

УДК 504.3:054

И.И. КОНДРАТЬЕВ

Межгодовая и сезонная изменчивость трансграничного потока техногенных загрязняющих веществ в Дальневосточном регионе

Представлены результаты исследований сезонной и межгодовой изменчивости химического состава осадков на юге Дальнего Востока (Приморский край). На протяжении последних 30 лет происходит повышение кислотности осадков и рост в них концентраций сульфатов и нитратов. Показано, что существует сезонная изменчивость минерализации осадков. Для объяснения межгодовой динамики химического состава осадков привлечены данные о циклонической активности в регионе. Оценена сезонная изменчивость трансграничного переноса воздушных масс из района потенциально опасного техногенного источника загрязнения атмосферы.

Ключевые слова: кислотные осадки, аэрозоль, циклоны, траектории воздушных масс, радиоактивные вещества.

Interannual and seasonal variability of the transboundary flow of technogenic pollutants in the Russian Far East. I.I. KONDRAT'EV (Pacific Institute of Geography, FEB RAS, Vladivostok).

The paper describes studies of the seasonal and interannual variability of the chemical composition of precipitation in the South of the Far East (Primorsky Krai). For the recent 30 years, the acidity and concentrations of sulfates and nitrates in the precipitation gradually increase. A seasonal variability in the mineralization of precipitation is described. To explain the interannual dynamics of the chemical composition of precipitation, data on cyclonic activity in the region are involved. Seasonal variability of transboundary transport of air masses from a potential hazardous man-induced source of atmospheric pollution is estimated.

Key words: acid precipitation, aerosol, cyclones, air mass trajectories, radioactive substances.

Антропогенная примесь в атмосфере оказывает многогранное воздействие на природную среду и жизнедеятельность человечества. Загрязняющие вещества, являющиеся составной частью атмосферной примеси, воздушными потоками могут переноситься на тысячи километров, приводя к их глобальному распространению на всю планету. Время жизни антропогенной примеси в атмосфере, конечно, зависит от размеров частиц, агрегатного состояния, скорости фотохимических реакций и ряда других факторов. Так, крупные частицы диаметром более 10 мкм выпадают на земную поверхность вблизи места инъекции, мельчайшие частицы способны находиться в атмосфере сотни лет [9]. Аэрозольные частицы проникают с воздухом в легкие и могут оказывать негативное воздействие на здоровье человека. Выпадая на земную поверхность, загрязняющие вещества угнетающе действуют на микрофлору почв и растительность. Общеизвестно негативное воздействие кислотных осадков на хвойную растительность и гидробионты пресноводных водоемов, что наблюдалось в конце прошлого века в западной Европе и Северной Америке. Выбросы в атмосферу окислов серы и азота в странах центральной Европы переносились воздушными потоками преимущественно на территорию скандинавских стран, что привело

КОНДРАТЬЕВ Игорь Иванович – кандидат географических наук, ведущий научный сотрудник (Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток). E-mail: tig.dvo.ru

к закислению пресноводных водоемов и усыханию хвойных лесов [1, 3]. Только меры по десульфатизации топлива позволили понизить кислотность осадков и остановить деградацию лесной растительности и биоты пресноводных водоемов.

Серьезную опасность представляют выбросы в атмосферу химических предприятий. Нефтехимический завод, к примеру, может загрязнять атмосферу десятками сложных органических веществ, воздействие которых на здоровье человека недостаточно изучено. Наибольшую опасность представляет радиоактивное загрязнение. В зависимости от мощности выброса оно может быть как локальным, так и глобальным. Казалось бы, осознав опасность глобального радиоактивного загрязнения планеты в результате ядерных испытаний в атмосфере или крупнейших аварий на АЭС, человечество должно принимать все возможные меры к недопущению загрязнения атмосферы радиоактивными веществами. Однако затянувшееся противостояние США и их союзников с КНДР создает опасность военного конфликта. Если даже не будет применено ядерное оружие, то тяжелые бомбы могут повредить ядерные объекты на территории КНДР. Как известно, ядерный полигон в КНДР расположен в 189 км от границ с Российской Федерацией. На этом полигоне было проведено 6 подземных испытаний ядерных устройств. Если первые пять были мощностью от 5 до 20 кт в тротиловом эквиваленте, то осуществленный 3 сентября 2017 г. взрыв оценивается в 200–250 кт тротила, что равно мощности бомбы, сброшенной на Хиросиму в 1945 г. [8]. По утверждению северокорейского информационного агентства, последнее взорванное устройство было термоядерным. В случае выброса радиоактивных продуктов в атмосферу в районе ядерного полигона в КНДР при умеренном южном ветре (20–30 м/с) они могут достигнуть ближайших границ Российской Федерации (юг Приморского края) за 2–3 ч.

Цель данной работы – изучить направления перемещения воздушных масс и их влияние на трансграничный перенос загрязняющих веществ на территорию юга Дальнего Востока. Этот поток может быть продолжительным во времени (годы и десятилетия), как в случае с переносом выбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями, так и залповым (несколько часов или суток), как в случае возможной аварии на химическом предприятии или ядерном объекте.

Материалы и методы

Для оценки воздействия трансграничного переноса загрязняющих веществ на территорию Приморского края использовались результаты химического анализа проб снежного покрова. Пробы снега отбирались в конце февраля и начале марта 2005 г. в 70 точках на территории края [4, 6]. В пробах определялись показатель кислотности (рН), концентрации основных ионов, а также металлов во взвешенной и растворимой формах.

Сезонная изменчивость химического состава осадков исследовалась путем отбора проб во Владивостоке на террасе Тихоокеанского института географии ДВО РАН в период с мая 2012 по март 2013 г. В пробах определялись рН и концентрации основных ионов, а также макро- и микроэлементов ИСП-методом [11]. За период наблюдений отобрано и проанализировано 72 пробы осадков (дождя и снега). Полученные результаты сравнивались с данными станции «Приморская» (Уссурийский район, с. Каменушка) международной сети мониторинга кислотных выпадений EANET (Acid Deposition Monitoring Network in East Asia) за 2012–2013 гг. Для оценки динамики кислотности, концентраций сульфатов и нитратов в осадках использовались данные станций мониторинга химического состава осадков «Садгород» и «Терней» Приморского УГМС за период 1981–2015 гг. Траектории движения центров циклонов строились на основе карт сборной кинематики из архива Приморского УГМС. Сезонная изменчивость переноса воздушных масс из района потенциального источника выброса радиоактивности анализировалась по картам траекторий, построенным программой NOAA-HYSPLIT за каждые сутки 2016 г.

Результаты и обсуждение

Проблема кислотных осадков актуальна для многих регионов планеты. Но на фоне прогрессирующего роста средней температуры на планете, вызванной увеличением концентраций углекислого газа в атмосфере, на нее в последнее время стали меньше обращать внимания. В ряде регионов планеты негативное воздействие кислотных осадков удалось значительно сократить в результате применения передовых технологий и использования топлива с низким содержанием серы. Тем не менее в Северо-Восточной Азии проблема трансграничного переноса кислотных осадков не перестает быть актуальной. Крупнейшим поставщиком выбросов в атмосферу окислов серы и азота в регионе является Китай, который быстро развивается в экономическом отношении и урбанизируется. В конце XX в. на Китай приходилось до 40 % всех выбросов окислов серы и азота в Северо-Восточной Азии [13].

Преобладающими в средних широтах являются воздушные потоки западно-восточного направления. В связи с этим загрязняющие вещества из промышленных центров восточного Китая переносятся на Корейский полуостров, Дальний Восток и Японские острова. Трансграничный поток загрязняющих веществ обуславливает рост кислотности осадков в Дальневосточном регионе Российской Федерации, особенно в его южной части.

Впервые аномально низкие значения pH осадков в Приморском крае были зарегистрированы при исследовании химического состава снежного покрова в 2005 г. [4, 6]. В ряде проб в фоновых районах края кислотность снежного покрова была ниже 4 ед. pH. Синоптический анализ показал, что устойчивый снежный покров в крае был сформирован в результате выхода пяти циклонов, из которых четыре зародились в восточном Китае и Желтом море [4, 6]. Сформировавшиеся в загрязненной атмосфере урбанизированных районов Китая циклоны включили в свою циркуляцию кислотообразующие вещества. На рис. 1 показаны траектории центров циклонов, принесших в Приморье кислотные осадки в январе–марте 2005 г.

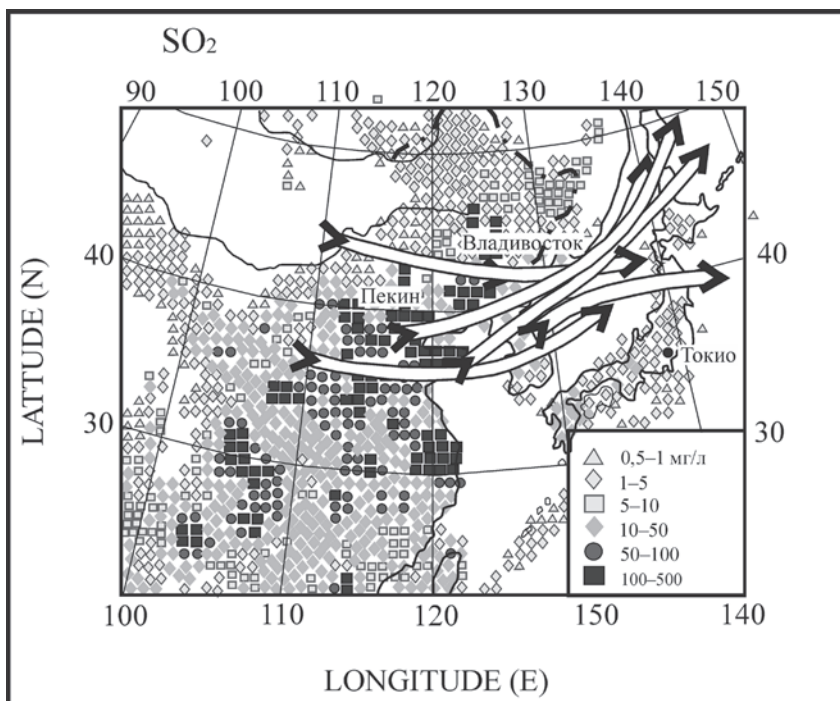


Рис. 1. Траектории циклонов, вызвавших осадки в Приморском крае в январе–марте 2005 г. Для иллюстрации загрязнения атмосферы в Северо-Восточной Азии приведена карта эмиссии окислов серы [12]

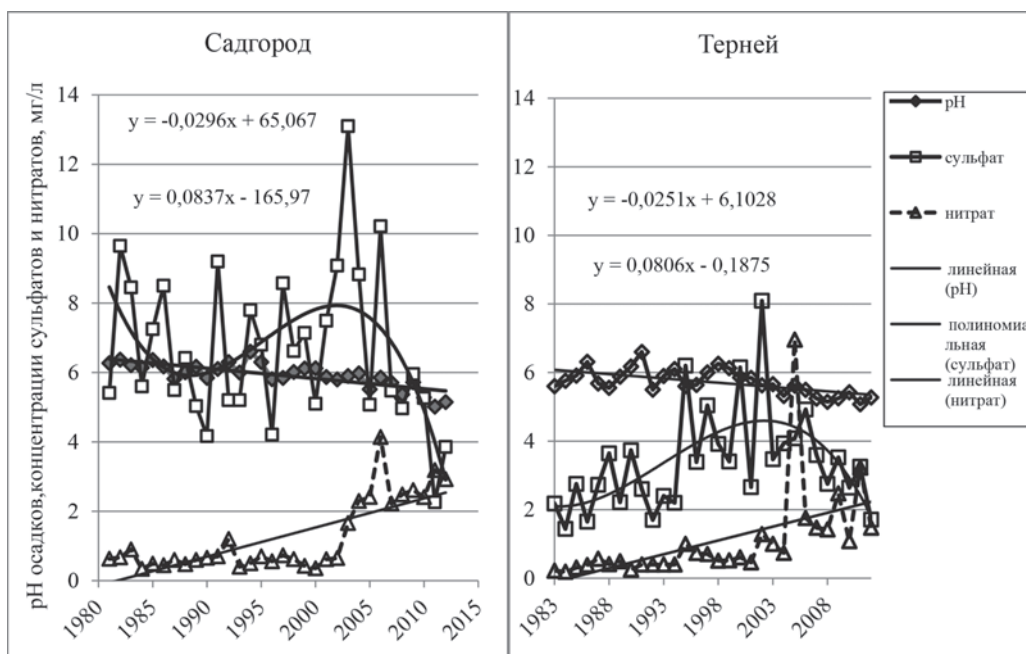


Рис. 2. Динамика кислотного показателя рН, концентраций сульфатов и нитратов в осадках на станциях «Садгород» и «Терней» в период с 1980 по 2015 г. Вверху – уравнения линейного тренда рН, внизу – концентрации нитратов

Анализ данных мониторинга химического состава осадков свидетельствует о том, что на юге Дальнего Востока на протяжении последних 35 лет наблюдается повышение кислотности осадков. На рис. 2 показано изменение рН осадков и концентраций сульфатов и нитратов на станциях «Садгород» и «Терней». Концентрации сульфатов и нитратов в Тернее ниже, чем в Садгороде, что объясняется более высоким уровнем загрязнения атмосферы городов Владивосток и Артем.

Кислотность осадков и концентрации нитратов растут на всех станциях мониторинга юга Дальнего Востока на протяжении всего периода наблюдений [4, 5]. Содержание сульфатов в осадках увеличивалось до 2003–2004 гг., а затем стало сокращаться. К 2014 г. концентрации сульфатов и нитратов практически сравнялись. Можно предположить, что концентрации сульфатов в осадках снижаются в результате изменения состава выбросов в Китае. Хотя в этой стране и принимаются меры контроля за выбросами и рост их объемов замедлился, но заметного улучшения ситуации пока не произошло. Решающую роль в изменении химического состава осадков, видимо, играет характер атмосферной циркуляции в регионе, в частности рост повторяемости южных циклонов. Исследования динамики циклонической деятельности в Северо-Восточной Азии показали, что юго-западные циклоны, формирующиеся в Желтом море и восточных провинциях Китая, в первом десятилетии XXI в. вносили основной вклад в суммарный баланс осадков, выпадавших в Приморье [7]. Но начиная с 2011 г. количество юго-западных циклонов и связанных с ними осадков уменьшилось. В 2009 и 2010 гг. на Приморье вышло 25 и 26, а в 2012 и 2013 гг. – 9 и 10 юго-западных циклонов. На эти циклоны приходилось в 2009 г. 70 %, в 2010 г. – 56 % общей суммы осадков. В 2012 и 2013 гг. их вклад составил всего 20 %. Соответственно основной поток кислотообразующих веществ на территорию юга Дальнего Востока до 2010 г. поступал с осадками, приносимыми юго-западными циклонами. В 2012 г. на Приморье вышло 11 южных циклонов – максимальное количество за период с 2002 по 2015 г. Они обусловили 38 % всех осадков за год. Можно предположить, что рост количества осадков, принесенных южными циклонами, сказался на соотношении среднегодовых концентраций

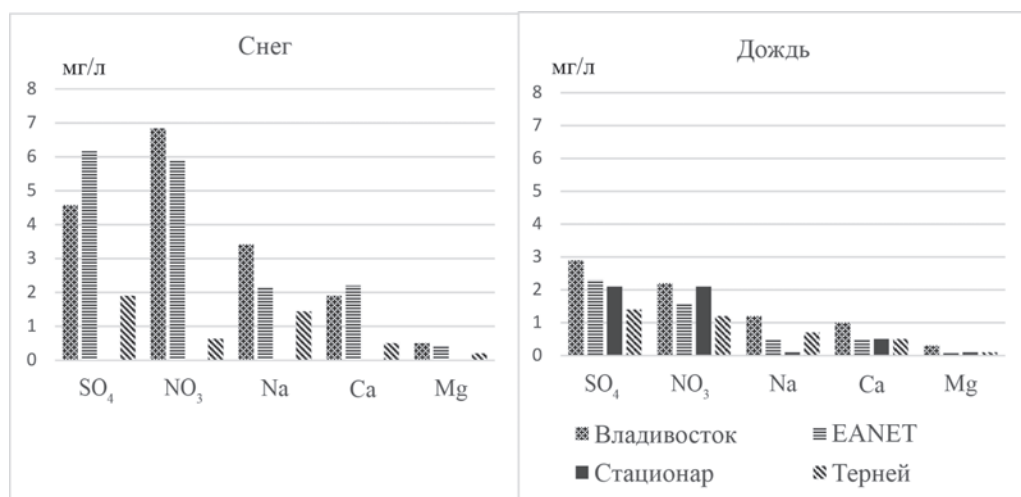


Рис. 3. Концентрации основных ионов в осадках в виде дождя и снега во Владивостоке и на станциях «Терней» и «Приморская» – ЕАНЕТ

сульфатов и нитратов в осадках. Более высокая концентрация окислов азота по сравнению с окислами серы в выбросах характерна для стран с экономикой постиндустриального типа, таких как Япония [10]. Траектории южных циклонов, как правило, проходят над территорией Японии. Дальнейшие исследования позволят подтвердить или опровергнуть предположение о решающей роли атмосферной циркуляции в формировании химического состава осадков.

Осадки в Приморье помимо юго-западных приносят северные и западные циклоны. Последние, перемещаясь над северо-восточными провинциями Китая, включают в свою циркуляцию воздушные массы с высоким содержанием антропогенной и терригенной примеси. Частота их выхода на Приморье за анализируемый период была не столь значительна, как южных и юго-западных.

Исследования сезонной изменчивости химического состава осадков, проведенные в 2012–2013 гг., показали, что по сравнению с дождевыми осадками снег был более минерализован. В осадках в виде снега фиксировались повышенные содержания SO_4 , NO_3 , Na, Ca, Mg, Cl (рис. 3). Эти осадки формировались в основном за счет выхода на Приморье юго-западных циклонов.

Во Владивостоке и на станции «Приморская» в среднем за год ионный состав осадков в виде дождя и снега на 50 % определялся суммарным содержанием SO_4 и NO_3 и их концентрации были практически равны (Владивосток – 3,3 и 3,4 мг/л, «Приморская» – 3,8 и 3,0 мг/л соответственно). В осадках на станции «Терней» вклад SO_4 и NO_3 в суммарное содержание ионов не превышал 33 % и их среднегодовые концентрации составляли 1,4 и 1,2 мг/л соответственно.

Повышенные уровни содержания SO_4 и NO_3 в осадках определили их кислотность. Средний за 2012–2013 гг. показатель pH осадков во Владивостоке – 4,33, на станциях «Приморская» – 4,99, «Терней» – 4,89 ед. (осадки с pH ниже 3,5 ед. считаются сильно кислыми, от 3,5 до 4,5 – кислыми, от 4,5 до 5,5 – слабокислыми, от 5,5 до 6,5 – нейтральными, выше 6,5 – щелочными).

Высокие концентрации SO_4 и NO_3 в дождевых осадках и снежном покрове на юге Приморья можно объяснить как спецификой состава локальных выбросов (преимущественно от автотранспорта и морских судов), так и трансграничным переносом загрязняющих веществ.

В случае залпового выброса в атмосферу токсичных загрязняющих веществ их перенос зависит от высоты подъема облака, направления и скорости ветра в приземном слое

и на высотах. Степень воздействия загрязняющих веществ на биоту и людей определяется их токсичностью, временем жизни, степенью рассеяния, скоростью выведения из организма и природных систем. К числу наиболее токсичных загрязняющих с полным основанием относятся радиоактивные вещества.

При ядерном взрыве большая часть вещества находится в виде плазмы. По мере ее остывания происходит коагуляция атомов в радиоактивный аэрозоль, который перемещается под действием ветра. Наиболее крупные фракции аэрозоля выпадают в непосредственной близости от места выброса, а мелкодисперсные могут переноситься на тысячи километров и привести к глобальному загрязнению атмосферы. Прежде чем выпасть на поверхность суши и океанов радиоактивные частицы, постепенно рассеиваясь, могут совершить несколько оборотов вокруг Земли. Так как обмен воздушными массами между северным и южным полушариями незначителен, радиоактивному загрязнению подвергнется в основном полушарие, в котором произошла инжекция радиоактивного вещества. В случае загрязнения только тропосферы радиоактивные частицы будут выпадать на подстилающую поверхность в течение нескольких месяцев. Если же температура радиоактивного облака достаточно высока, то оно может подняться и в стратосферу. Тогда процесс выведения радиоактивных частиц из атмосферы может продолжаться более 1 года. После распада короткоживущих изотопов почва и растительность на многие годы будут загрязнены долгоживущими ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{239}Pu (период полураспада соответственно 30, 28 и $2,4 \times 10^4$ лет) [2]. О глобальном распространении радиоактивности свидетельствует изучение последствий аварий в Чернобыле и Фукусима.

При перемещении радиоактивного облака радиационное воздействие оказывают как непосредственно газоаэрозольная смесь, так и выпавшие радиоактивные частицы. Первый получивший широкую огласку случай радиоактивного облучения в результате радиоактивных выпадений произошел с японскими рыбаками в 1954 г. При испытании водородной бомбы на атолле Бикини на японскую рыболовецкую шхуну, находящуюся в 130 км от ядерного полигона, выпала радиоактивная пыль. Воздействие радиоактивного излучения этой пыли явилось причиной лучевой болезни всех 22 членов экипажа. Один рыбак скончался, остальные восстановились только после длительного лечения.

В результате деления ядер урана или плутония образуется более ста радиоактивных изотопов, в том числе радиоизотопов благородных газов – ксенона и криптона. Радионуклиды, распадаясь, образуют новые радиоизотопы с периодом полураспада от нескольких секунд до нескольких лет [2]. В первые часы после взрыва частицы в радиоактивном облаке фракционированны, т.е. изотопный состав отдельных частиц значительно различается. Фракционированные выпадения, так называемые «горячие частицы», могут проследиваться на расстоянии до 300 км и более от места взрыва. По мере удаления от него радионуклидный состав облака становится более однородным. Загрязнение атмосферы может происходить и при подземном взрыве. Радиоактивные газы выходят на поверхность по трещинам в породе, образовавшимся в результате детонации. Поток этих газов зависит от мощности взрыва, глубины залегания заряда и степени разрушения породы.

Учитывая относительно небольшое расстояние наиболее населенной части юга Дальнего Востока от места потенциального выброса радиоактивных продуктов, автор счел целесообразным оценить вероятность переноса радиоактивности на территорию Российской Федерации, в частности на Приморский край. Для этого использовались «прямые» траектории переноса воздушных частиц от источника выброса загрязняющих веществ. Они теоретически рассчитываются для соответствующих геопотенциальных высот с учетом горизонтального и вертикального переносов, но не учитывают рассеивания и постепенного выведения загрязняющих веществ.

Для анализа направлений переноса воздушных масс использованы траектории для нулевой поверхности, высот 500 и 1500 м, протяженностью трое суток. Траектории строились с помощью программы HYSPLIT на 00 ч по Гринвичу из точки с координатами $41,18^\circ$ с.ш. и $129,08^\circ$ в.д., где расположен ядерный полигон в КНДР [8]. Вклад каждой

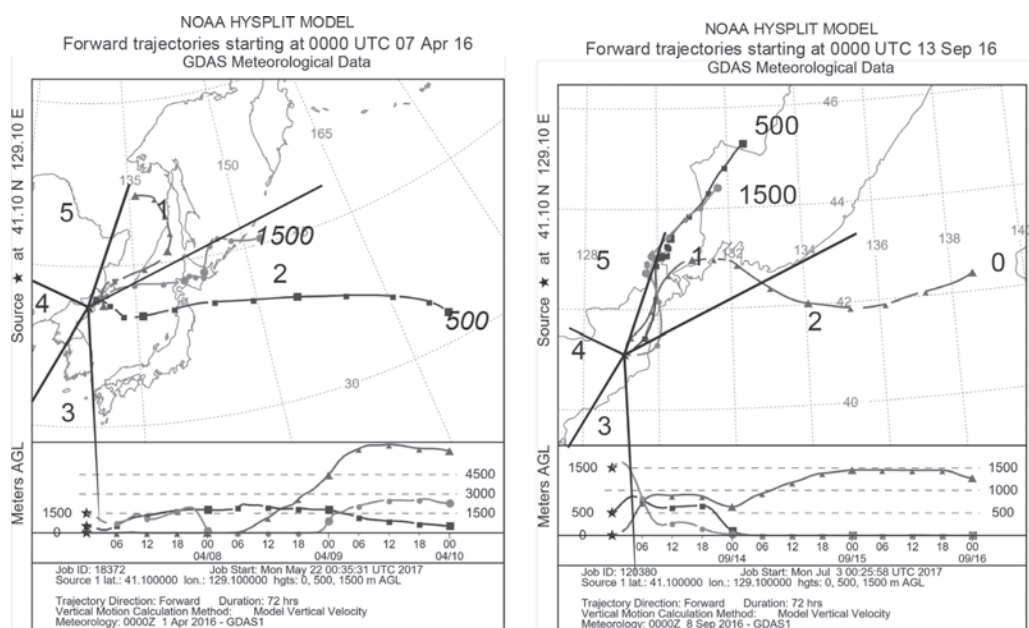


Рис. 4. Траектории переноса воздушных масс за 7 апреля и 13 сентября 2016 г. 1–5 – сектора переноса воздушных масс (см. в тексте); 0, 500, 1500 м – высоты над уровнем моря

траектории оценивался по пяти секторам: 1 – Дальний Восток, 2 – Японское море, 3 – Республика Корея, 4 – КНР, 5 – северные провинции КНР и Сибирь (рис. 4).

Карты анализировались за каждые сутки 2016 г. Траекториям переноса воздушных масс, находящимся в одном секторе, присваивался вес, равный 1. В случаях, когда траектория проходила по нескольким секторам, вклад каждого сектора оценивался от 0,05 до 1. Результаты заносились в таблицу и далее суммировались за месяц и год.

На рис. 5 представлена повторяемость числа траекторий для соответствующих секторов от общего их количества за год. На сектор 1, который охватывает большую часть Дальнего Востока, приходится порядка 28–30 % траекторий за год, на сектор 2 (направление на Японские острова) – 50–55 %. Для сектора 5, охватывающего северные провинции Китая и Сибирь, повторяемость траекторий составляет около 10 %. Реже всего (около 2 %) в 2016 г. наблюдался перенос в сторону Китая (сектор 4). В направлении на Южную Корею зафиксировано примерно 5 % траекторий. В целом на Российскую Федерацию

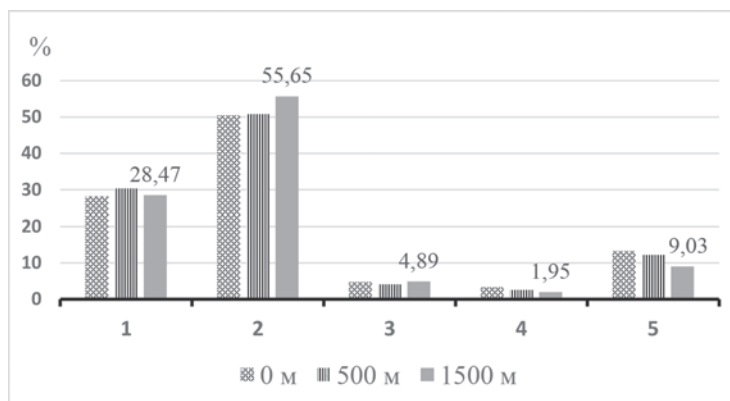


Рис. 5. Повторяемость теоретически построенных траекторий переноса воздушных масс за 2016 г. по секторам 1–5 (см. в тексте)

Выводы

Рост активности южных и сокращение частоты выхода юго-западных циклонов, несущих воздушные массы с различным составом загрязняющих веществ, повлияли на соотношение среднегодовых концентраций кислотообразующих веществ в осадках на юге Дальнего Востока в 2011–2012 гг.

Повышение минерализации осадков в зимний период происходит в результате выхода на Приморье юго-западных циклонов, которые формируются в загрязненной атмосфере восточного Китая.

Повторяемость траекторий переноса воздушных масс из района ядерного полигона в КНДР на территорию Приморского края в 2016 г. составляла от 51 % в июне и 2 и 18 % в январе и декабре. Наибольшая повторяемость траекторий отмечалась для сектора, охватывающего Японское море: в январе – 89 %, в декабре – 74 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бримблкумб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
2. Израэль Ю.А., Стукин Е.Д. Гамма-излучение радиоактивных выпадений. М.: Атомиздат, 1967. 223 с.
3. Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я., Ровинский Ф.Я., Рябошапко А.Г., Филиппова Л.М. Кислотные дожди. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 204 с.
4. Кондратьев И.И. Атмосферный трансграничный перенос загрязняющих веществ из центров эмиссии в восточной Азии на юг Дальневосточного региона России // Вестн. ДВО РАН. 2008. № 1. С. 107–112.
5. Кондратьев И.И., Мезенцева Л.И., Семькина Г.И. Тенденции в динамике рН осадков в Дальневосточном регионе Российской Федерации // Метеорол. и гидрология. 2007. № 4. С. 89–100.
6. Кондратьев И.И. Трансграничный атмосферный перенос аэрозоля и кислотных осадков на Дальний Восток России. Владивосток: Дальнаука, 2014. 299 с.
7. Муха Д.Э., Кондратьев И.И., Мезенцева Л.И. Трансграничный перенос кислотных осадков циклонами восточной Азии на юг Дальнего Востока России // География и природ. ресурсы. 2012. № 2. С. 21–26.
8. Ядерная программа КНДР. – https://ru.wikipedia.org/wiki/Ядерная_программа_КНДР
9. Kasten F. Falling speed of aerosol particles // J. Appl. Meteor. 1968. Vol. 7. P. 944–947.
10. Kim S-T., Maeda Y., Tsujino Y. Assessment of the effect of air pollution on material damages in Northeast Asia // Atmospheric Environment. 2004. N 38. P. 37–48.
11. Kondrat'ev I.I., Mukha D.E., Boldeskul A.G., Yurchenko S.G., Lutsenko T.N. Chemical Composition of Precipitation and Snow Cover in the Primorsky Krai // Russian Meteorology and Hydrology. 2017. Vol. 42, N 1. P. 64–70.
12. Park S-U., Lee E-H. Long-range transport contribution to dry deposition of acid pollutants in South Korea // Atmospheric Environment. 2003. N 37. P. 3967–3980.
13. Streets D.G., Waldhoff S.S. Present and future emissions of air pollutants in China: SO₂, NO_x and CO // Atmospheric Environment. 2000. N 34. P. 363–374.

УДК 91:504

Л.В. ГОРБАТЕНКО

Геоэкологическая характеристика водопользования в трансграничном бассейне реки Амур: точечное загрязнение и качество вод

Проанализированы пространственная структура и динамика воздействия точечных источников сброса загрязняющих веществ на водотоки российской части бассейна Амура. Выполнена оценка динамики качества вод в главном русле р. Амур за 2005–2015 гг. на основе удельного комбинаторного индекса загрязненности воды. Количественно оценена связь улучшения качества вод у г. Хабаровск с изменением качества вод р. Сунгари.

Ключевые слова: антропогенное воздействие, сточные воды, водопользователи, загрязняющие вещества, качество вод, трансграничный бассейн.

Geoecological assessment of water using in the transboundary Amur River basin: point pollution and water quality. L.V. GORBATENKO (Pacific Institute of Geography, FEB RAS, Vladivostok).

The spatial structure and dynamics of anthropogenic impact on watercourses of the Russian part of the Amur River basin from point sources have been analyzed. Assessment of water quality in the main course of the Amur River has been done using complex combinatorial index of water pollution for period 2005–2015. The connection of the improvement of water quality of the Amur River near Khabarovsk with the change of the water quality of the Songhua River has been revealed.

Key words: anthropogenic impact, sewage, water users, pollutants, water quality, transboundary basin.

Введение

Геоэкологическая характеристика водопользования включает различные оценки воздействия на водные ресурсы в процессе использования воды, а также последствий этого воздействия. В зависимости от видов (с забором воды и последующим ее отведением в водные объекты, с забором воды без ее отведения в водные объекты, без забора воды) и целей водопользования (снабжение водой населения, промышленности и сельского хозяйства, гидроэнергетика, рыбное хозяйство, лесосплав и т.д.) антропогенная нагрузка и ее последствия могут быть разными. В результате водопользования может, например, измениться гидрологический режим рек, ухудшиться качественный состав их вод, могут возникнуть или усилиться русловые деформации и т.д. В настоящей статье рассматривается водопользование с забором воды и последующим ее сбросом в водные объекты.

В последние 5–7 лет проводились оценки антропогенного воздействия на территорию ряда трансграничных бассейнов рек или их частей с использованием схожих методик,

ГОРБАТЕНКО Лариса Вячеславовна – главный специалист-гидролог (Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток). E-mail: glv@tig.dvo.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект RFMEFI61316X0060).

которые включали такие показатели водопользования, как объемы изъятия природных и сброса сточных вод, а также показатель водного стресса – отношение объема забора воды из поверхностных источников к доступным возобновляемым водным ресурсам. Такие оценки выполнены для водосбора трансграничной р. Урал [10], российской части трансграничного бассейна р. Селенга [12], трансграничной р. Ишим [13]. С использованием этих показателей проведено зонирование по степени антропогенной нагрузки территорий трансграничных бассейнов рек Иртыш, Ишим и Тобол с учетом территории казахстанской части бассейна [11].

Подобные исследования водопользования как фактора воздействия на качество вод важны и для трансграничного бассейна р. Амур, особенностью которого является наличие в китайской его части самого крупного притока – р. Сунгари с водосбором площадью более 560 тыс. км², расположенным в основном в провинциях Хэйлунцзян и Цзилинь. Сунгари впадает в Амур чуть выше по течению от с. Ленинское на территории Еврейской автономной области РФ.

Вследствие достаточности водных ресурсов оценка водного стресса для территории бассейна р. Амур представляется неактуальной, а внимание, на наш взгляд, следует обратить на водопользование как фактор формирования качественного состава природных вод, в том числе трансграничных рек Аргунь и Амур. Актуальность такого подхода обусловлена ролью поверхностных вод в водоснабжении населения и хозяйственного комплекса, влиянием их качества на биоразнообразие водных, водно-болотных и прибрежно-морских экосистем. В российской части бассейна р. Амур водоснабжение населения и хозяйства осуществляется преимущественно из поверхностных водоисточников: его доля составляет до 88 % общего объема забора воды. На территории бассейна находятся уникальные природные комплексы, в том числе охраняемые Рамсарской конвенцией водно-болотные угодья, места обитания реликтовых видов животных и растений. Для бассейна характерно большое разнообразие ихтиофауны и рыбных ресурсов, которые зависят от качества вод. Сток р. Амур влияет и на экосистемы Амурского лимана и прилегающие акватории Охотского и Японского морей [2].

Цель настоящего исследования – изучить пространственную структуру и динамику загрязняющего эффекта водопользования от точечных источников и оценить влияние его на качественное состояние водотоков бассейна.

Материалы и методы

Пространственно-временная оценка загрязняющего эффекта водопользования в трансграничном бассейне р. Амур проводится в контексте методологического подхода к изучению взаимодействия в системе «общество–природа», обоснованного в работе [9] и описываемого цепочкой «воздействие–изменение–последствия». Для этого крупного географического объекта предпринята попытка на мелкомасштабном уровне выявить закономерности влияния сброса загрязняющих веществ (ЗВ) на качество вод реки.

Методические аспекты общей комплексной оценки воздействия на водные ресурсы, в частности в процессе водопользования, были подробно проанализированы в работе [1], там же приведен опыт районирования нагрузки на водные ресурсы с использованием различных показателей. При выборе параметров загрязняющего эффекта водопользования следует понимать, что оценки, основанные на показателях объемов сброса сточных вод, доли загрязненных сточных вод в общем объеме сбрасываемых являются косвенными показателями воздействия, суть же этого воздействия заключается в привнесении загрязняющих веществ в водные объекты. Поэтому для оценки загрязняющего эффекта нами использованы данные о сбросе загрязняющих веществ в составе сточных вод в водные объекты бассейна (точечные источники сброса) в разрезе административных районов (городских округов). Для оценки пространственной дифференциации воздействия на российской

территории бассейна привлекались также показатели структуры водопотребления по видам нужд. Динамика объемов ЗВ оценивалась с использованием данных по субъектам Российской Федерации, расположенным на территории бассейна, за период 2007–2015 гг. Изменение водной среды на фоне воздействия изучалось по динамике качества вод в р. Аргунь и главном русле Амура на всем его протяжении, включая трансграничный участок, с использованием удельного комбинаторного индекса загрязненности воды (УКИЗВ), рассчитываемого по данным государственного мониторинга природных вод. Учитывались также данные о сбросе ЗВ в китайской части бассейна с территорий провинций Хэйлуцзян и Цзилинь. С помощью статистических методов проанализирована связь качества вод р. Амур у г. Хабаровск с качеством вод р. Сунгари – главного китайского притока Амура.

Источниками данных послужили сведения, полученные от водопользователей органами статистики по форме 2-ТП (водхоз), и ежегодные информационные бюллетени о состоянии поверхностных водных объектов, водохозяйственных систем и сооружений на территории зоны деятельности Амурского бассейнового водного управления за 2010–2015 гг. (<http://www.amurbvu.ru>).

Обсуждение результатов

На территории бассейна р. Амур наибольшее количество воды расходуется на производственные нужды, но пространственная структура водопотребления неоднородна. В административных районах, где развиты добывающие отрасли (добыча угля, золота, металлических руд), имеются предприятия энергетической отрасли (ГЭС, ГРЭС и т.д.), преобладает водопотребление на производственные нужды (рис. 1). В тех районах, где промышленное производство представлено отдельными небольшими предприятиями пищевой и строительной индустрии, речная вода используется преимущественно на хозяйственно-питьевые нужды. Отдельную группу с преобладанием водопотребления на нужды сельского хозяйства образуют рисосеющие районы Приморского края и Еврейской автономной области с развитым орошением, а также районы Агинско-Бурятского автономного округа.

Суммарные объемы сброса ЗВ в зависимости от административного района на российской территории бассейна р. Амур различаются в тысячи раз – от менее 1 до более 1000 т/год (рис. 2). Максимальный сброс ЗВ фиксируется в Октябрьском районе Амурской области (1,66 тыс. т/год), где расположен разрез Ерковецкий (объемы добычи угля 2 млн т/год), и в Улетовском районе Забайкальского края (2,7 тыс. т/год), где также ведется добыча угля (более 1 млн т/год).

В общем объеме сброса ЗВ преобладают взвешенные вещества, сульфаты и хлориды, а сброс металлов, в том числе тяжелых, незначителен. При этом именно металлы представляют серьезную угрозу здоровью человека и состоянию водных экосистем. Учесть влияние этих и других вредных веществ (СПАВ, нефтепродуктов, фенолов) на природные воды позволяет индекс загрязнения стоков (ИЗС), ранее уже использовавшийся для оценки антропогенного воздействия на водные ресурсы Дальнего Востока [16]. ИЗС – интегральный показатель, определяющий объем воды, требуемой для разбавления сточных вод до уровня ПДК рыбохозяйственных водоемов. В отличие от суммарного объема ЗВ, этот показатель учитывает класс опасности загрязняющего вещества. Очень близким к нему является индекс антропогенной нагрузки (ИАН), введенный ГОСТом Р 57075-2016 в качестве одного из критериев идентификации наилучших доступных технологий водохозяйственной деятельности [5]. ИАН характеризует требуемое количество условного объема разбавляющей воды в единицу времени, которое позволяет соблюдать целевые показатели качества воды водного объекта.

На рис. 3 показана территориальная дифференциация объемов сброса ЗВ в водотоки бассейна Амура с использованием показателя ИЗС. Наибольшие объемы воды для

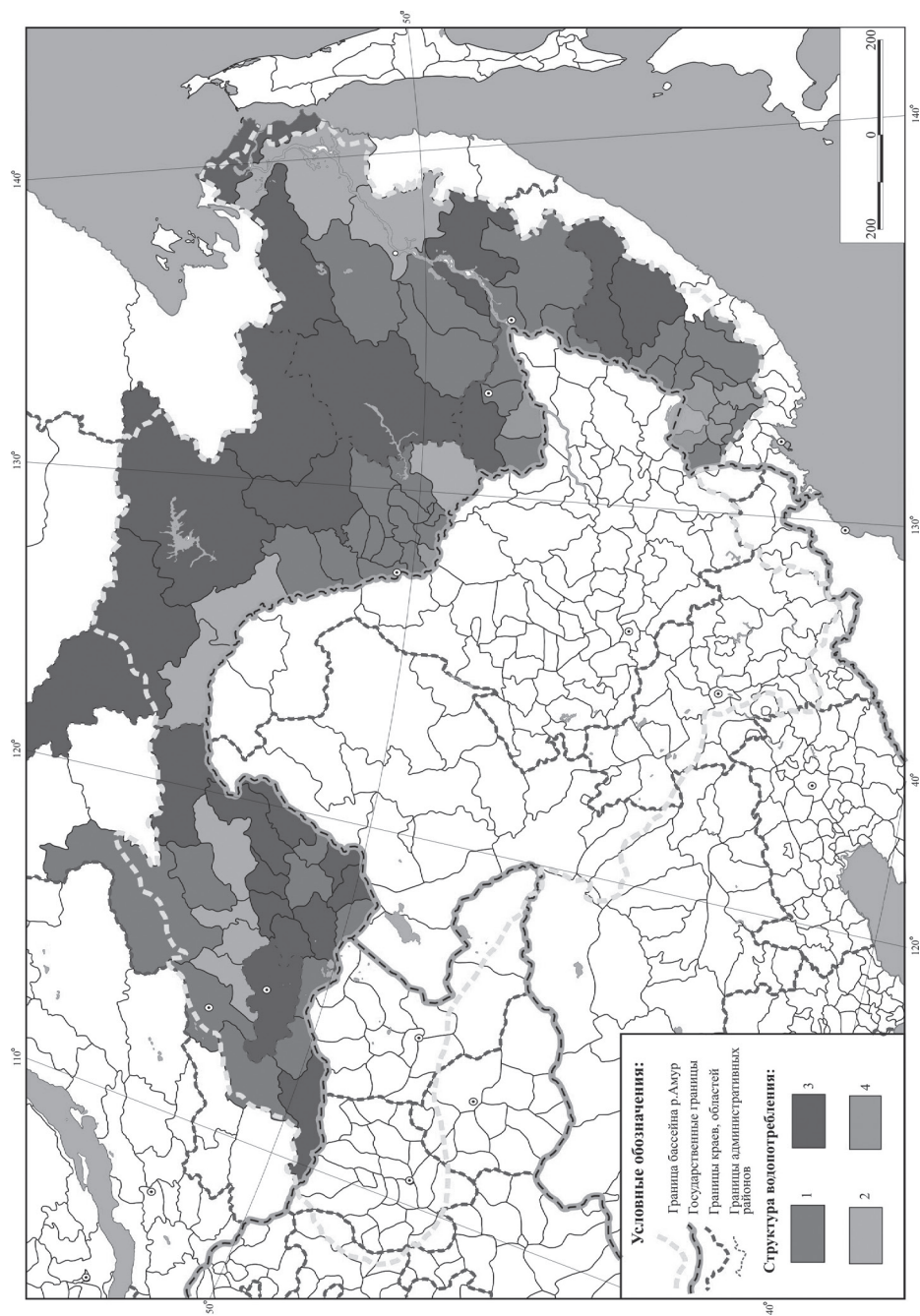


Рис. 1. Структура водопотребления в бассейне р. Амур в разрезе административных районов: 1 – преобладают хозяйственно-питьевые нужды; 2 – сочетаются в равных долях хозяйственно-питьевые и производственные нужды; 3 – преобладают производственные нужды; 4, 4а – преобладают сельскохозяйственные нужды

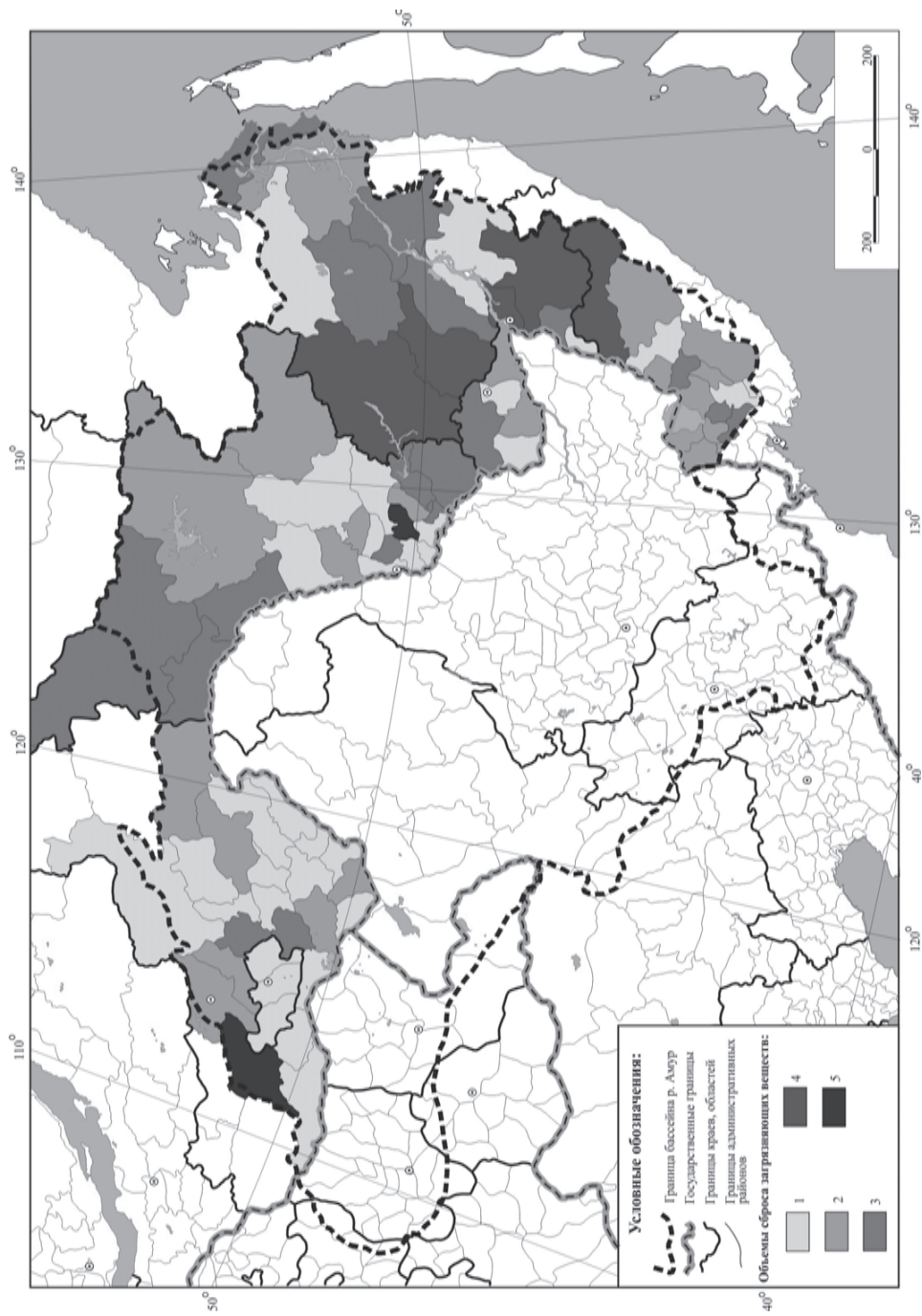


Рис. 2. Объемы сброса загрязняющих веществ в составе сточных вод в бассейне р. Амур в разрезе административных районов (т/год): 1 – до 10; 2 – от 10 до 100; 3 – от 100 до 500; 4 – от 500 до 1000; 5 – более 1000

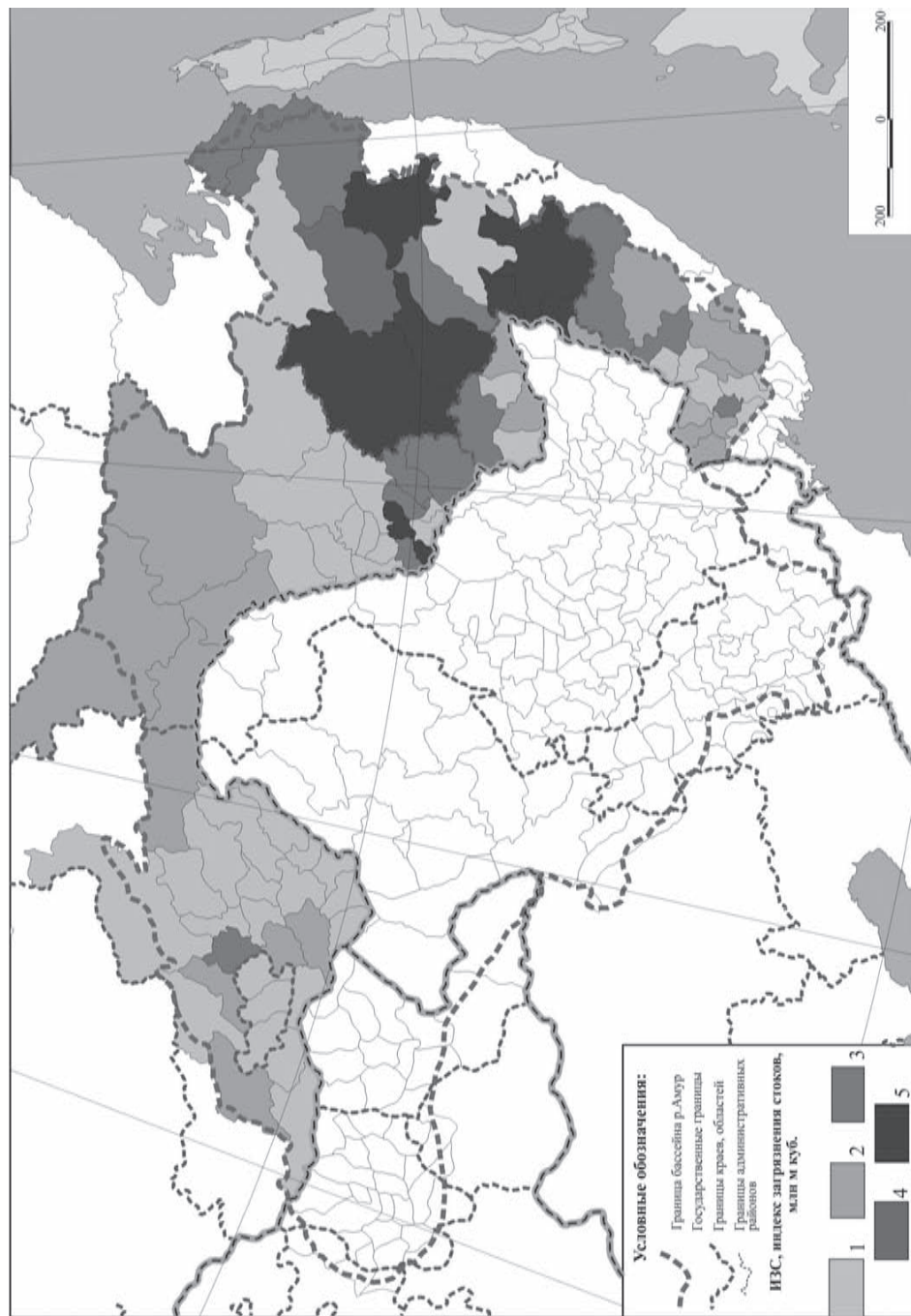


Рис. 3. Индекс загрязнения стоков вод в бассейне р. Амур в разрезе административных районов (млн м³/год): 1 – до 10; 2 – от 10 до 100; 3 – от 100 до 500; 4 – от 500 до 1000; 5 – более 1000

разбавления ЗВ в сточных водах требуются в крупных городах, а также в Верхнебуреинском, Хабаровском, им. Лазо, Комсомольском районах Хабаровского края. Как и в случае использования показателя суммарных сбросов ЗВ, в Амурской области по индексу загрязнения стоков выделяется Октябрьский район.

Обе картосхемы (рис. 2 и 3) дополняют друг друга

и в совокупности дают представление о территориальной структуре воздействия объемов сброса ЗВ на водотоки бассейна Амура. Динамика объемов ЗВ, сбрасываемых со сточными водами в субъектах Российской Федерации, расположенных на территории бассейна р. Амур, представлена на рис. 4. Наименьшие объемы характерны для ЕАО, наибольшие – для Хабаровского края. Тенденции изменений объемов ЗВ различаются в зависимости от субъекта Российской Федерации: за 2007–2015 гг. объемы ЗВ снизились в Хабаровском крае и Амурской области, увеличились в Забайкальском крае¹, суммарный объем сброса ЗВ в российской части бассейна уменьшился с 51,5 тыс. т в 2007 г. до 44,9 тыс. т в 2015 г.

Загрязняющие вещества в составе сточных вод попадают по притокам или непосредственно в главное русло, в определенной степени оказывая влияние на качественный состав его вод.

Анализ динамики качества вод в главном русле р. Амур от с. Черняево до Николаевскана-Амуре за период 2005–2015 гг. показывает, что качество вод по УКИЗВ в этих створах улучшилось. В 2007 г. загрязнение было приблизительно равномерным и высоким по всей протяженности реки. После 2009 г. от с. Черняево включительно и ниже по течению УКИЗВ становятся менее 4, а с 2011 г. наблюдается еще более значительное по сравнению с 2007 г. снижение уровня загрязнения. Наиболее последовательно снижался индекс загрязнения вод у г. Хабаровск – с 4,75 в 2005 г. до 2,57 в 2015 г. Динамика УКИЗВ в пунктах наблюдений у с. Черняево и г. Благовещенск практически синхронна, и для этих створов характерно ухудшение качества вод в 2013 и 2015 гг. в сравнении с предшествующими годами (рис. 5). Это может быть связано с повышенной водностью в указанные годы, вследствие чего, возможно, увеличилась роль рассредоточенных источников в формировании загрязнения – распашанных земель, территорий, пройденных пожарами, с которых смывается огромное количество ЗВ. Качество вод р. Аргунь в период с 2007 по 2013 г. не улучшилось.

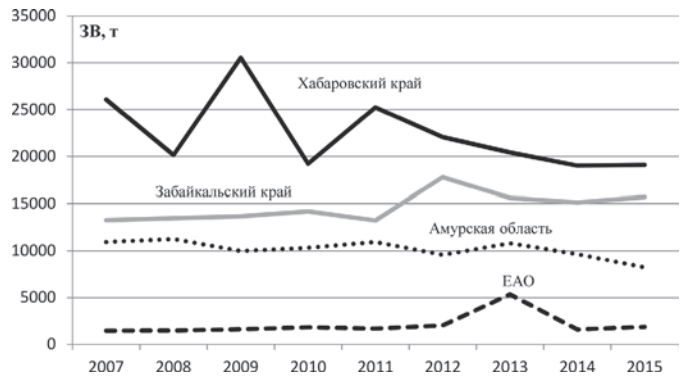


Рис. 4. Динамика сброса ЗВ по субъектам РФ в бассейне р. Амур

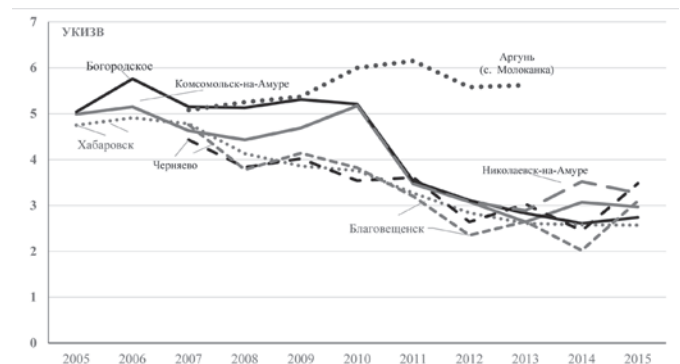


Рис. 5. Динамика качества вод в р. Аргунь и главном русле р. Амур по УКИЗВ. Составлено по данным информационных бюллетеней Амурского бассейнового водного управления

¹ По Приморскому краю данные не приводятся, так как они включают не весь перечень анализируемых ЗВ. Кроме того, водопользователи-загрязнители в крае в большинстве своем находятся за пределами бассейна Амура.

В условиях, когда отсутствуют наблюдения за качеством воды в створах в главном русле Амура на границах между соседними субъектами РФ, а данные о динамике загрязнения имеются только в целом по субъектам, нет возможности определить, каким образом влияют объемы ЗВ на качество вод в главном русле р. Амур в створах с. Черняево, г. Благовещенск, а также на качество вод р. Аргунь в створах сел Олочи и Молоканка. Кроме того, общий объем ЗВ, сбрасываемых в водотоки, незначителен в сравнении с разбавляющей способностью водотока.

Исключение составляет створ г. Хабаровск, замыкающий часть водосбора, находящегося на территории Забайкальского края, Амурской области и ЕАО. Но положительная корреляция между суммарным объемом ЗВ, сброшенных выше по течению, и индексами загрязнения отсутствует: коэффициент корреляции (Пирсона) между УКИЗВ в р. Амур у г. Хабаровск и общей суммой ЗВ в составе сточных вод с территорий Забайкальского края, Амурской области и ЕАО составляет $-0,50$, коэффициент корреляции УКИЗВ с суммой ЗВ в ЕАО $-0,45$, коэффициенты детерминации равны $0,25$ и $0,20$ соответственно.

Учитывая интенсивность водопользования и огромные объемы ЗВ, сбрасываемых в водотоки в китайской части бассейна р. Амур [3, 4], логично предположить, что снижение индексов загрязнения вод у г. Хабаровск обусловлено улучшением качества вод в бассейне р. Сунгари, доля стока которой в общем стоке Амура в среднем по году составляет около 30 %.

Ранее неоднократно отмечалось, что р. Сунгари существенно влияет на загрязнение воды в Амуре различными веществами, при этом трансграничное загрязнение вод проявляется ниже места впадения Сунгари во все фазы водного режима [6, 14, 15]. В частности, отмечено, что в период открытого русла содержание тяжелых металлов, хлорорганических соединений и других химических веществ повышается в водах у правого берега или на середине реки [8]. Во время мониторинга последствий техногенной аварии в г. Цзилинь в период ледостава 2005–2006 гг. нитробензол, поступивший с водами Сунгари, был зарегистрирован в районе г. Комсомольск-на-Амуре [7].

По данным Министерства окружающей среды КНР, с 2005 г. качество вод в водотоках бассейна р. Сунгари постепенно улучшается: воды все большей части водотоков бассейна соответствуют питьевому качеству – классам I–III (см. таблицу).

Качество воды в бассейне р. Сунгари (% участков водотоков, соответствующих классам качества)

Год	Классы качества вод					
	I	II	III	IV	V	Хуже V
2005	0	5,0	19,0	45,0	12,0	19,0
2006	0	3,0	21,0	48,0	7,0	21,0
2007	2,4	7,1	14,3	52,4	4,8	19,0
2008	0	0	33,3	45,2	7,2	14,3
2009	0	0	40,5	47,6	2,4	9,5
2010	0,5	8,4	41,9	21,2	8,8	19,2
2011	0	19,2	46,8	30,2	0	3,8
2012	0	26,9	65,3	3,9	3,9	0
2013	0	20,6	52,9	26,5	0	0
2014	0	6,9	55,2	28,7	4,6	4,6
2015	0	8,8	64,7	11,8	5,9	8,8

Примечание. Составлено по данным Министерства окружающей среды КНР. – www.mep.gov.cn (дата обращения: 17.03.2017).

Соотношение между долей водотоков в бассейне р. Сунгари с III (питьевым) классом качества вод и значениями УКИЗВ р. Амур в створе у г. Хабаровск характеризуется высоким коэффициентом детерминации (R^2) – 0,92 (рис. 6). Несмотря на незначительный размер выборки оценки параметров уравнения линейной регрессии являются статистически значимыми, а их стандартные ошибки незначительны.

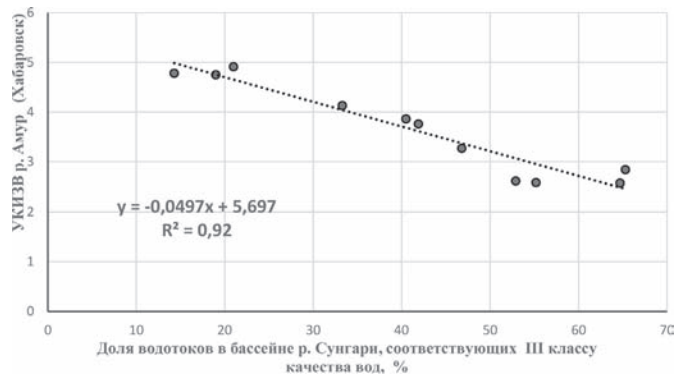


Рис. 6. Зависимость качества вод р. Амур у г. Хабаровск от качества вод р. Сунгари

Зависимость между долей водотоков в бассейне р. Сунгари, соответствующих III классу качества вод, и УКИЗВ в створе у Комсомольска-на-Амуре и Николаевска-на-Амуре слабее: коэффициенты детерминации, определяющие долю изменчивости качества вод в этих створах состоянием вод р. Сунгари, равны соответственно 0,55 и 0,53. Вероятно, это указывает на ослабление влияния р. Сунгари на качество вод Амура ниже по течению от г. Хабаровск.

Улучшение качества вод в бассейне Сунгари обусловлено усилением национального экологического контроля со стороны КНР. Известно, что к 2000 г. водная среда в Китае достигла состояния беспрецедентного загрязнения: более 60 % водотоков в бассейнах крупных рек, в том числе Сунгари, имели категорию загрязнения IV или хуже [17]. В период 10-й пятилетки (2001–2005 гг.) в КНР были введены существенные поправки в систему стандартов сброса сточных вод. В течение 11-й пятилетки (2006–2010 гг.) внесены поправки к 100 национальным законам и внедрено более 1000 стандартов, касающихся охраны окружающей среды. К 2010 г. в стране насчитывалось 36 национальных норм сброса загрязнителей воды, также были улучшены субнациональные стандарты. За период 12-й пятилетки (2011–2015 гг.) КНР предприняла ряд дополнительных мер в области безопасности водных ресурсов: в 2011 г. опубликован документ ЦК КПК, который поставил водную безопасность на первое место в политической повестке дня; в 2012 г. введен термин «экологическая цивилизация» и разработана политика «трех красных линий» с целевыми показателями в области качества вод; в 2014 г. ужесточен Закон об охране окружающей среды; в 2015 г. для достижения целевых ориентиров «трех красных линий» принят «План действий по предупреждению и контролю загрязнения вод»; в 2016 г. введены поправки в Закон о воде. Принятые поправки к законодательству содержат жесткие требования к загрязнителям водной среды, при несоблюдении этих требований предприятия могут быть подвергнуты принудительной ликвидации.



Рис. 7. Сброс отдельных ЗВ в китайской части бассейна р. Амур. Составлено по данным Бюро статистики КНР. – www.stats.gov.cn (дата обращения: 17.03.2017)

В результате предпринимаемых мер сброс загрязняющих веществ в составе сточных вод в р. Сунгари постепенно снижается. В частности, в провинциях Хэйлунцзян и Цзилинь, которые расположены на территории бассейна Сунгари, с 2011 по 2015 г. объемы ЗВ по ХПК (химическому потреблению кислорода) снизились с 2401 до 2117 тыс. т, азота аммонийного – с 154 до 133 тыс. т (рис. 7), нефтепродуктов – с 1540 до 495 т, фенолов – с 30,4 до 6,5 т, свинца – с 306 до 250 т, кадмия – с 40,9 до 38 т.

Следует ожидать, что и в дальнейшем качество вод в китайской части бассейна р. Амур будет улучшаться, что положительно скажется на качестве воды в главном русле реки в ее верхнем и среднем течениях, а также в реках Аргунь и Уссури. Согласно планам КНР к 2020 г. более 70 % водотоков в бассейнах семи крупных рек (Янцзы, Желтая, Жемчужная, Сунгари, Хуай, Хай и Ляохэ) и более 93 % источников питьевой воды в городах должны достигнуть III класса качества вод, а доля загрязненных подземных вод должна снизиться до 15 %. Для этого предусмотрено применение целевых показателей эффективности использования водных ресурсов, рыночных механизмов, таких как реформа тарифов на воду, кредитование и экологические компенсации.

Выводы

Оценка водопользования в трансграничном бассейне р. Амур на мелкокомасштабном уровне позволила выявить следующие общие закономерности пространственного распределения антропогенной нагрузки от точечных источников сброса ЗВ на водотоки и ее влияния на качество вод.

Территориальная дифференциация воздействия на водные объекты российской части бассейна р. Амур в целом отражает особенности размещения предприятий-загрязнителей и населения. Наибольшие объемы сброса загрязняющих веществ наблюдаются в крупных городах, где вода используется преимущественно на производственные нужды, а также в административных районах, где развита добыча полезных ископаемых.

В период 2005–2015 гг. качество вод главного русла р. Амур с российской стороны, в отличие от р. Аргунь, в целом улучшилось. Это улучшение наиболее выражено у г. Хабаровск. Согласно проведенной оценке оно не связано со снижением суммарных сбросов загрязняющих веществ в российской части водосбора выше по течению, а зависит от качества вод р. Сунгари, которое, по данным государственной статистики КНР, постепенно улучшается. С использованием методов статистического анализа получена количественная оценка этой зависимости. Ниже по течению р. Амур, как свидетельствует статистический анализ, влияние р. Сунгари ослабевает.

Отмечается синхронность динамики индексов загрязнения вод для пунктов наблюдений у с. Черняево и г. Благовещенск, а также Комсомольска-на-Амуре и Николаевска-на-Амуре, что обусловлено, видимо, схожими факторами формирования качества вод.

Полученные результаты могут быть использованы для анализа и прогнозирования общей экологической ситуации в бассейне р. Амур, при разработке экологических программ в субъектах Российской Федерации, а также при составлении схемы комплексного использования и охраны водных объектов бассейна. Кроме того, эти результаты могут служить информационной поддержкой работы совместной Российско-Китайской комиссии по рациональному использованию и охране вод трансграничных рек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антропогенные воздействия на водные ресурсы России и сопредельных государств в конце XX столетия / отв. редактор Н.И. Коронкевич, И.С. Зайцева. М.: Наука, 2003. 367 с.
2. Воронов Б.А., Махинов А.Н. Современное состояние водных ресурсов Дальнего Востока и их антропогенное преобразование // 100-летие Камчатской экспедиции Русского географического общества 1908–1910 гг.: материалы Всерос. науч. конф. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2008. С. 54–63.

3. Говорушко С.М., Горбатенко Л.В. Трансграничное водопользование в бассейне р. Амур // Вестн. ДВО РАН. 2013. № 2. С. 74–83.
4. Горбатенко Л.В. Водопользование в трансграничном бассейне реки Амур // География и природ. ресурсы. 2016. № 2. С. 27–35.
5. ГОСТ Р 57075-2016. Методология и критерии идентификации наилучших доступных технологий водохозяйственной деятельности. – <http://protect.gost.ru/v.aspx?control=8&baseC=6&page=6&month=10&year=2016&search=&RegNum=1&DocOnPageCount=15&id=197009> (дата обращения: 04.09.2017).
6. Дугина И.О. К вопросу об увеличении мутности Амура у Хабаровска летом 1998 года // Амур на рубеже веков. Ресурсы, проблемы, перспективы: материалы Междунар. науч. конф. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 1999. Ч. 1. С. 28–30.
7. Кондратьева Л.М., Андреева Д.В., Голубева Е.М. Влияние крупных притоков на биогеохимические процессы в реке Амур // География и природ. ресурсы. 2013. № 2. С. 36–43.
8. Махинов А.Н. Трансграничные экологические проблемы в среднем и нижнем течении реки Амур // Социально-эколого-экономические проблемы развития приграничных регионов России–Китая–Монголии: материалы науч.-практ. конф. Чита: Экспресс-издательство, 2010. С. 67–72.
9. Оценка влияния хозяйства на природу. Воздействие–изменения–последствия. Т. 1. Брно: Типогр. Ин-та географии ЧСАН, 1985. 377 с.
10. Сивохиц Ж.Т., Павлейчик В.М., Чибилев А.А., Падалко Ю.А. Проблемы устойчивого водопользования в трансграничном бассейне реки Урал // Водные ресурсы. 2017. Т. 44, № 4. С. 504–516.
11. Стоянцева Н.В., Рыбкина И.Д. Оценка антропогенной нагрузки на водосборную территорию и водные объекты трансграничного бассейна р. Иртыш // Ползуновский вестн. 2011. № 4-2. С. 98–102.
12. Ульзетуева И.Д., Гомбоев Б.О., Жамьянов Д.Ц.-Д., Молотов В.С. Оценка антропогенной нагрузки на водные объекты бассейна трансграничной реки Селенги (российская часть) // Вестн. Бурят. гос. ун-та. 2015. № 4. Биология. География. С. 68–75.
13. Фролова Н.Л., Ивановская В.В. Особенности водопользования в условиях дефицита водных ресурсов (на примере реки Ишим) // Водн. хоз-во России. 2015. № 2. С. 4–19.
14. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Пространственная и сезонная изменчивость химического состава воды среднего Амура // Водн. хоз-во России. 2012. № 5. С. 18–28.
15. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Трансграничное загрязнение Амура // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов: материалы III Всерос. конф. с междунар. участием, Барнаул, 24–28 авг. 2010 г. Барнаул: АРТ, 2010. С.308–311.
16. Яковлева Л.М., На Юн За Ю.Б. Территориальная оценка водноресурсного потенциала. Разноуровневый анализ. Владивосток: Дальнаука, 1999. 121 с.
17. Water security in the People’s Republic of China: The 13-th Five-Year Plan (2016–2020) and beyond. Mandaluyong City, Philippines: Asian Development Bank, 2016. – www.adb.org (дата обращения: 19.01.2017).

УДК 551.482

В.П. ШЕСТЕРКИН

Многолетняя динамика содержания органического вещества в воде среднего Амура в зимнюю межень

Проанализированы результаты измерений цветности воды и величины перманганатной окисляемости в воде р. Амур у г. Хабаровск в зимний период 1910–2017 гг. Показано влияние гидроэнергетического строительства в российской части бассейна и хозяйственной деятельности в китайской части бассейна среднего Амура на содержание и сток органического вещества.

Ключевые слова: Амур, органическое вещество, цветность воды, сток, содержание.

Long-term dynamics of organic matter in the water of the Middle Amur in winter low water. V.P. SHESTERKIN (Institute of Water and Ecological Problems, FEB RAS, Khabarovsk).

The paper analyzes the results of measurements of color of water and permanganate oxidation in the Amur River water near Khabarovsk in the winter period of 1910–2017. The effect of hydropower construction in the Russian part of the basin and economic activity in the Chinese part of the Middle Amur basin on the content and runoff of organic matter is shown.

Key words: the Amur River, organic matter, color of water, runoff, concentration.

Амур – крупнейшая трансграничная река Евразии, сток которой составляет более половины общего стока всех рек побережья Охотского моря. Активизация хозяйственной деятельности в последние годы в бассейне Амура не могла не оказать влияния на содержание и сток органического вещества (ОВ) – важного показателя химического состава поверхностных вод.

Для количественной оценки содержания органического вещества в природных водах большое признание получил метод Кубеля, который основан на окислении ОВ перманганатом калия. По цветности воды судят о концентрации окрашенных органических веществ. Простые и доступные методы определения этих показателей качества вод давно нашли применение в гидрохимических исследованиях, что позволяет изучать многолетнюю динамику содержания ОВ в водных объектах.

В настоящее время анализ материалов Дальневосточного управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (ДВ УГМС) позволил оценить вынос ОВ водами Амура в Тихий океан за многолетний период [3, 4]. Сток этих веществ в наиболее сложное для рек зимнее время, когда влияние антропогенных факторов проявляется наиболее заметно, изучен меньше. Опубликованные ранее материалы о содержании ОВ в период ледостава в воде р. Амур [2, 10] в последние годы были дополнены новыми данными, которые позволили получить более ясную картину динамики содержания ОВ.

ШЕСТЕРКИН Владимир Павлович – кандидат географических наук, ведущий научный сотрудник, и.о. заведующего лабораторией (Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск).
E-mail: shesterkin@ivep.as.khb.ru

Объекты и методы исследований

Исследования проводили в декабре–марте 1996–2017 гг. на р. Амур у Хабаровска на 5 равномерно распределенных по ширине реки пунктах один-два раза в месяц. Пробы воды отбирали с поверхности. Цветность и величина перманганатной окисляемости воды определялись в ЦКП «Межрегиональный центр экологического мониторинга гидроузлов» при ИВЭП ДВО РАН согласно нормативным документам [5]. Сток ОВ рассчитывали по величине окисляемости и экспериментально найденному коэффициенту пересчета для зимней межени 2,12 [6] отдельно за каждый месяц, затем суммировали за исследуемый период.

В работе помимо авторских данных использованы материалы Центра гидрометеорологических наблюдений провинции Хэйлунцзян за 1899–1987 гг., Амурского бассейнового водного управления за 1975–2017 гг., опубликованные и приобретенные данные ДВ УГМС за 1943–2014 гг.

Результаты исследования

Первые сведения о содержании ОВ в воде Амура были получены в 1910 г. [12] при изучении состава воды хабаровского водовода, оголовок которого находился в 30 м от берега. Материалы этих наблюдений свидетельствовали о низкой концентрации ОВ в воде (см. таблицу). Близкие значения были получены Н.А. Эвансом в 1928–1935 гг. в районе временного водозабора (по [1]). Вследствие того, что пробы отбирались в правобережной части русла Амура, где доминируют воды р. Усури [11], сток ОВ за этот период времени не рассчитывался.

В военные годы (1943–1944) гидрохимические наблюдения у Хабаровска начинает ДВ УГМС. Полученные в ходе этих работ величины были ниже 3,5 мг О/дм³ [12], т.е. не отличались от более ранних оценок.

Наблюдения П.И. Жданова в 1946–1955 гг. [1] за химическим составом воды городского водовода, оголовок которого находился в 200–250 м от правого берега, также свидетельствовали о низком содержании ОВ зимой.

По данным начатым в 1949 г. регулярных наблюдений ДВ УГМС, на середине Амура содержание ОВ было выше, чем в 1928–1935 гг. (см. таблицу). Цветность воды находилась

Величины перманганатной окисляемости (ПО) воды и сток органического вещества в р. Амур у Хабаровска в зимнюю межень 1910–2017 гг.

Годы	Источник	ПО*, мг О/дм ³				Водный сток**, км ³	Сток органического вещества**, тыс. т
		Декабрь	Январь	Февраль	Март		
1910	[12]	5,4		4,0***		13,0	–
1928–1935	По [1]	4,6	3,2	3,1	3,6	11,5	–
1949–1955	ДВ УГМС	7,0	6,4	6,2	6,3	12,1	180,2
1956–1974	–//–	5,7	4,4	4,4	5,0	13,8	144,4
1998–2003	Данные автора	10,5	10,6	10,3	10,1	17,9	394,4
2003–2004	–//–	9,3	8,6	8,6	8,7	22,2	425,1
2007–2009	–//–	11,8	10,4	11,3	9,3	16,6	365,9
2009–2010	–//–	12,1	10,9	10,0	8,7	21,3	460,1
2012–2013	–//–	9,5	9,5	9,5	9,0	30,8	611,6
2013–2014	–//–	10,3	9,3	9,1	7,9	36,6	711,4
2014–2017	–//–	8,4	8,0	7,4	7,1	–	–

*За месяц, в среднем за период.

**За межень, в среднем за период.

***Среднее значение за январь–март 1910 г.

Примечание. Прочерк – отсутствие данных.

в пределах 5–50°, среднее значение составляло 25°. Повышение концентрации ОВ могло быть вызвано появлением в конце войны в верхнем течении р. Сунгари водохранилища Сунхуаху. На это указывает увеличение водности р. Сунгари у г. Харбин. Если в феврале 1899–1944 гг. расход воды у этого пункта изменялся в пределах 11–261 м³/с, а среднее значение составляло 112,6 м³/с, то в 1945–1955 гг. – 209–495 и 305 м³/с соответственно.

В 1956–1974 гг. водность р. Сунгари по сравнению с 1928–1935 гг. возросла в среднем в 1,7 раза, р. Амур у Хабаровска – 1,2 раза. Редкие данные (наблюдения в основном осуществлялись один раз в марте) свидетельствовали о больших различиях в цветности воды (5–46°) и малой величине окисляемости (см. таблицу), вызванных неравномерным распределением этих показателей по ширине реки и доминированием (до 62 %) стока р. Сунгари в стоке среднего Амура [11].

Зарегулирование в 1975 г. р. Зея привело к преобладанию стока этой реки в водном стоке среднего Амура (до 52 % в 1979–1987 гг.), существенному увеличению содержания ОВ в период ледостава [10]. В марте 1976–1980 гг. цветность воды р. Зея у с. Заречная Слобода была в пределах 50–90°, в среднем составляла 72°, по сравнению с 1948–1975 гг. возросла более чем в 4 раза.

При реорганизации системы наблюдений ДВ УГМС величина перманганатной окисляемости была изъята из перечня определяемых показателей, хотя при проведении российско-китайского мониторинга трансграничных водных объектов этот показатель использовался.

В 2000–2002 гг. среди основных притоков среднего Амура максимальным содержанием ОВ характеризовались воды р. Зея (у г. Благовещенск значения цветности воды и величина окисляемости достигали 125° и 12,6 мг О/дм³). Средние значения окисляемости, вызванные усилением хозяйственной деятельности в Китае, наблюдались в воде р. Сунгари. Об этом свидетельствуют наблюдения на фарватере Амура в 30 км ниже устья Сунгари (рис. 1). Значительно ниже были значения цветности и окисляемости в воде верхнего Амура, рек Бурея и Усури (до 5° и 6 мг О/дм³) [9].

Возрастание в водном стоке среднего Амура доли р. Зея с повышенным содержанием ОВ привело к значительному увеличению его содержания в амурской воде. В 2001–2003 гг. цветность воды у правого берега и на середине Амура постоянно превышала 30°, у левого берега – 55°. Максимальное значение (до 100°), обусловленное низкой водностью, отмечалось у левого берега в январе 2002 г. и марте 2003 г. [11]. Более чем в 2 раза выше, чем в предыдущие годы, была величина окисляемости, которая часто превышала 10 мг О/дм³ (рис. 2). Максимальные ее значения наблюдались в многоводном январе 1999 г. (до 14,1 мг О/дм³) и маловодном декабре 2002 г. (до 14,4 мг О/дм³). В обоих случаях они были

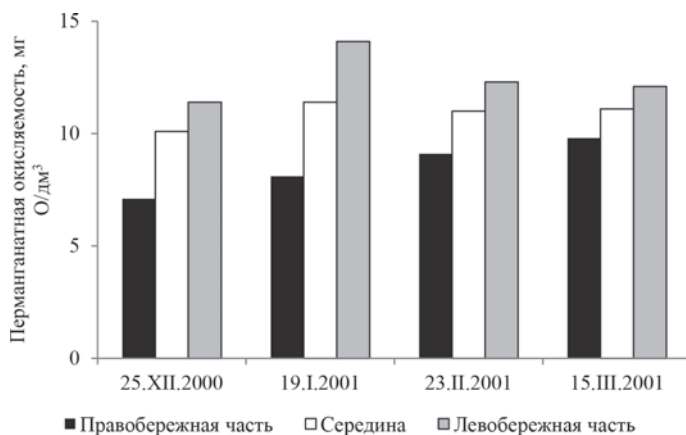


Рис. 1. Изменение величины перманганатной окисляемости в воде по ширине р. Амур у с. Ленинское в зимнюю межень 2000/01 г.

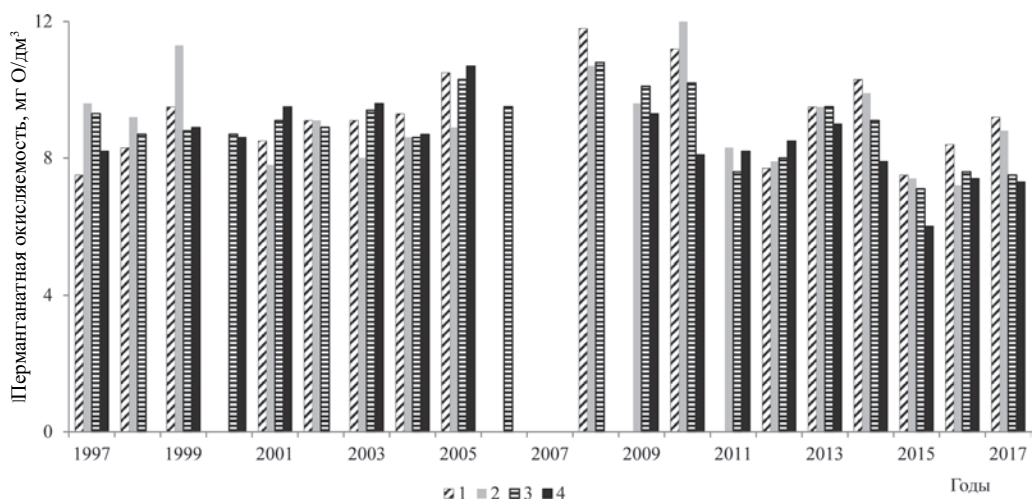


Рис. 2. Динамика величины перманганатной окисляемости в воде р. Амур у г. Хабаровск в зимние межи 1997–2017 гг. 1 – декабрь, 2 – январь, 3 – февраль, 4 – март

вызваны поступлением больших количеств ОБ с водами р. Сунгари: в первом случае – с затопленных сельхозугодий после катастрофического паводка, во втором, вероятно, – со сбросами сточных вод. На это указывают повышение минерализации воды ($>150 \text{ мг/дм}^3$) на середине Амура у Хабаровска, высокое содержание в ней фосфора (до $0,047 \text{ мг P/дм}^3$), аммонийного и нитратного азота (до $0,98$ и $0,63 \text{ мг N/дм}^3$ соответственно). Повышенной на большей части реки была цветность воды (до 60°). В эти годы впервые было отмечено появление «химического» запаха в воде [11] и водного гриба *Leptomitus lacteus* – индикатора органического загрязнения [13].

Большие изменения в содержании ОБ произошли с появлением в 2003 г. Бурейского водохранилища, вода которого, в отличие от Зейского, имеет более низкую цветность [7] и средние величины перманганатной окисляемости. В марте 2004 г. их значения в воде р. Буря ниже плотины составляли 42° и $9,2 \text{ мг O/дм}^3$, т.е. по сравнению с 1949–1975 гг. возросли в среднем в 3,0 и 1,6 раза соответственно. Сток ОБ за указанный период повысился в 9 раз [8]. Стабильные расходы воды Зейской ГЭС (в среднем $709 \text{ м}^3/\text{с}$) и начальные расходы Бурейской ГЭС (в среднем $220 \text{ м}^3/\text{с}$) обусловили в зимнюю межень 2003/04 г. увеличение водности Амура и стока ОБ (см. таблицу).

По мере наполнения Бурейского водохранилища и соответственно увеличения расходов воды р. Буря цветность амурской воды у Хабаровска стала постепенно снижаться, а содержание ОБ (вследствие затопления почв и растительности) – возрастать (рис. 2).

Большое влияние гидротехнического строительства на содержание ОБ проявилось в маловодные зимы 2007–2009 гг., когда расходы воды р. Амур у Хабаровска были ниже $1600 \text{ м}^3/\text{с}$, а сток рек Зeya и Буря в среднем суммарно составлял $1293 \text{ м}^3/\text{с}$. Поэтому в декабре 2007 г. в левобережной части Амура величина окисляемости при цветности воды 50° достигала $15,1 \text{ мг O/дм}^3$.

Повышенным было содержание ОБ и на остальной части Амура, за исключением правобережной, где величина перманганатной окисляемости не превышала $3,0 \text{ мг O/дм}^3$. Цветность воды при этом изменялась от 10° в правобережной части до 60° в левобережной части реки. Среднегодовая величина окисляемости в 2007–2009 гг. составляла в среднем $10,4 \text{ мг O/дм}^3$, а цветность воды – 45° , т.е. эти показатели по сравнению с 1949–1955 гг. были выше в 2,7 и 1,8 раза соответственно. Аналогичные значения этих показателей сохранялись в последующие годы [11], что свидетельствует о стабилизации содержания ОБ в водах Амура в период ледостава, сглаживании различий между зимними и летними значениями (в летнюю межень в июле 2007 г. они находились в пределах $9,2$ – $13,6 \text{ мг O/дм}^3$).

Такие преобразования в содержании ОВ при малой водности Амура обусловили и более низкий, чем ранее, сток органического вещества (см. таблицу).

С завершением строительства Бурейской ГЭС суммарный сток рек Зeya и Бурeya в 2009–2010 гг. впервые превысил 1660 м³/с, т.е. был выше, чем сток Амура в маловодные зимы 2007–2009 гг. Сток ОВ в р. Бурeya в 2008 г. достигал 919 т/сут, по сравнению с 1949–1988 гг. повысился в 22 раза [8]. В воде р. Амур в это время отмечались повышенные концентрации ОВ (рис. 2). В декабре 2009 г. перманганатная окисляемость в левобережной части реки достигала максимального за весь период мониторинга значения (15,4 мг О/дм³). В условиях высокой водности Амура существенным был и сток ОВ (см. таблицу).

В последующие годы водность Амура зимой оставалась повышенной, причем в 2012–2014 гг. являлась максимальной за период ледостава. В 2012–2013 гг. она была обусловлена высокими расходами воды рек Зeya и Бурeya, которые суммарно составляли 1760–2160 м³/с. Большую роль, вероятно, сыграло и появление новых водохранилищ в бассейне р. Сунгари. Данное предположение основано на увеличении содержания сульфатного иона. Если в 2011–2012 гг. его содержание в амурской воде у Хабаровска составляло в среднем 7,2 мг/дм³, то в 2012–2013 гг. – 10,7 мг/дм³. Повышенным было и содержание ОВ (см. таблицу), наибольшее значение которого (11,8 мг О/дм³), как и ранее, отмечалось в левобережной части русла Амура. Более высоким (7,2–5,3 мг О/дм³, при среднем значении 6,3 мг О/дм³), чем в предыдущие годы, было его содержание у правого берега Амура (рис. 3). Это свидетельствует об усилении хозяйственной деятельности в бассейне р. Усури, прежде всего в его китайской части. При таких концентрациях ОВ и высокой водности Амура сток органического вещества по сравнению с 1949–1955 гг. был выше в 3,4 раза.

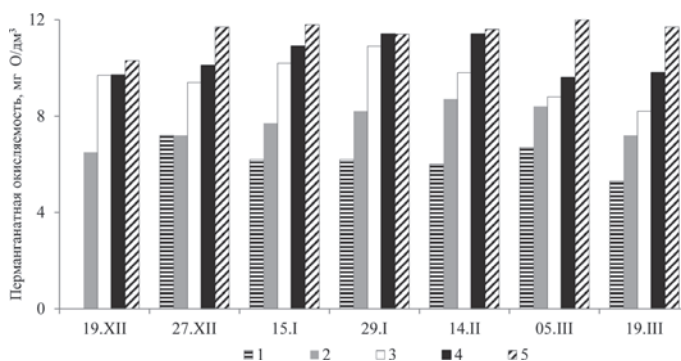


Рис. 3. Изменение величины перманганатной окисляемости в воде р. Амур по ширине у г. Хабаровск в многоводную зимнюю межень 2012/13 г. Расстояние от правого берега: 1 – 350 м, 2 – 500, 3 – 700, 4 – 900, 5 – 1100 м

Максимальный зимний сток ОВ в р. Амур за весь период наблюдений отмечался после исторического наводнения в 2013 г. В основном этот сток формировался в результате значительных расходов воды Зейского и Бурейского водохранилищ, которые суммарно составляли 1922–2339 м³/с. Определенное влияние на водный сток Амура мог оказать и сток почвенно-грунтовых вод. На это указывает более высокая, чем в 2007–2012 гг., величина минерализации (среднее значение составило 101,4 мг/дм³, максимальное – 145,5 мг/дм³). При такой высокой водности Амура, хотя и более низкой, чем в 2007–2010 гг., концентрации ОВ (рис. 1), сток органического вещества по сравнению с 1949–1955 гг. был в 3,9 раза выше.

В последующие зимы (2014–2017 гг.) расходы воды Зейского и Бурейского водохранилищ находились на уровне 2011–2012 гг., т.е. были не столь высокими. Не сильно различались в этот период времени величины цветности и перманганатной окисляемости в амурской воде (см. таблицу), что позволяет предполагать невысокий сток ОВ.

Дальнейшие преобразования в Приамурье, обусловленные появлением Нижнебурейского водохранилища, а также строительством Нижнезейской, Селемджинской и других ГЭС, приведут к увеличению водности Амура зимой и соответственно стока органического вещества.

Заключение

Проведенные исследования свидетельствуют о больших изменениях в содержании и стоке органического вещества в зимнюю межень в водах среднего Амура за более чем вековой период. В районе г. Хабаровск наиболее низкие величины перманганатной окисляемости отмечались в 1910–1935 гг. Значительные изменения произошли с развитием гидроэнергетического строительства в бассейне Амура. Появление водохранилища Сунхуа в верхнем течении р. Сунгари в Китае привело к повышению содержания органического вещества в воде среднего Амура в 1,8 раза. Зарегулирование р. Зея в 1975 г. обусловило повышение в 1998–2003 гг. по сравнению с 1949–1955 гг. значений перманганатной окисляемости и цветности воды в Амуре в 2,1 раза, стока органического вещества – в 2,2 раза. В маловодные годы в левобережной части Амура значения цветности впервые достигали 100°. С завершением наполнения Бурейского водохранилища сток органического вещества в воде р. Амур в 2009–2010 гг., по сравнению с 1998–2003 гг., увеличился в 1,2 раза, значения перманганатной окисляемости впервые достигли 15,4 мг О/дм³.

Максимальный сток органического вещества отмечался после исторического наводнения на р. Амур в 2013 г. В самую многоводную за весь период наблюдений зимнюю межень 2013–2014 гг., по сравнению с 1949–1955 гг., значения перманганатной окисляемости были выше в среднем в 1,4 раза, цветности воды – в 2,7 раза, стока органических веществ – в 3,9 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов П.С. Санитарная оценка р. Амур как источника водоснабжения г. Хабаровска: автореф. дис. ... канд. мед. наук. Хабаровск, 1957. 24 с.
2. Левшина С.И. Содержание и динамика органического вещества в водах Амура и Сунгари // География и природ. ресурсы. 2007. № 2. С. 44–51.
3. Мальцева А.В., Тарасов М.Н., Смирнов М.П. Сток органических веществ с территории СССР. Л.: Гидрометеоздат, 1987. 118 с. (Гидрохим. материалы; Т. 102).
4. Никаноров А.М., Смирнов М.П., Клименко О.А. Многолетние тенденции общего и антропогенного выноса органических и биогенных веществ реками России в арктические и тихоокеанские моря // Водн. ресурсы. 2010. Т. 37, № 3. С. 318–328.
5. РД 52.18.595-96. Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей среды (с Изменениями № 1, 2, 3). – <http://docs.cntd.ru/document/1200036098> (дата обращения: 3.02.2018 г.).
6. Смирнов М.П. Формирование органических веществ и минерализации речных вод зоны широколиственных лесов и лесостепи СНГ // Гидрохим. материалы. 1994. Т. 111. С. 105–138.
7. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Влияние Зейского и Бурейского водохранилищ на зимний гидрохимический режим Среднего Амура // Дружининские чтения. Вып. 2. Научные основы экологического мониторинга водохранилищ: материалы Всерос. науч.-практ. конф., Хабаровск, 28 февраля – 3 марта 2005 г. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2005. С. 63–65.
8. Шестеркин В.П., Сиротский С.Е., Шестеркина Н.М. Воздействие гидроэнергетического строительства на содержание и сток растворенных веществ в воде реки Бурея // Водн. хоз-во России: проблемы, технологии, управление. 2014. № 4. С. 72–83.
9. Шестеркин В.П. Зимний гидрохимический режим Амура // Вестн. ДВО РАН. 2007. № 4. С. 35–43.
10. Шестеркин В.П. Изменение содержания органического вещества в воде Амура у Хабаровска в зимнюю межень // География и природ. ресурсы. 2012. № 3. С. 100–104.
11. Шестеркин В.П. Изменение химического состава речных вод в Хабаровском водном узле за столетие // Тихоокеан. геология. 2010. Т. 29, № 2. С. 112–118.

12. Эбергард А.И., Белохвостов С.И. Вода центральной части города Хабаровска (в летнее время) // Материалы по изучению Приамурского края. Вып. 20. Тр. 1-го съезда врачей Приамурского края 23–28 августа 1913 г. в г. Хабаровске. Хабаровск: Тип. канцелярии Приамур. генерал-губернатора, 1914. С. 125–134.

13. Юрьев Д.Н., Гаретова Л.А., Шестеркин В.П., Сиротский С.Е. О массовом развитии водного гриба *Leptomitium lacteus* в р. Амур в период ледостава // Геохим. и биогеохим. процессы в экосистемах Дальнего Востока. Вып. 9. Владивосток: Дальнаука, 1999. С. 153–160.

Новые книги

Урусов В.М. Дальний Восток и Северная Пацифика – ценогенез (подведём черту).
Владивосток: ТИГ ДВО РАН, 2018. 243 с. ISBN 978-5-9500648-1-4

Тихоокеанский институт географии ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7
Факс: 8 (423) 231-21-59. E-mail: geogr@tig.dvo.ru

Монография посвящена эволюции флоры и растительности Дальнего Востока и севера Пацифики. Рассмотрены до наших работ не решённые вопросы – эволюции сосудистых растений, включая смену как минимум десятков миллионов лет адаптивной эволюции на порядки более быстрым гибридогенезом, эволюции хвойных и других субальпийцев, обусловленной развитием особых разнопорядковых гигантских структур рельефа, генезиса растительных сообществ в условиях однонаправленных изменений климата, смещённых в квартере ротациями системы стадиял–межстадиял. Маятник гибридизации, во-первых, инспирирован слишком быстрым для нормальных адаптаций смещением, изменением высотных растительных зон и границ ландшафтов вслед за раскачкой глобального климата, во-вторых, наложением населения разных экологических ниш при изменении его половой структуры. Но это самая молодая гибридизация. В миоцене тоже сформированы гибриды – под давлением глобальной усушки климата Центральной Евразии. Показана малая эволюционная продуктивность и перспективность климатических ротаций стадиялов–межстадиялов и вулканизма. Но гибридные таксоны часто хозяйственно ценны.

Работа рассчитана на биогеографов, ботаников, экологов, лесоводов.

УДК 538.958

Д.С. ШТАРЕВ, Н.Ф. КАРПОВИЧ, А.В. ШТАРЕВА,
А.И. БЛОХ, Е.О. НАЩОЧИН

Твердофазный синтез и фотокаталитическая активность висмутатов стронция $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ ($X > Y$)

Исследуется возможность получения образцов висмутата стронция, катионная подрешетка которых более чем наполовину заполнена атомами стронция, для изучения их фотокаталитических свойств методом твердофазного синтеза. Установлено существование критической концентрации атомов стронция в катионной подрешетке (75 %). При превышении этой концентрации формирование кристаллической решетки висмутата стронция не наблюдается. Показано, что использование в качестве сокатализатора 35–40%-ного карбоната стронция может существенно увеличить фотокаталитическую активность висмутата стронция.

Ключевые слова: фотокатализаторы видимого света, висмутаты стронция, твердофазный синтез.

Solid-phase synthesis and photo-catalytic activity of strontium bismutates $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ ($X > Y$). D.S. SHTAREV^{1,2}, N.F. KARPOVICH², A.V. SHTAREVA¹, A.I. BLOKH³, E.O. NASHCHOCHIN³ (¹Yu.A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics, FEB RAS, Khabarovsk; ²Institute of Material Sciences, FEB RAS, Khabarovsk; ³Far Eastern State Transport University, Khabarovsk).

The problem of obtaining samples of strontium bismuthate is studied in the work, the cation sublattice of which is more than half filled with strontium atoms, to study photocatalytic properties. For this purpose it is proposed to use the solid-phase synthesis method. The existence of a critical concentration of strontium atoms in the cation sublattice, which is 75 %, is established. When this concentration is exceeded, the formation of a crystal lattice of strontium bismuthate is not observed. It is shown that the use of strontium carbonate as a catalyst with 35–40 % can substantially increase the photocatalytic activity of strontium bismuthate.

Key words: visible light active photocatalysts, strontium bismuthates, solid-phase synthesis.

1. Введение

В последнее время висмутаты щелочноземельных металлов довольно активно изучаются в качестве фотокатализаторов видимого света [1–5, 7–17]. Однако исследованы на этот предмет лишь некоторые висмутаты кальция [4, 8–15] и стронция [1–3, 5, 7, 16, 17]. Следует отметить, что фотокаталитические свойства висмутатов стронция

*ШТАРЕВ Дмитрий Сергеевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН; Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск), КАРПОВИЧ Наталья Федоровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт материаловедения ДВО РАН, Хабаровск), ШТАРЕВА Анна Владимировна – младший научный сотрудник (Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, Хабаровск), БЛОХ Артем Игоревич – аспирант, НАЩОЧИН Егор Олегович – аспирант (Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск). *E-mail: shtarev@mail.ru

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-00007) на оборудовании Хабаровского инновационно-аналитического центра Института тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН.

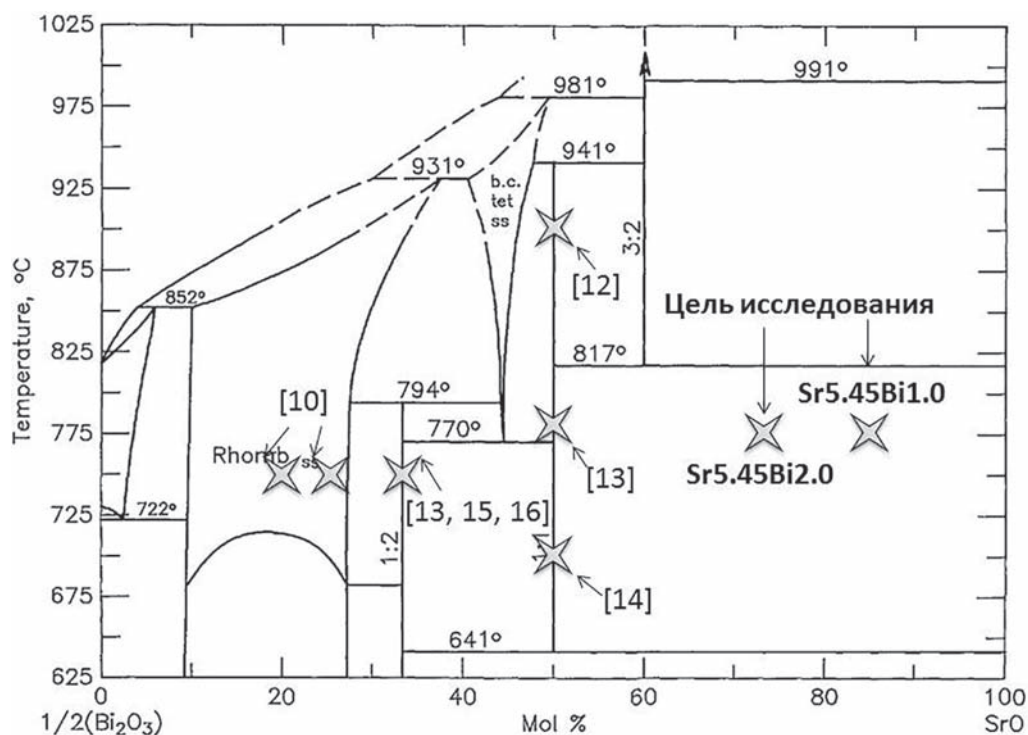


Рис. 1. Фазовая диаграмма висмутата стронция [6]

в значительной степени должны определяться соотношением между стронцием и висмутом в их катионной подрешетке.

Синтез новых фаз висмутата стронция в общем случае является нетривиальной задачей. Тому есть несколько причин. Одна из основных – высокое сродство стронция к углекислому газу. В результате зачастую в ходе синтеза протекает конкурирующая реакция с образованием карбоната стронция. Это значительно ограничивает арсенал возможных методов синтеза и исследования фотокаталитических свойств новых висмутатов стронция. Например, становится практически нереализуемым метод пиролитического синтеза из органических прекурсоров.

Работы, посвященные висмутатам стронция [2, 3, 5, 7, 16, 17], сконцентрированы на исследовании фотокаталитических свойств исключительно таких составов, в катионных подрешетках которых атомы висмута преобладают над атомами стронция (составы с общей формулой $Sr_xBi_yO_z$, $x > y$). На рис. 1 можно видеть, что все известные фотокатализаторы на основе висмутата стронция располагаются в левой части фазовой диаграммы (доля атомов стронция в катионной подрешетке не превышает 50 мол. %).

Цель работы – произвести синтез и исследовать фотокаталитические свойства висмутатов стронция, находящихся в правой части фазовой диаграммы, т.е. таких, в которых доля атомов стронция в катионной подрешетке превышает 50 мол. %.

2. Экспериментальная часть

2.1. Используемые материалы

Для синтеза висмутатов стронция использовались химически чистые реагенты (99,5 % или выше; ACROS Chemicals) без дополнительной очистки.

2.2. Получение висмутатов стронция

Всего синтезировано две группы образцов, соответствующие точкам (Sr_{5.45}Bi_{2.0}) и (Sr_{5.45}Bi_{1.0}) на рис. 1. В первой группе (Sr_{5.45}Bi_{2.0}) соотношение атомов стронция и висмута составляло [Sr] : [Bi] = 5,45 : 2,0. Такое соотношение элементов соответствует 73,15 мол. % SrO. Во второй группе образцов (Sr_{5.45}Bi_{1.0}) соотношение атомов стронция и висмута составляло [Sr] : [Bi] = 5,45 : 1,0 (84,5 мол. % SrO).

Для получения висмутатов стронция с указанными соотношениями элементов в катионной подрешетке использован модифицированный метод твердофазного синтеза. Модификация потребовалась в связи с тем, что использование чистого оксида стронция было невозможно по описанным выше причинам. В ряде работ [7, 17] в качестве прекурсора для получения висмутата стронция методом твердофазного синтеза использован SrCO₃. Однако он имеет чрезвычайно высокую температуру разложения (1350 °C), что, по нашему мнению, делает его использование затруднительным и не совсем оправданным. С другой стороны, известно [2, 3, 16], что в качестве прекурсора для получения висмутата стронция может использоваться нитрат стронция (Sr(NO₃)₂), так как он обладает относительно низкой температурой разложения (645 °C).

Для синтеза висмутатов стронция использовались нитрат стронция Sr(NO₃)₂ и оксид висмута Bi₂O₃. Порошки взвешивали в соотношении, соответствующем мольному содержанию стронция и висмута в получаемой фазе, перетирали в агатовой ступке с этанолом, высушивали, перемещали в керамический тигель и подвергали двухстадийному нагреву. На первой стадии нагревали до 650 °C и выдерживали в течение 2 ч. На данном этапе происходило разложение нитрата стронция с образованием оксида стронция SrO. На второй стадии образцы отжигали при температуре 775 °C в течение 4–72 ч.

Обозначения всех синтезированных описанным методом образцов висмутатов стронция приведены в табл. 1.

Таблица 1
Обозначения синтезированных образцов

Время отжига образца при 775 °C, ч	Соотношение атомов стронция и висмута в катионной подрешетке [Sr] : [Bi]	
	5,45 : 2,0	5,45 : 1,0
4	Sr _{5.45} Bi _{2.0} -4h	Sr _{5.45} Bi _{1.0} -4h
8	Sr _{5.45} Bi _{2.0} -8h	Sr _{5.45} Bi _{1.0} -8h
12	Sr _{5.45} Bi _{2.0} -12h	Sr _{5.45} Bi _{1.0} -12h
24	Sr _{5.45} Bi _{2.0} -24h	Sr _{5.45} Bi _{1.0} -24h
48	Sr _{5.45} Bi _{2.0} -48h	Sr _{5.45} Bi _{1.0} -48h
72	Sr _{5.45} Bi _{2.0} -72h	Sr _{5.45} Bi _{1.0} -72h

2.3. Используемое оборудование и методики

Анализ фазового состава полученных образцов висмутата стронция проводился методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Япония) с медным катодом (Kα, λ = 1,5406 Å). Скорость сканирования – 2 град./мин, диапазон углов 2θ – 10–80°. Для идентификации фаз в полученных образцах использовали программный пакет «Match!».

2.4. Исследование фотокаталитической активности

Фотокаталитическую активность синтезированных материалов исследовали по скорости разложения метиленового синего (МС) под действием видимого света. Концентрация МС в водном растворе составляла 2,5 мг/л. Перед облучением смесь из фотокатализатора (50 мг) и водного раствора МС (50 мл) выдерживали в темноте в течение 1 ч для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. В качестве источника активирующего видимого излучения использовалась ксеноновая лампа мощностью 150 Вт (Osram, Germany)

со светофильтром, поглощающим излучение с длиной волны менее 420 нм. Через определенные интервалы аликвоты облучаемой суспензии отбирали и после центрифугирования анализировали. Анализ на концентрацию МС производили УФ-Вид-БИК спектрофотометром в диапазоне 350–700 нм (Helios Epsilon).

3. Результаты

3.1. Рентгенофазовый анализ

Полученные рентгенограммы образцов висмутата стронция Sr5.45Bi2.0 со временем отжига на второй стадии 4–72 ч (рис. 2) позволили идентифицировать фазы, формирующиеся в процессе твердофазного синтеза (табл. 2).

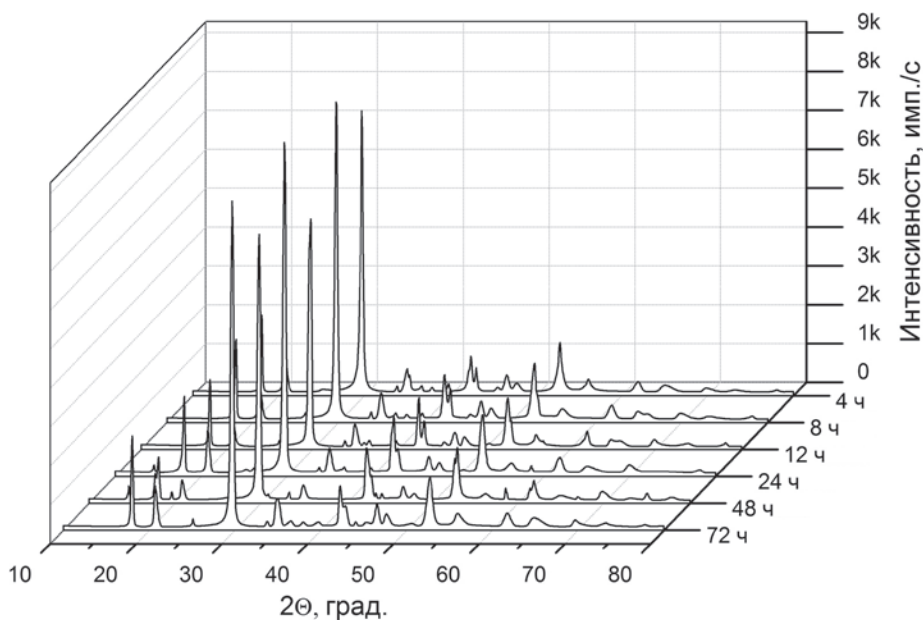


Рис. 2. Рентгенограммы образцов Sr5.45Bi2.0 (4–72 ч отжига)

Таблица 2

Фазы, сформировавшиеся в ходе синтеза в образцах Sr5.45Bi2.0

Образец	Время отжига образца при 775 °С, ч	Образующиеся фазы
Sr5.45Bi2.0-4h	4	Sr ₃ BiO ₂ , Sr ₆ Bi ₂ O ₉ , Sr ₁₀ Bi ₆ O ₂₄
Sr5.45Bi2.0-8h	8	Sr ₆ Bi ₂ O ₉ , Sr ₁₀ Bi ₆ O ₂₄
Sr5.45Bi2.0-12h	12	Sr ₆ Bi ₂ O ₉ , Sr ₁₀ Bi ₆ O ₂₄
Sr5.45Bi2.0-24h	24	Sr ₆ Bi ₂ O ₉ , Sr ₁₀ Bi ₆ O ₂₄
Sr5.45Bi2.0-48h	48	Sr ₆ Bi ₂ O ₉ , Sr ₁₀ Bi ₆ O ₂₄
Sr5.45Bi2.0-72h	72	Sr ₆ Bi ₂ O ₉ , Sr ₁₀ Bi ₆ O ₂₄

Из табл. 2 видно, что при времени твердофазного синтеза 8 ч и более фазовый состав получаемого образца не изменяется: образцы состоят из смеси висмутатов стронция Sr₆Bi₂O₉ и Sr₁₀Bi₆O₂₄. При синтезе в течение 4 ч в получаемом образце присутствует также фаза висмутата стронция Sr₃BiO₂.

На рис. 3 приведены рентгенограммы образцов висмутата стронция Sr5.45Bi1.0 со временем отжига на второй стадии 4–72 ч. Видно, что эта группа образцов обладает

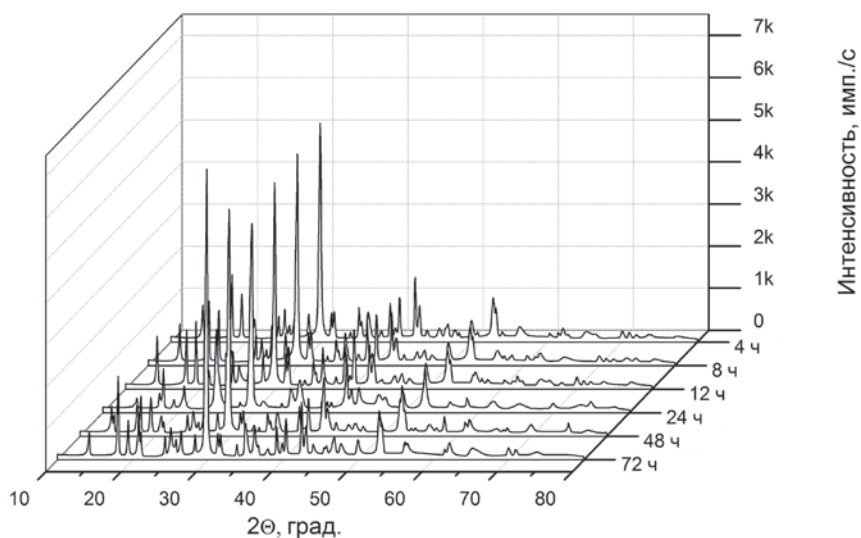


Рис. 3. Рентгенограммы образцов Sr_{5.45}Bi_{1.0} (4–72 ч отжига)

Таблица 3

Фазы, сформировавшиеся в ходе синтеза в образцах Sr_{5.45}Bi_{1.0}

Образец	Время отжига образца при 775 °С, ч	Образующиеся фазы	Доли, %
Sr _{5.45} Bi _{1.0} -4h	4	Sr ₆ Bi ₂ O ₉ SrCO ₃	67,40 32,60
Sr _{5.45} Bi _{1.0} -8h	8	Sr ₆ Bi ₂ O ₉ SrCO ₃	63,40 36,60
Sr _{5.45} Bi _{1.0} -12h	12	Sr ₆ Bi ₂ O ₉ SrCO ₃	59,80 40,20
Sr _{5.45} Bi _{1.0} -24h	24	Sr ₆ Bi ₂ O ₉ SrCO ₃	55,00 45,00
Sr _{5.45} Bi _{1.0} -48h	48	Sr ₆ Bi ₂ O ₉ SrCO ₃	72,10 27,90
Sr _{5.45} Bi _{1.0} -72h	72	Sr ₆ Bi ₂ O ₉ SrCO ₃	74,25 25,75

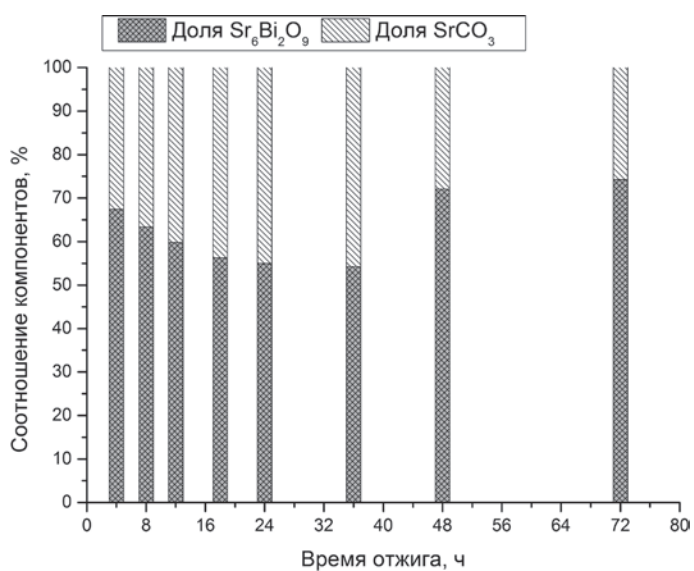


Рис. 4. Соотношение между висмутатом и карбонатом стронция в образцах Sr_{5.45}Bi_{1.0} (4–72 ч отжига)

рентгенограммами с более сложной структурой, с большим количеством пиков. Все идентифицированные фазы и их доли приведены в табл. 3.

Данный набор образцов отличается от проанализированного выше. Так, вне зависимости от времени твердофазного синтеза (от времени отжига на второй стадии) формируется одна фаза висмутата стронция ($\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_9$) и одна фаза карбоната стронция (SrCO_3).

От времени отжига зависит только соотношение между висмутатом и карбонатом стронция в образце. При этом изменение долей висмутата и карбоната стронция в образцах происходит нелинейно (рис. 4): до времени отжига в 24 ч наблюдается снижение доли висмутата стронция в получаемом образце; дальнейшее увеличение времени синтеза сопровождается ростом доли висмутата стронция.

3.2. Фотокаталитическая активность

Фотокаталитическая активность всех синтезированных образцов исследовалась по скорости разложения МС. На рис. 5 приведены кривые разложения МС под действием видимого света в присутствии всех синтезированных образцов висмутата стронция. Для сравнения также приведена кривая бескаталитического фотостимулированного разложения МС. Видно, что в присутствии всех исследуемых образцов происходит снижение концентрации МС в водном растворе, хорошо описываемое линейной зависимостью типа

$$\frac{C(t)}{C(0)} = 1 - Kt,$$

где $C(0)$, $C(t)$ – исходная концентрация МС и концентрация МС после облучения в течение t мин, соответственно; K – коэффициент пропорциональности, названный нами здесь «постоянная скорости разложения».

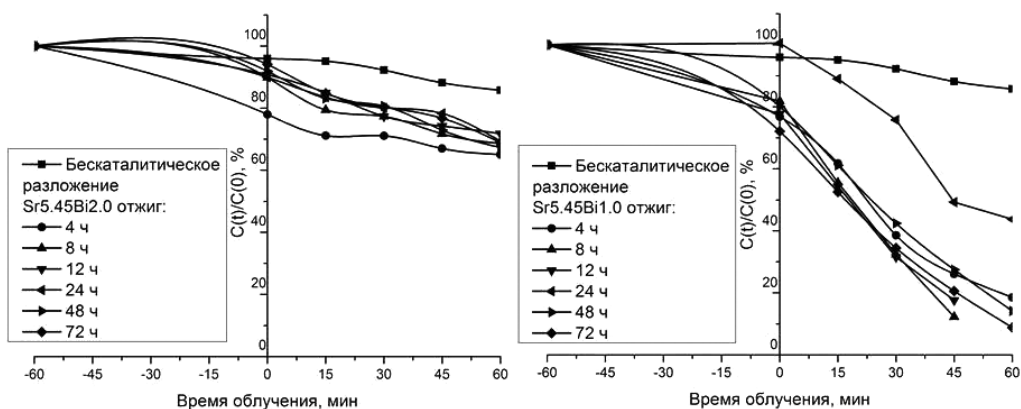


Рис. 5. Кривые разложения МС под действием видимого света в присутствии всех синтезированных образцов висмутата стронция

Таблица 4

Постоянные скорости разложения МС для всех синтезированных образцов

Образец	$K, \times 10^{-3}$	Образец	$K, \times 10^{-3}$
Бескаталитическое разложение	1,8204	Бескаталитическое разложение	1,8204
Sr5.45Bi1.0-4h	11,689	Sr5.45Bi2.0-4h	1,9933
Sr5.45Bi1.0-8h	16,471	Sr5.45Bi2.0-8h	3,3417
Sr5.45Bi1.0-12h	15,418	Sr5.45Bi2.0-12h	3,2484
Sr5.45Bi1.0-24h	8,4004	Sr5.45Bi2.0-24h	3,0902
Sr5.45Bi1.0-48h	11,034	Sr5.45Bi2.0-48h	3,9665
Sr5.45Bi1.0-72h	11,508	Sr5.45Bi2.0-72h	3,885

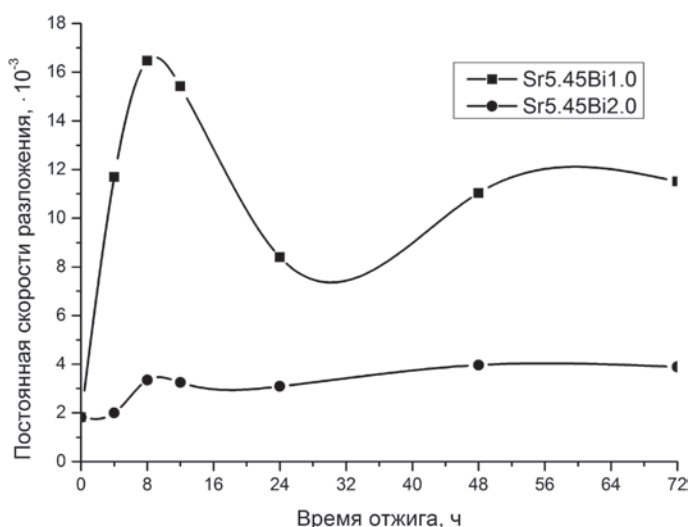


Рис. 6. Зависимость постоянной скорости разложения от времени отжига для образцов висмутата стронция различного состава

Зная экспериментальные зависимости концентрации МС от времени для каждого из синтезированных образцов, можно определить постоянные скорости разложения для каждого из них (табл. 4, рис. 6).

Для образцов висмутата стронция состава Sr5.45Bi2.0 характерна очень низкая фотокаталитическая активность. Для образца Sr5.45Bi2.0-4h характерно полное ее отсутствие: скорость разложения МС в присутствии этого образца практически равна скорости бескаталитического разложения МС. Для остальных образцов висмутата стронция состава Sr5.45Bi2.0 время отжига не оказывает существенного влияния на фотокаталитическую активность.

Зависимость фотокаталитической активности от времени отжига для образцов висмутата стронция состава Sr5.45Bi1.0 носит более сложный характер. Во-первых, видно, что все образцы подобного состава обладают высокой фотокаталитической активностью. Во-вторых, она резко возрастает при увеличении времени отжига до 8–12 ч. Дальнейшее увеличение времени отжига до 24 ч сопровождается ее уменьшением примерно в 2 раза. Еще большее увеличение времени отжига (до 48–72 ч) повышает фотокаталитическую активность образцов висмутата стронция состава Sr5.45Bi1.0.

Можно предположить, что описанная выше зависимость фотокаталитической активности висмутата стронция состава Sr5.45Bi1.0 от времени твердофазного синтеза связана с происходящими при увеличении времени твердофазного синтеза изменениями в фазовом составе образцов. Действительно, в образцах висмутата стронция состава Sr5.45Bi1.0 присутствует значительное количество карбоната стронция SrCO_3 . Эта примесь может как присутствовать в форме отдельной фазы, так и образовывать гетероструктуру $\text{XSr}_6\text{Bi}_2\text{O}_9/\text{YSrCO}_3$ (здесь X и Y – доли висмутата и карбоната стронция соответственно, которые могут быть определены, например, по данным РФА).

Чтобы установить влияние примеси SrCO_3 на фотокаталитическую активность висмутата стронция, изучили несколько образцов, представляющих собой механическую смесь образца Sr5.45Bi1.0-72h и химически чистого SrCO_3 (табл. 5). Исследование таких образцов (рис. 7) показало, что добавление SrCO_3 к висмутату стронция сопровождается пропорциональным снижением фотокаталитической активности. При этом чистый SrCO_3 не обладает подобной активностью. Это означает, что в образцах типа $\text{XSr}_6\text{Bi}_2\text{O}_9+\text{YSrCO}_3$ (смесь двух соединений, без гетероструктур) фотокаталитическую активность проявляет только висмутат стронция, никаких эффектов сокатализа не наблюдается.

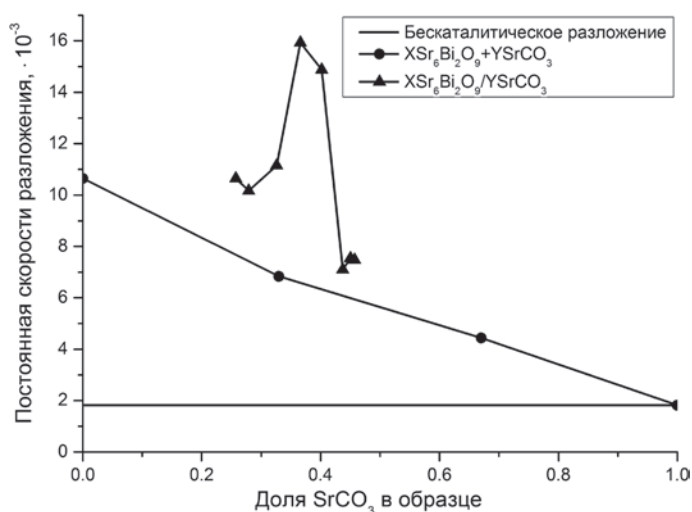


Рис. 7. Зависимость постоянной скорости разложения от доли карбоната стронция в образцах

Таблица 5

Состав образцов, представляющих собой смеси карбоната и висмутата стронция

Обозначение образца	Массовая доля висмутата (X) и карбоната (Y) стронция в образце	
	X	Y
0Sr6Bi3O9+1SrCO3	0	1
1/3Sr6Bi3O9+2/3SrCO3	1/3	2/3
2/3Sr6Bi3O9+1/3SrCO3	2/3	1/3
1Sr6Bi3O9+0SrCO3	1	0

Образцы, представляющие собой гетероструктуры из висмутата и карбоната стронция, ведут себя более сложным образом. В целом, как и в предыдущем случае, присутствует явная тенденция к снижению фотокаталитической активности при увеличении доли карбоната стронция в составе образца. Но при содержании SrCO₃ 35–40 % наблюдается резкое увеличение фотокаталитической активности.

4. Обсуждение

Данные рентгенофазового анализа однозначно показывают, что при смешивании прекурсоров (нитрата стронция и оксида висмута) в мольных соотношениях [Sr] : [Bi] = 5,45 : 1 образцы содержат значительное количество карбоната стронция. Бесспорно, карбонат стронция образуется в ходе твердофазного синтеза. Нам представляется обоснованным следующий механизм его образования. После первой стадии отжига прекурсоров (при 650 °С) образцы представляют собой смесь оксидов стронция и висмута. На второй стадии отжига (при 775 °С в течение 4–72 ч) происходит формирование висмутата стронция в результате объединения двух оксидов. Однако если по какой-то причине такое объединение произошло не полностью, некоторое количество оксида стронция SrO может остаться в образце в чистом виде. После отжига и остывания образцов этот чистый оксид стронция неизбежно прореагирует с углекислым газом воздуха с образованием SrCO₃.

Причин, по которым часть оксида стронция не приняла участия в формировании висмутата стронция, может быть несколько. Самая очевидная из них – малое время твердофазного синтеза. В нашем случае карбонат стронция присутствует только в образцах

Sr5.45Bi1.0. При этом даже значительное увеличение времени синтеза (до 72 ч) не приводит к сокращению доли карбоната стронция в образцах ниже определенного порогового значения. Это значит, что присутствие SrCO_3 в нашем случае нельзя объяснить исключительно недостаточным временем синтеза.

В работе [6] приведена фазовая диаграмма системы BiO-SrO (см. рис. 1). Однако очевидно, что ее правая часть (начиная от 50 мол. %) проработана недостаточно и носит скорее эскизный характер. По всей видимости, при температуре синтеза в 775°C могут быть сформированы кристаллические решетки, в катионных подрешетках которых соотношение атомов стронция и висмута не может превышать трех ($[\text{Sr}] : [\text{Bi}] = 3 : 1$, что соответствует 75 мол. %). Поэтому для исследования были выбраны составы, содержащие как больше 75 мол. % (84,15 мол. %, образцы Sr5.45Bi1.0), так и меньше 75 мол. % (73,15 мол. %, образцы Sr5.45Bi2.0). Другое существенное ограничение при выборе объектов исследования заключалось в том, что выбранные составы не должны были соответствовать известным составам висмутата стронция. В результате в процессе твердофазного синтеза в обеих группах образцов происходило формирование кристаллических фаз, как это схематически показано на рис. 8.

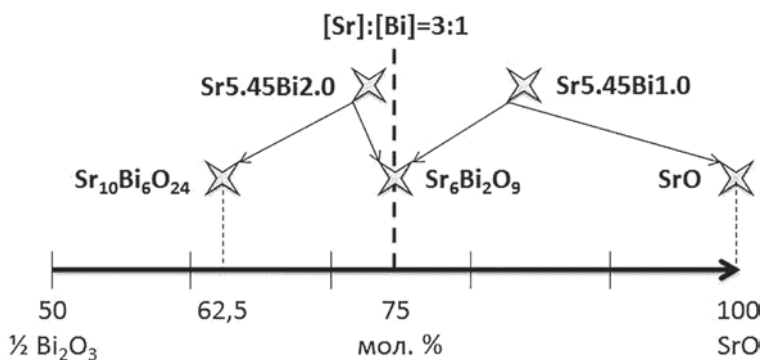


Рис. 8. Схема образования различных висмутатов стронция

5. Заключение

Комплекс проведенных исследований позволяет сформулировать следующие основные выводы.

Впервые произведен синтез висмутатов стронция, расположенных на фазовой диаграмме правее 50 мол. %, т.е. таких, в катионной подрешетке которых количество атомов стронция превышает количество атомов висмута. Показано, что в этой области фазовой диаграммы присутствуют устойчивые фазы ($\text{Sr}_{10}\text{Bi}_6\text{O}_{24}$, $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_9$), не отмеченные на фазовой диаграмме. Это делает актуальным и перспективным более подробное исследование правой части фазовой диаграммы висмутата стронция.

Исследованы фотокаталитические свойства гетерогенных композиций, состоящих из висмутата и карбоната стронция ($\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_9/\text{SrCO}_3$). Установлено, что создание подобной гетероструктуры значительно повышает фотокаталитические свойства чистого висмутата стронция. При этом показано, что наибольшей фотокаталитической активностью обладают гетерогенные композиции, содержащие 35–40 % карбоната стронция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arai T., Konishi Y., Iwasaki Y. et al. High-Throughput Screening Using Porous Photoelectrode for the Development of Visible-Light-Responsive Semiconductors // *J. Comb. Chem.* 2007. Vol. 9. P. 574–581.
2. Hu C. et al. Efficient Destruction of Pathogenic Bacteria with NiO/SrBi₂O₄ under Visible Light Irradiation // *Environ. Sci. Technol.* 2006. Vol. 40. P. 5508–5513.

3. Hu X., Hu C., Qu J. Photocatalytic decomposition of acetaldehyde and Escherichia coli using NiO/SrBi₂O₄ under visible light irradiation // *Appl. Catal., B*. 2006. Vol. 69. P. 17–23.
4. Luo W., Tang J., Zou Z., Ye J. Preparation and photophysical properties of some oxides in Ca–Bi–O system // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 455. P. 346–352.
5. Obukuro Y., Matsushima S., Obata K. et al. Effects of La doping on structural, optical, electronic properties of Sr₂Bi₂O₅ photocatalyst // *J. Alloys Compd.* 2015. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.10.199
6. Roth R.S., Rawn C.J., Burton B.P., Beech F. Phase Equilibria and Crystal Chemistry in Portions of the System SrO·CaO–Bi₂O₃–CuO. Pt 2. The System SrO–Bi₂O₃–CuO // *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* 1990. Vol. 95, N 3. P. 291–335.
7. Shan Z., Xia Y., Yang Y. et al. Preparation and photocatalytic activity of novel efficient photocatalyst Sr₂Bi₂O₅ // *Mater. Lett.* 2009. Vol. 63. P. 75–77.
8. Shtarev D.S., Makarevich K.S., Shtareva A.V., Blokh A.I., Syuy A.V. Application of pyrolytic method of synthesis for preparation of calcium bismuthate based photocatalyst // *Proc. SPIE*. 2016. Vol. 10176. Article ID 101761L.
9. Shtarev D.S., Shtareva A.V. Dependence of optical properties of calcium bismuthates on synthesis conditions // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. Vol. 735. Article ID 012068.
10. Shtarev D.S., Shtareva A.V. et al. Dependency of the optical properties of heterogeneous calcium bismuthate – bismuth oxide particles on the order of layers alternation // *Opt. Quantum Electron.* 2016. Vol. 48, iss. 7. Article ID 365.
11. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Blokh A.I., Syuy A.V. Effect of preparation conditions of calcium bismuthate based photocatalyst on its catalytic properties // *Proc. SPIE*. 2016. Vol. 10176. Article ID 101761K.
12. Shtarev D.S., Shtareva A.V. et al. Synthesis and photocatalytic properties of alkaline earth metals bismuthates – bismuth oxide compositions // *Opt.: Int. J. Light and Electron Optics*. 2016. Vol. 127. P. 1414–1420.
13. Tang J., Zou Z., Ye J. Efficient Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants over CaBi₂O₄ under Visible-Light Irradiation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. Vol. 43. P. 4463–4466.
14. Wang Y., He Y., Li T. et al. Novel CaBi₆O₁₀ photocatalyst for methylene blue degradation under visible light irradiation // *Catal. Commun.* 2012. Vol. 18. P. 161–164.
15. Wang Y., He Y., Li T. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue on CaBi₆O₁₀/Bi₂O₃ composite under visible light // *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 189–190. P. 473–481.
16. Yingchun Y., Xinzhi W., Jing Q. Preparation and photocatalytic degradation of malachite green by photocatalyst SrBi₄O₇ under visible light irradiation // *Appl. Mech. Mater.* 2014. Vol. 522–524. P. 411–415.
17. Zhou W., Yu X. Use of Sr₂Bi₂O₅ as photocatalyst for the degradation of acid red G // *Desalin. Water Treat.* 2011. Vol. 30, N 1–3. P. 295–299.

УДК 576.8 + 595.121.5 + 595.133

В.П. НИКИШИН

Электронная микроскопия в исследованиях магаданских паразитологов: становление, основные успехи и новые задачи

Кратко рассмотрены основные этапы развития, цели и задачи электронно-микроскопических исследований паразитологов Института биологических проблем Севера ДВО РАН, а также наиболее важные результаты. Ключевые слова: электронная микроскопия, цестоды, скребни.

Electron microscopy in the studies of Magadan parasitologists: formation, main achievements and new tasks.
V.P. NIKISHIN (Institute of Biological Problems of the North, FEB RAS, Magadan).

The main stages of development, goals and tasks of electron microscopic studies by parasitologists of the Institute of Biological Problems of the North, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, as well as the most important results are briefly reviewed.

Key words: electron microscopy, cestodes, thorn-headed worms.

Становление и совершенствование электронной микроскопии являет собой яркий пример стремительного развития перспективного метода исследований, на основе которого в считанные десятилетия разработано несколько новых методик. Наиболее актуальные из них – трансмиссионная (просвечивающая) и растровая (сканирующая) электронная микроскопия.

Формирование Института биологических проблем Севера пришлось на начальный период «эры электронной микроскопии». Неудивительно поэтому, что директор-организатор ИБПС, инициатор и руководитель паразитологических исследований чл.-корр. АН СССР Витаутас Леонович Контримавичус не мог не заинтересоваться этим методом, тем более что именно трансмиссионная электронная микроскопия уже в самом начале ее применения совершила настоящую революцию в наших представлениях о морфологии паразитических червей (гельминтов). Дело в том, что эти животные, обитая в агрессивной среде организма хозяина, вынуждены защищаться от его негативного ответа, и защитные механизмы, естественно, в первую очередь приурочиваются к их покровам и оболочкам. Кроме того, интерес к гельминтам усиливался в связи с отсутствием у них многих систем органов, имеющих у свободноживущих организмов, и функции этих органов обычно принимают на себя другие органы и ткани, зачастую также покровные.

Своеобразие строения покровов червей было замечено учеными давно, но только электронная микроскопия позволила открыть и изучить уникальные особенности их

НИКИШИН Владимир Павлович – доктор биологических наук, главный научный сотрудник (Институт биологических проблем Севера ДВО РАН, Магадан). E-mail: nikishin@ibpn.ru

Исследования поддержаны РФФИ (проект № 15-04-01418) и Президиумом ДВО РАН (проект № 15-I-6-015 о).

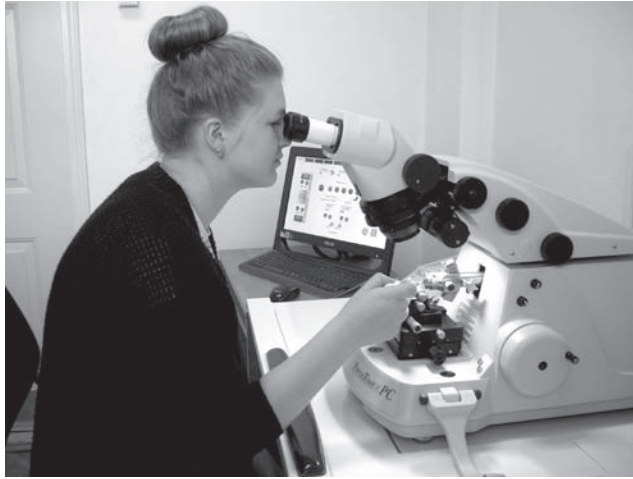
организации. Создаваемое в ИБПС направление как раз и было нацелено на изучение этих особенностей. Другой задачей, поставленной Контримавичусом, был поиск тонких морфологических отличий, которые позволили бы разделять виды-двойники. Однако на примере исследованных в Институте гельминтов эта задача оказалась невыполнимой, что, вероятно, объясняется большей консервативностью строения клеток по сравнению с макроорганизацией органов, чьи характеристики более или менее легко определяются с помощью световой микроскопии и потому используются в качестве диагностических признаков. Впрочем, трудности в поиске ультратонких различий между видами могут объясняться малым количеством исследованных видов и тем, что школы использовали разные методики подготовки препаратов.

Таким образом, первой задачей электронно-микроскопической паразитологии в ИБПС стало изучение тонкого строения покровов и защитных оболочек (цист, эмбриональных оболочек яиц и др.) гельминтов. В качестве первых объектов исследований использовались ленточные черви (цестоды). «Сужение» спектра объектов до одного класса, точнее даже не класса, а отряда *Cyclorhynchida*, объясняется, во-первых, наличием в институте высококлассных цестодологов – специалистов именно по этому отряду, которые могли оперативно определять найденных цестод, сохраняя их в живом состоянии, что имеет важнейшее значение для ультратонких исследований. А во-вторых, поскольку одним из направлений лаборатории было экспериментальное изучение жизненных циклов циклофиллид, появлялась возможность сбора уникального материала для изучения гистогенеза покровов цестод. Первичный материал для этих исследований собирали на хорошо оборудованном стационаре «Усть-Чаун» (западная Чукотка), созданном по инициативе В.Л. Контримавичуса в начале 1970-х. Немаловажно и то, что эта группа цестод была обойдена вниманием «электронщиков», хотя является одной из самых многочисленных по количеству видов и включает паразитов человека и хозяйственно важных животных.

Собственно гельминтологические исследования с использованием электронного микроскопа начались в ИБПС в 1974 г. под руководством к.м.н. Г.П. Краснощекова. К этому времени институт располагал отечественным трансмиссионным прибором УЭМБ-100К и ультрамикротомом УМТП-2, настольным сканирующим микроскопом фирмы Hitachi, чуть позднее – чешским ультрамикротомом Tesla. В конце 1970-х институт получил еще два микроскопа фирмы Tesla: настольную модель BS-480 и оказавшийся наиболее



У нового микроскопа перед первым сеансом. Сотрудники лаборатории экологии гельминтов м.н.с. Ксения Кусенко (сидит) и к.б.н. Екатерина Скоробрехова



Студентка 4-го курса Северо-Восточного государственного университета Татьяна Степанова на новом ультрамикротоме готовит срезы для изучения их с помощью электронного микроскопа в рамках подготовки дипломной работы «Гистология и ультраструктура ювенильного скребня *Corynosoma strumosum* из паратенического хозяина»

востребованным и «продуктивным» BS-500, а к 1984 г. – отечественный ЭМБ-100БР. Кроме того, в те же годы были получены более совершенные ультрамикротомы ЛКВ-III и ЛКВ-V (Швеция).

Напомним, что объектами первых тонкоструктурных исследований были цестоды-циклофиллидеи. Для них характерен относительно простой диксенный жизненный цикл, но с поразительно широким разнообразием, иногда даже в рамках одного рода, «личиночных» форм (точнее, метацестод), развивающихся в промежуточных хозяевах. Такое разнообразие не могло не оказаться в центре внимания первых работ, результатом которых стало представление о тонкой организации цистицеркоидов ряда модификаций (подотряд *Hymenolepidata*), развивающихся в беспозвоночных, и цистицерков (подотряд *Taeniata*), развивающихся в млекопитающих. И те и другие состоят из сколекса с шейкой, из которых в дальнейшем развивается взрослая цестода, и цисты с хвостовым придатком (личиночного органа по Г.П. Краснощекову), отбрасываемых при попадании в окончательного хозяина. Именно макроскопическими особенностями организации личиночного органа определяется та или иная модификация метацестоды, но клеточное и субклеточное строение всех отделов можно было изучить только с применением электронного микроскопа. В частности, было установлено, что эпителий каждого отдела цистицеркоида при общей схеме синцитиальной организации имеет свои уникальные особенности строения, связанные со специфическими функциями. Различия проявляются также между разными модификациями цистицеркоидов, а иногда и между видами (попытки решения второй задачи, о которой говорилось выше). Отметим, что столь планомерное изучение метацестод циклофиллид до сих пор не имеет аналогов в мире по количеству охваченных видов и форм. Итогом этой работы стала докторская диссертация Г.П. Краснощекова [2], в которой он разработал теорию самостоятельной эволюции личиночного органа, объясняющую возникновение всего многообразия метацестод циклофиллид. Эти исследования продолжаются до сих пор, охватывая новые модификации метацестод и новые виды.

Однако первые электронно-микроскопические исследования не ограничивались метацестодами. Естественный интерес вызывало тонкое строение тканей гименолепидат, контактирующих со стенкой кишечника окончательного хозяина. Оказалось, что каждый эпителий их сколексов характеризуется признаками, обусловленными особенностями экологии гельминтов и, как следствие, развитостью их органов фиксации (присосок

и хоботка, вооруженного крючьями), а также организацией железистого аппарата. Определенные различия, выявленные в строении эмбриональных оболочек этих гельминтов и самих эмбрионов (онкосфер), вероятно, также обусловлены особенностями экологии червей, точнее физиологией их промежуточных хозяев (как правило, это один или малое количество видов беспозвоночных), в которых из проглоченных ими яиц цестод развиваются цистицеркоиды.

В 1975 г. с приходом в лабораторию к.б.н. Д.Т. Плужникова, специалиста по нейроморфологии рыб, активизировались исследования нервной системы цестод. Актуальны были, во-первых, тонкая организация нейронов, количество модификаций которых варьирует у разных видов, и, во-вторых, структура рецепторов, имеющих на поверхности гельминта. Последний аспект особенно интересен в плане изучения взаимоотношений паразита и хозяина, поскольку в пуле нервных окончаний было обнаружено 14 (!) их модификаций [3].

Было бы преувеличением считать эти исследования полностью пионерными. Исследования цестод на разных фазах их жизненного цикла проводились (и проводятся) в ряде лабораторий мира, однако планомерное изучение тонкой организации той или иной их группы на всех стадиях развития осуществлялось только в двух академических институтах – ИБВВ (низшие цестоды) и ИБПС (высшие). Эти работы продолжаются и сейчас, однако их задачи расширились, а в круг объектов исследований добавлены акантоцефалы (скребни). Изучение этого типа, едва ли не самого загадочного среди гельминтов, оказалось щедрым на удивительные находки. Удивляло все – и уникальность ультраструктуры симпластического (в отличие от синцитиального у плоских паразитических червей) кожного эпителия, и тонкое строение эмбриональных личинок, у которых впервые для типа были описаны «железа проникновения» и явление диминуции хроматина [13], ранее известное среди гельминтов только у нематод, и морфофункциональные особенности клеток кожной мускулатуры, выполняющих одновременно с сократительной и опорную функцию, обычно свойственную соединительной ткани, и полное отсутствие соединительной ткани (в привычном для нас понимании), и уникальный механизм секреции



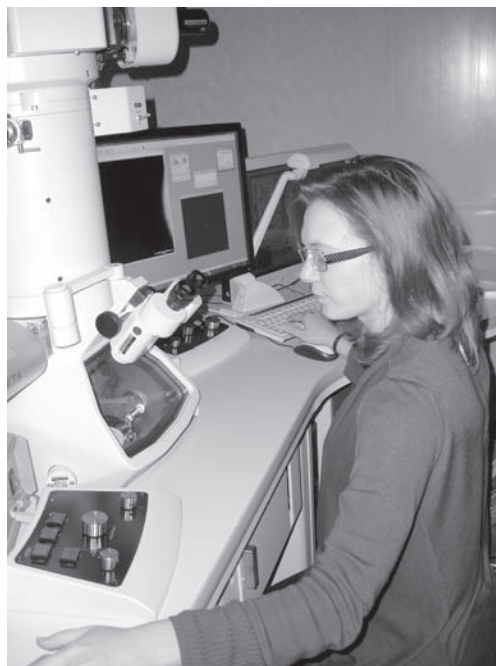
После завершения установки нового оборудования. Слева направо: к.б.н. Екатерина Скоробрехова, д.б.н. Владимир Никишин, м.н.с. Ксения Кусенко, инженер-наладчик ультрамикротомы Гаррет Морган (Великобритания)

материала цисты в процессе развития цистаканта в промежуточном хозяине [12], и еще очень и очень многое... Электронная микроскопия, как впоследствии молекулярная биология, подтвердила гипотезу о сходстве скребней и коловраток, высказанную ранее на основании светомикроскопических данных.

Расширение круга объектов исследования и сравнительный анализ полученных результатов неизбежно привели к постановке двух новых задач исследований. Первая, сугубо паразитологическая, – изучение морфологии взаимоотношений гельминтов с хозяевами разных категорий. Дело в том, что большинство паразитических червей обладают сложными жизненными циклами со сменой хозяев, которые физиологически обычно существенно различаются между собой (например, беспозвоночный промежуточный хозяин и позвоночный окончательный) и к которым паразит должен быть адаптирован, т.е. уметь защищаться от негативного ответа обоих. Эта сложнейшая многоплановая проблема решается на разных уровнях и разными методами, и электронная микроскопия занимает здесь одно из первых мест. Вторая задача, более общая, – изучение тканевой организации паразитических червей и в целом низших многоклеточных животных. Удивительно, но о строении высокоорганизованных животных мы знаем больше, чем об организации низших многоклеточных. Показательным примером важности проблемы является отсутствие приемлемого определения тканей у низших животных [1]. Обе эти задачи логично вытекают из первоначальной, озвученной выше, и остаются актуальными по сей день.

Достигнув своей кульминации к концу 1980-х, интенсивность инструментальных тонких исследований в ИБПС столь же быстро стала сходить «на нет» ввиду невозможности поддержания или замены оборудования из-за отсутствия должного финансирования. Тем не менее, продолжались обработка и осмысление полученных результатов. Кроме того, по мере совершенствования системы поддержки науки с помощью грантов практиковались командировки специалистов в центры коллективного пользования оборудованием в ИБМ ДВО РАН и ИБВВ РАН. Среди важнейших результатов этого периода – второго этапа развития электронной микроскопии в ИБПС – следует отметить детальное исследование морфофункциональной организации сколекса у большой группы видов цестод семейств *Dilepididae* и *Hymenolepididae* [9], а также структуры и гистогенеза защитных оболочек у цистицеркоидов ряда видов этих же семейств, экспериментальное доказательство защитной роли экзоцисты цистицеркоидов в отражении «гемоцитной атаки» организма промежуточного хозяина [7], обобщение сведений о морфологии скребней на разных фазах их жизненного цикла [6] и др.

Отдельно остановимся на результатах исследования взаимоотношений скребня *Corynosoma strumosum* с паразитическими хозяевами в природе и эксперименте [11]. Это исследование, не имеющее аналогов в мировой науке, показало, что характер инкапсуляции коринозомы в паразитических хозяевах зависит от их видовой принадлежности и образующая капсула может быть либо лейкоцитарной (воспалительной), либо фибробластической, либо промежуточной. Но главным сюрпризом стало



Магистрант Северо-Восточного государственного университета старший лаборант Татьяна Давыденко изучает ультраструктуру скребня *Acanthocephalus tenuirostris*

открытие на поверхности этих скребней мощного слоя гликокаликса, сходного с формируемым у цистакантов в промежуточном хозяине. Такой гликокаликс обнаружен у коринозом из большинства исследованных паратенических хозяев. Интрига заключается в том, что промежуточными хозяевами коринозом являются рачки-гаммарусы, а паратеническими – морские рыбы. В то же время у коринозом из камбаловых рыб (естественных хозяев) и из экспериментально инвазированных аквариумных рыб, земноводных и пресмыкающихся (не естественных хозяев), а также у скребня *Sphaerostris picae* из естественного паратенического хозяина (ящерицы) такой гликокаликс не обнаружен. Эти результаты предполагают наличие у скребней как минимум двух стратегий защиты от негативного ответа паратенического хозяина и, соответственно, двух форм взаимоотношений этих животных [5].

В 2014 г. начался третий этап развития электронно-микроскопических исследований паразитологов ИБПС. По инициативе предыдущего директора, чл.-корр. РАН И.А. Черешнева, и при принципиальной поддержке и финансовом обеспечении со стороны президиума ДВО РАН институт получил (между прочим, первым в России!) современный комплекс электронно-микроскопического оборудования, включающий микроскоп JEM 1400 PLUS (JEOL, Япония) и ультрамикротом РТ-РС (Boeckeler Instruments, Inc., США). Не менее (а может быть, и более) важным условием развития научных исследований стали молодые, но уже хорошо владеющие методикой электронной микроскопии сотрудники, пришедшие в лабораторию экологии гельминтов в последние годы. Теперь для продуктивного научного творчества было все: и современное оборудование, и хорошо отработанная применительно к паразитическим червям методика, и весомый багаж результатов предыдущих исследований, и четко сформулированные и актуальные задачи, и молодые амбициозные (в лучшем смысле этого слова) сотрудники. И результаты не заставили себя ждать. Одним из первых исследований, выполненных с использованием новой техники, стало изучение ультраструктуры лигамента скребней. Вообще термин «лигамент» широко используется в биологии и медицине в разных смыслах, но у скребней им обозначается «мешок», в котором располагаются внутренние органы. Издавна считается, что он представляет собой атавизм и ранее у свободноживущих предков современных скребней был кишечником. Однако электронная микроскопия показала, что стенка лигамента образована своеобразной мышечной тканью (вероятно, симпластом), в которой сократительные элементы занимают лишь меньшую часть цитоплазмы, и какие-либо признаки иной ткани, в частности эпителия, отсутствуют [4]. Другой работой стало исследование с помощью электронной микроскопии взаимоотношений скребня *C. strumosum* с бельдюгой и палтусом, позволившее предположить, что при сходстве ответной воспалительной реакции этих рыб на инвазию паразит лучше адаптирован к бельдуге, чем к палтусу [10].

В короткой статье невозможно отразить все результаты и планы, все мечты и надежды, связанные с электронной микроскопией – удивительным, неповторимо красивым, трудным и одновременно благодарным методом научных исследований, без которого невозможно представить современную биологию. Закончить статью хочется словами, написанными полтора десятка лет назад [8]: «На моем рабочем столе стоит “сердце” одного из первых магаданских электронных микроскопов УЭМВ-100К – катодный узел... Так хочется надеяться, что когда-нибудь подобное ему “сердце”, пусть другой машины, станет теплым, и рожденный им тонкий электронный лучик перед восхищенными глазами ученого нарисует на флюоресцирующем экране новую картину непознанной жизни». Мечты сбываются!

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов И.И., Дунаев П.В., Бажанов А.Н. Филогенетические основы тканевой организации животных. Новосибирск: Наука, 1986. 238 с.
2. Краснощеков Г.П. Лярвогенез и морфологическая изменчивость тегумент личинок высших цестод: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. М., 1982. 43 с.

3. Краснощекоев Г.П., Плужников Л.Т., Поспехов В.В. Морфофункциональные особенности нервной системы циклофиллидей // Изв. ТИНРО. 1994. Т. 117. С. 7–25.
4. Кусенко К.В., Никишин В.П. Тканевая организация лигамента скребня *Neoechinorhynchus beringianus* Mikhailova et Atrashkevich, 2008 (Acanthocephala, Eoacanthocephala) // Биология внутренних вод. 2017. № 2. С. 25–295.
5. Никишин В.П., Скоробрехова Е.М. Стратегии взаимоотношений скребней с паратеническими хозяевами // Современные проблемы теоретической и морской паразитологии: сб. науч. ст. / под ред. К.В. Галактионова, А.В. Гаевской. Севастополь, 2016. С. 102–105.
6. Никишин В.П. Цитоморфология скребней. М.: ГЕОС, 2004. 234 с.
7. Никишин В.П., Лебедев Д.В. Экспериментальное доказательство защитной роли экзосцисты у метастестод *Microsomacanthus lari* // Биология моря. 2011. Т. 37, № 1. С. 71–74.
8. Никишин В.П. Электронная микроскопия в исследованиях магаданских биологов // Колымские вести. 2002. № 16. С. 57–58.
9. Поспехова Н.А. Морфо-функциональные особенности сколекса циклофиллидей: автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2001. 23 с.
10. Скоробрехова Е.М., Никишин В.П. Морфологические особенности скребня *Corynosoma strumosum* (Polymorphidae) в паратенических хозяевах бельдюге *Zoarces elongatus* (Kner, 1868) (Zoarcidae) и палтусе *Hippoglossus stenolepis* (Schmidt, 1904) (Pleuronectidae) // Биология моря. 2017. № 1. С. 39–46.
11. Скоробрехова Е.М. Морфология взаимоотношений скребня *Corynosoma strumosum* (Acanthocephales: Polymorphidae) и паратенических хозяев в природе и эксперименте: автореф. дис. ... канд. биол. наук. СПб., 2014. 22 с.
12. Nikishin V.P. Formation of the capsule around *Filicollis anatis* (Acanthocephala) in its intermediate host // J. Parasitol. 1992. Vol. 78, N 1. P. 127–137.
13. Nikishin V.P. Ultrastructure of the eggs of *Polymorphus magnus* (Acanthocephala, Polymorphidae) // Parasite. 2004. Vol. 11, N 1. P. 33–42.