены минеральными частицами и органическими остатками. Отдельные полосы соли представляют собой сезонные и годовые слои солевого осадка, аналогичные микрозонам пресных озер [40].

1.4.4. Тяжелые металлы в донных отложениях водоемов

Из всех классов неорганических соединений, поступающих в биосферу в результате человеческой деятельности, наибольшее внимание привлекают тяжелые металлы. В их число включены свинец, кадмий, никель, кобальт, хром, медь, цинк и сурьма [42]. А цинк, как известно, является элементом, глобального распространения [43]. Некоторые из перечисленных элементов необходимы живым организмам, поскольку входят в состав простетических групп важных биомолекул [42].

Многие тяжёлые металлы (Cd, Pb) способны проявлять высокую токсичность даже в следовых количествах. По общей чувствительности к ним живых организмов металлы можно расположить в ряд: $Cu > Zn > Ni > Pb > Cd > Cr > Sn > Fe > Mn$ [44-45].

Поступление тяжелых металлов в окружающую среду происходит как в результате естественных процессов (образование аномально обогащенного элементами морского и вулканического аэрозоля, выветривание почв и горных пород и т.п.), так и в результате антропогенных выбросов [46-47]. Степень экологического воздействия тяжелых металлов определяется, в первую очередь, формами их нахождения [48].

После поступления в окружающую среду они подвергаются различным превращениям с изменением валентности и растворимости [49-50]. Например, металлургические предприятия, тепло- и электростанции выбрасывают тяжелые металлы преимущественно в нерастворимой форме, однако в ходе атмосферного переноса происходит постепенное их

выщелачивание из минеральной (алюмосиликатной) матрицы аэрозольных частиц и переход в ионную, водорастворимую форму [51].

Такая форма обусловлена присутствием в атмосфере сильных кислот и их предшественников, постепенно накапливавшихся в водной фазе аэрозольных частиц [52].

Основными антропогенными источниками тяжелых металлов служат [53]:

- различные топливные установки;
- автотранспорт;
- предприятия черной и цветной металлургии;
- горнодобывающие предприятия;
- гальванические производства.

В настоящий момент антропогенные потоки значительного ряда тяжелых металлов превалируют над естественными источниками и составляют более 90% общего поступления этих элементов в атмосферу [53].

1.5. Озеро Ранге-Тур

Озеро Ранге - тур имеет округлую форму, простирающуюся с севера на юг длиной около 3,6 км и с запада на восток шириной около 3,0 км. Глубина озера не превышает 2 м, дно покрыто толстым слоем ила. Берега болотистые, низменные, кроме южной части. Дно песчаное в южной и северо-западной частях озера и илистое - в остальной части, у заболоченных берегов. Берега озера в основном низкие, около 7 км, болотистые. В западной части озера в болотистой местности находится р. Золотая, которая вытекает из озера и впадает в р. Конда. Пойма реки у озера довольно широкая, около километра. Несколько небольших ручьев впадают в озеро [54].

Озеро Ранге-Тур является одним из немногих крупных озер в Советском районе. Его ландшафты и гидрогеологические условия местности своеобразны. Озеро окружено красивыми лишайниковыми лесами, богато растениями, животный мир разнообразен. Рядом с озером были обнаружены ценные археологические памятники истории и культуры. Водоем и его окрестности представляют большую культурную и научную ценность [55].

На берегах оз. Ранге-Тур в южной части на высоких берегах образовалось урочище сосняков кустарничково-зеленмошных, а в северной, восточной и западной частях берега озера развиты урочища верховых сфагновых болот на верховых торфяных почвах. Почва кислая (рН соли 2,5–3,8), сильно насыщена основаниями (до 90%). Торф характеризуется низким содержанием золы (2–6,5% в пересчете на сухое вещество), небольшой плотностью сложения (0,03–0,10) и очень высокой влагоемкостью (до 1000%) [56]. Кислотность вод озера колеблется в пределах 3,3–5,2. Цвет воды озера Ранге - Тур варьируется от светло-коричневого до темно-коричневого [57].

С севера и востока озеро окружает большой массив верхового сфагнового болота, которое очень богато клюквой и осенью привлекает многих сборщиков этой ягоды. С запада из Ранге-Тура вытекает река Золотая и берег озера в пойме речки также болотистый. Только с юга и северо-запада к его берегам подходят светлые сосняки. Для сохранения уникального водно-болотного комплекса озеро Ранге-Тур и береговая зона шириной 1 км от уреза воды в 1988 году объявлена памятником природы местного значения [57].

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Отбор проб донных отложений

Пробы донных отложений отобраны в 2016 г (пробы предоставлены директором ИНЗЕМ, к.г.н. В.Ю. Хорошавиным). Длина отобранной колонки донных отложений составляла 32 см. Отбор проб проводился в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01-80 [58], поршневым буром со дна пруда. Сосуды для хранения проб должны герметически закрываться. Для хранения проб могут быть использованы широкогорлые сосуды из химически стойкого стекла или пластмасс типа тефлона и полиэтилена высокого давления с герметически закрывающимися крышками или термосы. Сосуды перед заполнением должны быть тщательно подготовлены (вымыты, высушены и т.д.) [58].

2.2. Пробоподготовка почв

Пробы высушивали до воздушно-сухого состояния, тщательно удаляли корни и другие органические остатки, измельчали и просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Для определения гидровлаги брали навеску воздушно-сухой пробы почвы массой 1,000 г с точностью до 0,001 г. Пробы помещали в тигли, доводили до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105°C. Потери при прокаливании определяли озолением высушенных проб в муфельной печи при температуре 550°C до постоянной массы.

Общее содержание тяжелых металлов в почве определяли растворением озоленной пробы в 10,0 см³ 10% азотной кислоты. Закрытые колбы оставляли на 24 ч для экстракции. Полученный фильтрат доводили до объема 100 см³ дистиллированной водой. В полученном экстракте определяли содержание тяжелых металлов методом ААС в графитовой печи.

Для проведения рентгенофлуоресцентного анализа высушенный образец измельчался на истирателе вибрационном ИВ-1 в стальной гарнитуре до фракции <80 мкм. Полученный порошок смешивался со связующим материалом (воском CEREOX) в соотношении 4:1 и прессовался

в таблетки диаметром 40 мм при давлении 20 т. Таблетка помещается в специальную стальную кювету устройства автоматической подачи спектрометра. Исследования образцов проводятся в среде вакуума с применением 200 Вт родиевой рентгеновской трубки. Аналитический режим работы 50 кВ - 1 мА, время экспозиции каждого определяемого элемента 12 секунд. Расчёт концентраций осуществлялся с применением метода фундаментальных параметров с поправочными коэффициентами межэлементного влияния модуля UniQuant [59].

2.3. Определение гранулометрического состава донных отложений

Для исследования гранулометрического состава почв применялся ситовой метод (метод просеивания на ситах). Пробы грунта просеивали через набор сит с отверстиями разного диаметра. Каждую фракцию грунта, задержавшуюся на ситах, взвешивали и рассчитывали процентное содержание по отношению к общей массе грунта.

2.4. Средства измерения и вспомогательные устройства

Для измерения рН воды использовался рН-метр/иономер «АНИОН 4100», предназначенный для измерения активности ионов водорода в различных средах (рис.2.1, а). Удельную электропроводность донных отложений измеряли с помощью кондуктометр «АНИОН 4100», это высокоточный измерительный прибор, который предназначается для определения электропроводности различных электролитов (рис.2.1, б).

Для измерения содержания тяжелых металлов в донных отложениях методом атомной абсорбции был использован атомно-абсорбционный спектрометр «ContrAA 700», принцип действия которого основан на атомизации исследуемой пробы, измерении оптической плотности атомного пара и дальнейшего определения массовой концентрации определяемых элементов при помощи градуировочных кривых (рис.2.1, в).

Содержания общего углерода и азота методом элементного анализа проводилось с помощью элементного анализатора Vario TOC, Elementar, предназначен для одновременного определения содержания общего

органического углерода и других форм углерода (общего углерода, общего неорганического углерода, растворенного углерода, летучего и нелетучего органического углерода), как в твердых, так и в жидких образцах или суспензиях (рис.2.1, г).

Для изучения элементного состава образцов сапропелей использовался метод волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (WDXRF) [60]. Анализ образцов осуществлялся на спектрометре ARL Optim'X, оснащенном IT-комплексом OXSAS для управления прибором и обработки результатов. В работе аппарата используется источник первичного рентгеновского излучения для облучения анализируемого объекта, в результате чего сам объект начинает излучать (флуоресцировать) в рентгеновском диапазоне. Спектральный состав этого вторичного излучения адекватно отражает элементный состав анализируемого образца (рис.2.1, д). Данный анализ был выполнен Матигоровым А.В. в инжиниринговом центре композиционных материалов на основе соединений вольфрама и редкоземельных элементов.

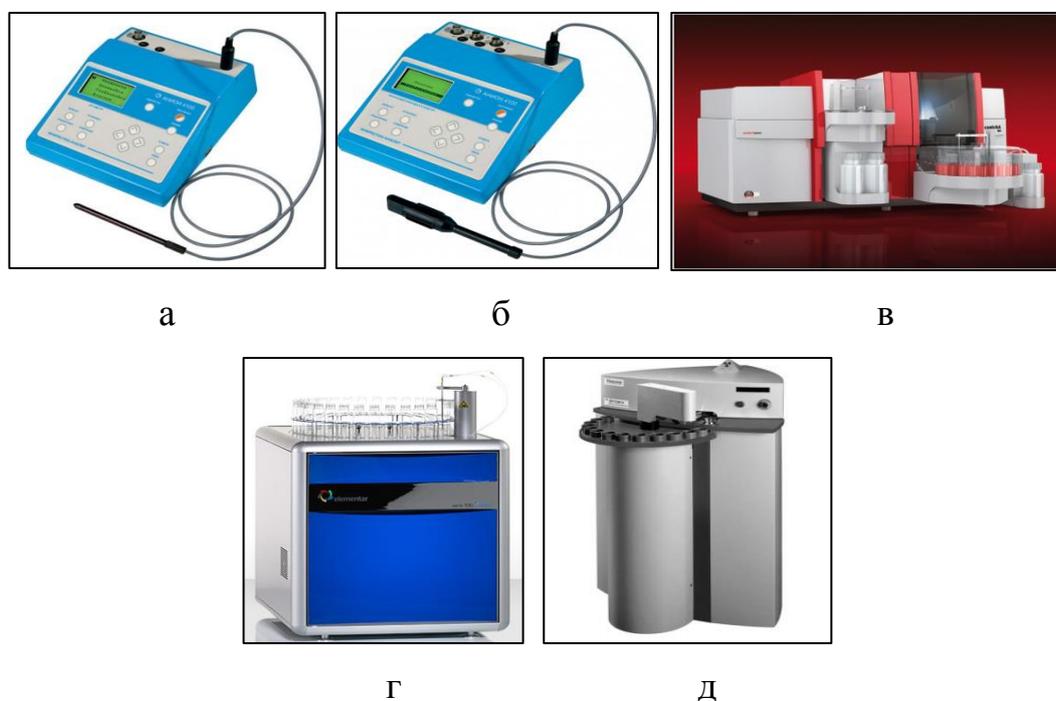


Рис.2.1. рН-метр Анион 4100 (а), кондуктометр Анион 4120 (б), атомно-абсорбционный спектрометр «ContrAA 700» (в), элементный анализатор vario TOC, Elementar (г) и спектрометр ARL Optim'X (д)

2.4. Используемые реактивы

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца с относительной погрешностью аттестованных значений массовых концентраций не более 1 % при $P = 0,95$.

2.5. Методики определения

2.5.1. Определение pH в донных отложениях в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 [61] потенциометрическим методом.

2.5.2. Определение удельной электропроводимости в донных отложениях в соответствии с РД 52.24.495-2005 [62] кондуктометрическим методом.

2.5.3. Определение тяжелых металлов в донных отложениях в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.134 – 98 [63] атомно-абсорбционным (AAS) методом с электротермической атомизацией.

2.5.4. Определение общего и растворенного органического углерода в донных отложениях в соответствии с ГОСТ Р 52991-2008 [64] и ГОСТ 17.1.5.03-81[65] методом элементного анализа.

2.5.5. Определение элементного состава образцов в донных отложениях в соответствии с ГОСТ 33850-2016 [66] методом рентгенофлуоресцентного анализа.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ВЫВОДЫ

1. Установлены существенные различия в гранулометрическом составе слоев донных отложений. Фракция 80-100 мкм является преобладающей в составе донных отложений в верхних 13 см колонки, в нижней части разреза содержание данной фракции минимально и изменяется незначительно. Фракция частиц с размером 100-200 мкм преобладает в нижней части разреза и достигает максимума на глубине 23-26 см. Аномальное распределение фракций наблюдается на глубине 7-8 см, где преобладают более крупные частицы, по сравнению с другими слоями донных отложений.
2. Несмотря на относительно узкий интервал изменения рН по глубине разреза (0,5 ед. рН), можно выделить несколько характерных участков. В нижней части колонки явно прослеживается тенденция увеличения рН до глубины 26 см с двумя ярко выраженными экстремумами на глубине 24-25 и 28-29 см. Затем, до глубины 15 см величина рН стабильно понижается от рН = 5,8 до рН = 5,3, что может свидетельствовать о стабильном закислении водоема в период их формирования.
3. Нижние 3 см колонки характеризуются стабильным значением УЭП и это самые высокие значения в колонке донных отложений. Затем наблюдается устойчивый тренд к понижению минерализации донных отложений - самое низкое значение удельной электропроводности наблюдается в поверхностном слое. На глубинах 10-17 и 20-27 см величина УЭП имеет стабильное значение.
4. По содержанию органического вещества (ППП, ТС, ПО) весь период формирования донных отложений можно разделить на 3 фазы:
 - 1 – глубина 13-33 см - содержание органического вещества практически постоянно и не превышает 7%. Песчаные донные отложения.
 - 2 – глубина 8-13 см - максимальные значения потерь при прокаливании (ППП) и общего углерода (ТС) - до 30%. Иловые донные отложения.

3 - глубина 8-13 см – период резкого роста содержания органического вещества в донных отложениях озера.

5. Характер распределения содержания общего азота в донных отложениях аналогичен распределению общего углерода, но имеет более плавный характер. Отношения C/N, начиная с глубины 10 см, к поверхности падает, что свидетельствует о более быстром росте концентрации азота по отношению к углероду. Это означает, что в верхних 10 см донных отложений наблюдается тенденция к увеличению аммонийного азота в продуктах распада органического вещества и увеличение потока аммонийного азота в водную фазу, что может привести к эвтрофированию водоема.
6. Изучение послойного распределения валового содержания элементов в колонке донных отложений позволяет выделить 2 геохимических барьера, характеризующих значительные изменения в их распределении:
 - а) на глубине 8 - 13 см:
 - Накапливаются: Si, Fe, Al, K, Ca, Ti, Mg, P, Ba, V и Cr.
 - Рассеиваются: Mn, S, Na, Co и La.
 - б) На глубине 16 - 23 см:
 - Накапливаются: K, Ca, Ti, P и V.
 - Рассеиваются: Si, Fe, Al, Mg, Mn, Ba, S, Cr, Na, Co и La.
7. В распределении микроэлементов эти барьеры также сохраняются, но они имеют более размытые границы:
 - а) На глубине 6 - 11 см:
 - Накапливаются: Sr, Cr, Ni, Cu, Cd и Co.
 - Рассеиваются: Ca, Al, Fe, Mn и Pb.
 - б) На глубине 18 - 23 см:
 - Накапливаются: Ni, Al, Cu и Co.
 - Рассеиваются: Sr, Ca, Cr, Fe, Mn, Pb и Cd.

8. В верхних 3 см донных отложений наблюдается рост содержания Fe, K, Ca, Ti, Mn, Ba, S, V, Cr, что свидетельствует о повышении уровня антропогенной нагрузки на озеро, несмотря на его расположение в заповедной зоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов в водных экосистемах / О. А. Давыдова, Е. С. Климов, Е. С. Ваганова, А. С. Ваганов; под науч. ред. Е. С. Климова. – Ульяновск: УлГТУ, 2014 г. - 167 с.
2. Сводный список особо охраняемых природных территорий Российской Федерации (справочник). Часть II. Потапова НА, Назырова РИ, Забелина НМ, Исаева-Петрова ЛС, Коротков ВН, Очагов ДММ.: ВНИИприроды (2006): 364
3. Ларина Н.С. Особенности распределения органического вещества в донных отложениях малых озер тундры и тайги в западной сибире./Ларина Н.С., Ноков Д.Д., Устименко А.А., Москалу А.К.// В книге: Экоаналитика-2019 тезисы докладов XI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды с международным участием. – 2019, - с.103.
4. Никаноров А.М. Гидрохимия. – СПб.: Гидрометеиздат, 2001 г. – 442 с.
5. Никаноров А.М., Посохов Е.В. Гидрохимия./Учебное пособие. – Л.: Гидрометеиздат, 1985 г. – 232 с.
6. Machowski, R. Chemical composition of the surface layer of bottom sediments in the northern part of the chott el jerid periodic lake in Tunisia/Machowski, R., Rzetala, M., Rzetala, M.// International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. – 2017, - Vol. 17, - № 11, - P. 89-96
7. Даувальтер В.А. Гидрологические и гидрохимические особенности озер Большеземельской тундры. / В.А. Даувальтер, Е.В. Хлопцева // М.: Вестник МГТУ, Т. 11, №3, 2008 – С. 407-414.
8. Кремлева Т.А. Геохимические особенности природных вод Западной Сибири: микроэлементный состав. / Т.А. Кремлева, Т. И. Моисеенко, В.

- Ю. Хорошавин, А.А. Шавнин // Тюмень, Вестник Тюменского государственного университета. № 12 – 2012 – С. 80 - 89.
9. Гидрогеохимическая систематика элементов [Электронный ресурс]: Архив Инфо. [Режим доступа]: <https://arhivinfo.ru/2-21248.html> (дата обращения: 12.03.2020)
 10. Кураева И. В. Геохимические показатели экологического состояния загрязненных почв/ Кураева И. В.// Вестник Днепропетровского университета. Серия: геология, география.-2016,-№24 (2),-С.61-69
 11. Труфанов, А.И. Геохимия окружающей среды. Лабораторный практикум: учеб. пособие/ А. И. Труфанов. – Вологда: ВоГУ, 2014.- 78 с.
 12. Романова Т. И. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕК И ОЗЕР ХМАО-ЮГРЫ/ Романова Т. И., Самарин В.А.// ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ.-2019,-№12 (90),-С.154-163
 13. Колпакова М.Н. Геохимия соленых озер Западной Монголии. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук / Томск, 2014 – 22 с.
 14. Романова Т. И. Особенности химического состава поверхностных вод и донных отложений рек и озер ХМАО – Югры. // Ханты-Мансийск, Югорский государственный университет, 2019.
 15. Никаноров А. М., Страдомская А.Г. Химический состав органических и минеральных веществ иловых донных отложений незагрязненных водных объектов. // Водные ресурсы, том 33, № 1: 2006.
 16. Hosomi M. Development of the phosphorus dynamic model in sediment – watersystem and assessment of eutrophication control programs./ Hosomi M., Sudo R.// Water Sci. Technol. – 1992. - №26, С. 79-87.
 17. Hupfer M. Microbially mediated phosphorus exchange across the mudwater interface./ Hupfer M., Uhlman D.// Ver. Internat. Verein. Limnol. – 1991. - № 24. – С. 2999-3003

18. Søndergaard M. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes./ Søndergaard M., Jensen J., Jeppsen E.// *Hydrobiologia*. – 2003. - №506-509, С.135-145.
19. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в речных экосистемах. Новосибирск, 2001. - 57 с
20. Субетто Д. А., Прыткова М. Я. Донные отложения разнотипных водоемов. Методы изучения. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2016 – 89 с.
21. Томилина И.И., Комов В.Т. Донные отложения как объект токсикологических исследований // *Биол. внутренних вод*. - 2002. - № 2. – С.20-26.
22. Опекунов А. Ю. Аквальный техноседиментогенез. СПб: Наука, 2005. 278 с.
23. Lane, E. W. Report of the subcommittee on sediment terminology./ *Amer. Geophys. Union Trans.* – 1947. - Т. 28. - № 6. - С. 936-938.
24. Horowitz A.J. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry/ Horowitz A.J., Elrick K.A.. // *Applied Geochemistry*. – 1987. - Т. 2. - С. 437-451.
25. Mohiuddin, K.M. Geochemical distribution of trace metal pollutants in water and sediments of downstream of an urban river/ Mohiuddin, K.M., et al. // *Int. J. Environ. Sci. Tech.* - 2010. - Т.7(1). - С. 17-28.
26. Shen, J. Distribution and chemical fractional of heavy metals in recent sediments from Lake Taihu, China./ Shen J., Liu E., Zhu Y., Hu S. and Qu W.// *Hydrobiologia*. - 2007. -№ 581. –С.141-150.
27. Zhu, Y. The effect of grain size on the Cu, Pb, Ni, Cd speciation and distribution in sediments: a case study of Dongping Lake, China / Zhu, Y., et al. // *Environ Geol.* - 2006. -№50. – С. 753-759.
28. Sakan S. Distribution and Fractionation of Heavy Metals in the Tisa (Tisza) River Sediments. -2007. -№ 14 (4). – С. 229–236.

29. Prasad M.B.K. Metal fractionation studies in surfacial and core sediments in the Achankovil river basin in India/ Prasad M.B.K., Ramanathan A.L., Shrivastav S.Kr., Saxena R.// Environ Monit Assess. - 2006. - №121. – С.77-102.
30. Carbonell G. Distribution, fractionation and mobility assessment of heavy metals in a spiked soil using a multi-species soil system/ Carbonell G.// Spanish Journal of Agricultural Research. – 2009. - №7 (3). – С.629-637.
31. Madrid F. Availability and Bioaccessibility of Metals in Fine Particles of Some Urban Soils/ Madrid F. et al. // Arch Environ Contam Toxicol. – 2008. - №55. – С.21–32.
32. Нестеров Е. М. Геохимические особенности донных отложений соленосных озер. / Е. М. Нестеров, Д.А. Субетто, М. А. Веселова, Д. А. Морозов // М.: РГПУ им. А. И. Герцена, № 5, 2013 – С. 209-213.
33. Мальцев А.Е. Геохимические особенности голоценового разреза сапропеля озера Минзелинское (Западная Сибирь). // Новосибирск, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, 2014 – С. 83-93.
34. Кремлева Т.А. Геохимические факторы устойчивости водных систем к антропогенным нагрузкам. // М.: ФГБУ ВПО Тюменский государственный университет, 2015 – 260 с.
35. Митюков А.С. Сапропель и перспективы его использования в аграрном секторе экономики/ Митюков А.С., Румянцев В.А., Крюков Л.Н., Ярошевич Г.С // Общество. Среда. Развитие. - 2016, № 2. - С. 110-114.
36. Strakhovenko, V.D. Genesis of organomineral deposits in lakes of the central part of the Baraba lowland (South of West Siberia)/ Strakhovenko, V.D., et al.// Russian Geology and Geophysics. – 2019, - Vol. 60, - P. 978-989
37. Имгрунт, Е. В. Сапропель озера Секачи как органоминеральное удобрение/ Имгрунт Е. В.// Молодой ученый. – 2014, - № 12 (71), - С. 402-404.

38. Крючкова А.С. Определение содержания тяжелых металлов в донных отложениях. // Тюмень, Тюменский государственный университет, 2016 – 34 с.
39. Бычек Н. Доклад «Почвообразование и рекультивация земель Крыма». – Астрахань, 2014 – 73 с.
40. Очерки по озероведению [Электронный ресурс]: Бесплатная электронная библиотека. [Режим доступа]: <http://www.knigi.konflib.ru/8himiya/2771-6-ocherki-ozerovedeniyu-vtoraya-chast-i-l-lz-kgr-dsnvgo-gidrokeya-or-sgicheskogo-instituta-gimiz-gidrometeorolog.php> (дата обращения: 11.03.2020)
41. Analysis of Heavy Metals in Selected Particular Granulometric Fractions of Bottom Sediments/Malgorzata Wojtkowska//Rocznik Ochrona Srodowiska 18(1506-218X): 2016-P.667–680
42. Opekunov, A. Geochemistry of lake kultuban (South urals): The impact of natural and anthropogenic factors on the chemical composition of the soils, plants, water, bottom sediments and hydrobionts/Opekunov, A., Opekunova, M., Somov, V.// International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. – 2017, - Vol. 17, - № 51, - P. 529-536
43. Новиков М.А. ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ БАРЕНЦЕВА МОРЯ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА)/Новиков М.А., Жилин А.Ю.// ВЕСТНИК КРАУНЦ. НАУКИ О ЗЕМЛЕ.-2016,-№ 1, -В. № 29
44. dos Reis, D.A. Influence of environmental and anthropogenic factors at the bottom sediments in a Doce River tributary in Brazil/ dos Reis, D.A., da Fonseca Santiago, A., Nascimento, L.P., Roeser, H.M.P.// Environmental Science and Pollution Research. – 2017, - Vol. 24, - № 8, - P. 7456-7467
45. ВИНОКУРОВА Н.В. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ НЕКОТОРЫХ ВОДОЕМОВ КАЛИНИНГРАДСКОЙ

ОБЛАСТИ/ ВИНОКУРОВА Н.В., КАЛИНИНА Е.А., СТОЛЬ Э.Э., КУРКИНА М.В., ВАЩЕЙКИН А.С., САДОВНИКОВ П.В.//ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ.-2016,-№12 (102),-с.87-93

46. Dauvalter V., Rognerud S. Heavy metals pollution in sediment of the Pasvik River drainage // *Chemosphere*. 2001. Vol. 42, № 1. P. 9-18.
47. Sojka, M. Heavy metals in bottom sediments of reservoirs in the lowland area of western Poland: Concentrations, distribution, sources and ecological risk/Sojka, M., Jaskula, J., Siepak, M.// *Water (Switzerland)*. – 2018, - Vol. 11, - № 56
48. Engin, M.S. Investigation of trace metals distribution in water, sediments and wetland plants of Kızılırmak Delta, Turkey/Engin, M.S., Uyanik, A., Cay, S.// *International Journal of Sediment Research*. – 2017, - Vol. 32, - P. 90-97
49. Tzoraki, O. Nutrient and heavy metal storage and mobility within sediments in Kouris Reservoir, Cyprus/Tzoraki, O., Dörflinger, G., Demetriou, C.// *Lakes and Reservoirs: Research and Management*. – 2017, - Vol. 22, - P. 74-84
50. Astel, A. Heavy metals risk assessment in water and bottom sediments of ICOLLs in Northern Poland/Astel, A., et al.// *Global Nest Journal*. – 2019, - Vol. 21, - P. 438-448
51. Горбатов Е. С. Формирование и геохимические особенности осадков озер Шатурской мещеры. // *Вестник Российского университета дружбы народов*. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности, 2013 – С. 1-9.
52. Влияние физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов в водных экосистемах / О. А. Давыдова, Е. С. Климов, Е. С. Ваганова, А. С. Ваганов; под науч. ред. Е. С. Климова. – Ульяновск: УлГТУ, 2014 г. - 167 с.
53. Ревич, Б.А. Загрязнение окружающей среды и здоровье населения / Б.А. Ревич - М.: Изд. МНЭПУ, - 2001. - 265 с.

54. Озеро Ранге-Тур [Электронный ресурс]: Гид, [Режим доступа]: <http://www.ekatgid.ru/nature/lake/ozero-range-tur.html> (дата обращения 11.03.2020)
55. Галимзянова С.Т., Скоробогатова О. Н. Доминирующий комплекс зеленых водорослей планктона озера Рангетур (ХМАО-Югра). // Нижневартовск, Нижневартовский государственный университет, 2013 – С. 27-28.
56. Озеро Ранге-Тур [Электронный ресурс]: Особо охраняемые природные территории Югры, [Режим доступа]: <https://ugraoopt.admhmao.ru/oopt-avtonomnogo-okruga/oopt-mestnogo-znacheniya/ozero-range-tur.php> (дата обращения 11.03.2020)
57. Кондинские озера, природный парк [Электронный ресурс]: Культурное наследие Югры, [Режим доступа]: <http://hmao.kaisa.ru/object/1804756906?lc=ru> (дата обращения 11.03.2020)
58. ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность»
59. Hans A. van Sprang Fundamental parameter methods in XRF spectroscopy // Advances in X-ray Analysis, Vol.42, 2000
60. Shackley, M. Steven (Ed.) X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology 2011 DOI 10.1007/978-1-4419-6886-9 http://www.newbooks-services.de/MediaFiles/Texts/1/9781461436201_Excerpt_001.pdf
61. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом»
62. РД 52.24.495-2005 «Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом»

63. ПНД Ф 14.1:2:4.134 – 98 «Методика выполнения измерения массовых концентраций металлов (кадмия, меди, свинца, никеля, хрома, кобальта, железа, марганца, алюминия) в пробах питьевой, природной и сточной воды атомно-абсорбционным (ААС) методом с электротермической атомизацией»
64. ГОСТ Р 52991-2008 «Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода»
65. ГОСТ 17.1.5.03-81 «Охрана природы. Гидросфера. Анализаторы общего органического углерода в природных водах»
66. ГОСТ 33850-2016 "Почвы. Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии"
67. Opekunov, A.Y. Chemistry and Toxicity of Bottom Sediments in Small Watercourses of St. Petersburg/Opekunov, A.Y., et al.// Water Resources. – 2020, - Vol. 47, - P. 282-293
68. Цветкова Л.И. Внутренняя нагрузка водоемов биогенными формами азота./Цветкова Л.И., Неверова-Дзиопак Е.// Вестник гражданских инженеров.-2017, - №5(64)
69. Жидкова А.Ю., Гусакова Н.В. Оценка внутренней биогенной нагрузки на воды Таганрогского залива Азовского моря с позиции эвтрофирования // Интернет-журнал «Отходы и ресурсы». – 2017, - №4.
70. Lee, J.K. A study on the characteristics of organic matter and nutrients released from sediments into agricultural reservoirs/ Lee, J.-K., Oh, J.-M.// Water (Switzerland). -2018, - Vol. 10, - № 980