

ОТКЛИК ПЛАНКТОННЫХ СООБЩЕСТВ НА РЕМЕДИАЦИЮ ВОДОЕМА, ЗАГРЯЗНЕННОГО ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ: ПОЛЕВОЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Смоляков Б. С., Ермолаева Н. И., Романов Р. Е., Сагидуллин А. К.

RESPONSE OF PLANKTON COMMUNITIES TO THE REMEDIATION OF RESERVOIRS CONTAMINATED WITH HEAVY METALS: A FIELD EXPERIMENT

Smolyakov B. S., Yermolaeva N. I., Romanov R. E., Sagidullin A. K.

Аннотация

Введение. Одной из актуальных проблем окружающей среды является загрязнение природных водоемов токсичными металлами. Источниками токсичных металлов могут быть отвалы горных пород и отработанных руд, сточные воды из шахт и карьеров, отходы агломерационных производств, аварийные ситуации на водосборной территории. Очистка природных водоемов методами, применяемыми для очистки сточных вод, технически невозможна. Необходима разработка новых методов, не только технически и экономически эффективных, но и способствующих восстановлению естественной структуры водных экосистем. **Методы.** В натурном эксперименте на природном водоеме моделировалась ситуация его загрязнения стоками вод реального техногенного водоема, содержащего одновременно Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn. Полевой эксперимент выполняли методами мезомоделирования с использованием мини-космов объемом 250 л. **Результаты.** Введение погружного устройства с гибридным сорбентом на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот имело результатом быстрое и эффективное снижение остаточных концентраций токсичных металлов в воде. Это способствовало быстрому восстановлению воспроизводства организмов фитопланктона и сохранению видового разнообразия сообщества всех групп зоопланктона. **Заключение.** Полученные результаты позволяют рекомендовать погружное устройство с гибридным сорбентом для ремедиации природных водоемов, загрязненных токсичными металлами.

Ключевые слова: фитопланктон, зоопланктон, тяжелые металлы, сорбент, мини-космы.

Abstract

Introduction. Contamination of natural water bodies with toxic metals is a pressing environmental problem. Rock waste and spent ore dumps, wastewater from mines and quarries, wastes of agglomeration plants, emergencies in catchment areas are the major sources of toxic metals. It is technically impossible to clear natural water bodies using wastewater treatment methods. Therefore, it is necessary to develop new technically and economically efficient methods contributing to the restoration of the natural structure of aquatic ecosystems. **Methods.** In a full-scale experiment involving a natural water body, the authors modeled its contamination with wastewater from a real anthropogenic water body, containing Cd, Co, Cu, Ni, Pb, and Zn at the same time. The field experiment was carried out by meso-modeling with the use of minikosms of 250 l. **Results.** Due to the introduction of a submersible device with a hybrid sorbent based on mesoporous carbon and humic acids, it was possible to ensure the rapid and effective reduction of the residual concentrations of toxic metals in water. This contributed to the rapid restoration of the reproduction of phytoplankton organisms and the preservation of the species diversity in the community of all zooplankton groups. **Conclusion.** The obtained results make it possible to recommend a submersible device with a hybrid sorbent for the remediation of natural water bodies contaminated with toxic metals.

Keywords: phytoplankton, zooplankton, heavy metals, sorbent, minikosms.

Введение

Изменение геохимического круговорота металлов в результате хозяйственной деятельности человека представляет собой серьезную экологическую опасность. Отвалы горных пород и отработанных руд, сточные воды из шахт и карьеров, отходы агломерационных производств, аварийные ситуации на водосборной территории —

источники поступления в окружающую среду ряда металлов, которые являются потенциально токсичными. Водные объекты — естественные коллекторы всех видов загрязнений, что влечет за собой не только ухудшение качества воды, но и изменение естественных циклов элементов. Загрязнение природных водоемов токсичными металлами (ТМ) — одна из актуальных проблем

окружающей среды [8, 9, 16, 19, 20]. Токсичность тяжелых металлов для большинства гидробионтов проявляется уже в малых концентрациях [10]. Даже жизненно необходимые (эссенциальные) микроэлементы, которые постоянно присутствуют в организме (железо Fe, цинк Zn, медь Cu, марганец Mn, молибден Mo, кобальт Co, хром Cr, селен Se, йод I) могут проявлять токсичное действие при накоплении избыточных концентраций [16, 21]. Тяжелые металлы нарушают ход физиологических и метаболических процессов, фатально изменяют биохимические реакции водных организмов [14, 17].

Одним из масштабных источников поступления ТМ в окружающую среду являются техногенные водоемы, формирующиеся в зоне отвалов горнорудного производства. При отработке месторождений те руды, в которых процентное содержание добываемых элементов ниже, чем необходимо по технологии, складываются в так называемых хвостохранилищах. В процессах взаимодействия измельченных сульфидсодержащих отходов переработки руд с природными водами (атмосферными осадками, поверхностными и подземными потоками) образуются высокоминерализованные техногенные дренажные растворы с концентрациями химических элементов, превышающими фоновые и предельно допустимые значения на несколько порядков [18, 22, 23]. Такие дренажные воды могут поступать в пруды-отстойники, в природные озера и в водотоки, которые принято классифицировать как «техногенные водоемы» [12, 23]. В зависимости от состава отвалов техногенные водоемы могут содержать различные ТМ в разном соотношении, т. е. в том числе представлять полиметалльные растворы. Объем и химический состав таких водоемов варьируют в зависимости от периодичности и количества выпадающих осадков, рельефа наземной поверхности, а некоторые из них образуются лишь периодически. Миграция ТМ с поверхностными или грунтовыми водами из техногенных водоемов в природные водоемы приводит к их загрязнению. Другим источником поступления ТМ в водоемы могут быть различные аварийные ситуации на водосборной территории.

Поскольку негативные последствия загрязнения природных водоемов ТМ проявляются в

ухудшении качества пресных вод и нарушении состояния гидрэкосистем, возникает задача ремедиации загрязненных водоемов. По сравнению с очисткой производственных сточных вод эта задача осложняется большим объемом воды, низкими концентрациями ТМ, а также трудностями технологического обустройства процессов их извлечения. В частности, в условиях природного водоема невозможно использовать традиционные методы обработки сточных вод, основанные на применении физико-химических методов и процедур фильтрации твердых сорбентов. Таким образом, необходима разработка эффективных методов ремедиации природных водоемов, загрязненных ТМ. Кроме того, ремедиация предполагает не только эффективное извлечение ТМ из обрабатываемой воды, но также сохранение условий жизнедеятельности водных организмов.

Одним из таких методов может быть фиторемедиация, основанная на использовании водных растений, способных аккумулировать ТМ из воды [15, 24]. Однако сезонный характер вегетационного периода и возможность угнетения роста растений под воздействием ТМ ограничивают эффективность применения фиторемедиации, особенно для техногенных водоемов с относительно высоким содержанием металлов. В работах [27, 28] показана возможность использования модифицированных мертвых растений и синтетических адсорбентов для эффективного извлечения ТМ из воды загрязненного водоема, что устраняет основные ограничения «классического» варианта фиторемедиации. Применение синтетических сорбентов для обработки больших объемов вод требует устранения процедур фильтрования, обычно применяемых при очистке сточных вод. Эта задача может быть решена при использовании погружных устройств на основе сорбентов, закрепленных на пористом материале [25]. Такое устройство можно легко удалить из водоема вместе с сорбированными ТМ и регенерировать для повторного использования, что невозможно реализовать с живыми растениями в методах фиторемедиации. Кроме того, в процессах регенерации сорбента металлы извлекаются в виде раствора, что позволяет их повторно использовать вместо захоронения твердых отходов. Такие растворы представляют собой «жидкие руды» — поликомпонентное сырье,

в котором минералы находятся в технологически оптимальной форме [2].

Таким образом, погружной вариант использования синтетического сорбента, закрепленного на пористой матрице, перспективен для извлечения ТМ из загрязненного водоема без применения процедур фильтрации. С учетом этого важно оценить воздействие сорбента на жизнедеятельность водных организмов.

Цель данной работы заключается в изучении воздействия погружного устройства с закрепленным сорбентом на естественное сообщество планктонных организмов в процессах ремедиации загрязненного водоема. В работе моделировалась ситуация загрязнения природного водоема водами реального техногенного водоема, содержащего одновременно Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn. Полевой эксперимент выполняли методами мезомоделирования с использованием мини-космов, устанавливаемых на природном водоеме [27].

Методы и материалы

Полевой эксперимент выполняли на полигоне в средней части Новосибирского водохранилища с 20 августа по 4 сентября 2019 г.

В прибрежной зоне устанавливали 3 одинаковых мини-косма из полиэтиленовой пленки в виде мешков с открытой поверхностью объемом 250 л, которые заполняли природной водой. Один мини-косм (без добавки ТМ и сорбента) служил фоновым, во второй (сорбент) вводили заданную добавку исходного раствора ТМ и сорбент, в третий (контроль) — такую же добавку ТМ без сорбента. До начала эксперимента воду во всех мини-космах подкисляли до pH 6,0 во избежание гидролиза металлов; это значение pH поддерживали на протяжении всего эксперимента добавками HCl. В качестве добавки ТМ использовали пробу реального техногенного водоема, отобранную из пруда-отстойника вблизи отвалов Беловского обогащательного комбината (г. Белово, Кемеровская обл., Россия) [12, 23]. Пруд-отстойник собирает дренажные воды, вытекающие из-под отвалов Беловского цинкового завода. Отвальным продуктом пирометаллургической переработки цинкового концентрата является сыпучий клинкер. К настоящему моменту в отвалах накоплено более 600 тыс. тонн материала. Дренажный поток, вытекающий из-под отва-

ла, слабокислый (pH 3,0–5,0), с высокой суммарной концентрацией металлов: Zn 6600 мг/л, Cu 1800 мг/л, Pb 110 мг/л, Ni 84,5 мг/л, Co 52 мг/л и Cd 25 мг/л. Для увеличения концентрации Cd, Co, Cu, Ni и Pb в пробу дополнительно вводили растворы нитратов этих металлов, и после введения 1 л полученного раствора в мини-космы 2 и 3 (объем воды 250 л) стартовые концентрации ТМ в этих мини-космах составляли Zn 19,4 мг/л, Co 13,2 мг/л, Cd 10,0 мг/л, Ni 8,5 мг/л, Cu 4,6 мг/л и Pb 2,4 мг/л.

В качестве сорбента использовали гибридный сорбент, закрепленный на матрице из пористого полимерного материала согласно [25]. Гибридный сорбент получали механохимическим методом из смеси (1:1) мезопористого углерода марки Техносорб (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН) и гуминовых кислот, выделенных из бурого угля (Итатское месторождение, Россия), дополнительно окисленных реактивом Фентон. Затем тонкодисперсные ($\leq 0,1$ мкм) частицы сорбента закрепляли на пористом материале Синтепон (Новосибирский синтепон, Россия) с использованием связующего (0,5% суспензия политетрафторэтилена Ф-4Д (УРАЛХИМ, Россия). Для получения погружного устройства матрица (площадь 1,5 м²), содержащая 220 г сорбента), монтировалась на полимерной сетке (размер ячейки 10×10 см) в виде спирали. Это устройство погружали в мини-косм 2. При объеме воды 250 л концентрация введенного сорбента составляла 0,9 г л⁻¹. В ходе эксперимента (через 4 суток) устройство извлекали для регенерации сорбента (5 л 0,1 М HCl), после чего промывали водой и вновь устанавливали в мини-косм 2. Повторно регенерацию сорбента выполняли через 12 суток, после чего до завершения эксперимента (17 сут) оценивали остаточные эффекты влияния загрязнения на сообщества фито- и зоопланктона в отсутствие сорбента в мини-косме 2. Для определения количества ТМ, извлеченного сорбентом, измеряли их концентрацию в растворах, полученных после регенерации.

Отбор проб воды на химические анализы проводили батометром Молчанова с глубины 0,5 м на участке постановки эксперимента. Химико-аналитические работы выполняли в аккредитованном отделе по контролю качества природных и сточных вод ФГУ «ВерхнеОбьрегионводхоз»

Минприроды РФ по стандартным методикам анализа пресных вод [13]. Химический состав воды представлен в табл. 1. Температура воды в период эксперимента варьировала от 22 до 17 °С.

До начала эксперимента и периодически в ходе его выполнения отбирали пробы воды из мини-космов 2 и 3 для контроля остаточной концентрации ТМ в воде методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) iCAP 6000 (InterTechCorporation, USA). Для анализа обилия и структуры сообщества фитопланктона отбирали пробы воды из мини-космов 1–3, 150 мл воды концентрировали прямой фильтрацией через мембранные фильтры «Владипор» марки МФАС-МА с диаметром пор 0,45 мкм, фильтр помещали в емкость объемом 15 мл с 4 %-ным раствором формалина. Обилие фитопланктона определяли счетно-объемным методом [1]. Параллельно учитывали клетки и индивиды (колонии, ценобии, нити, трихомы и т. п.) без учета числа составляющих их клеток. Отбор проб зоопланктона из мини-космов 1–3 производили фильтрованием 10 л воды через сеть Апштейна с диаметром ячеек 64 мкм. Фиксация и камеральная обработка зоопланктонных проб проводилась стандартными методами [1]. Расчет продукции проводился с учетом общепринятых методических рекомендаций [3] для каждой группы зоопланктона отдельно.

Результаты исследования и обсуждение

На рис. 1 показана динамика остаточной концентрации C_t металлов (в процентах от начальной C_0) в воде мини-космов 2 и 3. В контрольном мини-косме 3 она постепенно снижалась и через 12 суток составляла 75–90 % от начальной. Очевидно, некоторая часть ТМ аккумулировалась планктоном и удалялась из воды на дно с оседающими мертвыми организмами. Ранее авторами

экспериментальным путем на примере Новосибирского водохранилища было показано, что существует два пути выведения загрязняющих веществ из водных масс: сорбция на частицах минеральной взвеси с последующим осаждением и планктонный канал выведения (биоаккумуляция и фильтрация) [29]. Причем второй путь преобладающий. Так, при залповом загрязнении водоемов тяжелыми металлами в замкнутом объеме (озеро, пруд и т. п.) сорбция действует только первые двое суток, а потом самоочищение происходит исключительно за счет планктона [29].

В мини-косме 3 с введенным сорбентом остаточная концентрация ТМ резко уменьшилась уже через сутки, и она стабилизировалась к исходу 4-х суток, когда в воде осталось (процентах от исходной) Pb 3,7; Cu 3,9; Zn 22,8; Cd 22,9; Ni 34,1 и Co 39,4. Такая же динамика C_t/C_0 наблюдалась и во второй фазе эксперимента, после регенерации сорбента. По завершении эксперимента (через 12 суток) в воде мини-косма 2 с сорбентом осталось (в процентах от исходной) Pb 0,16; Cu 0,65; Cd 6,0; Zn 11,3; Ni 14,1 и Co 20,5. Очевидно, такое уменьшение концентрации ТМ в воде обусловлено достаточно быстрой сорбцией металлов из всего объема воды сорбентом, достигающей максимума через 3–4 суток и возобновляющейся после регенерации сорбента. Сорбция разных ТМ отличалась и изменялась в ряду: Pb > Cu ≥ Cd > Zn > Ni > Co.

Похожие результаты по динамике выведения Pb, Cu, Cd, Zn при использовании погружного устройства с гибридным сорбентом были получены в предыдущих работах авторов [26]. Разная эффективность сорбции ТМ была объяснена отличиями сорбционной способности катионов металлов (мг/г), меняющейся в ряду Cu(II) > Pb(II) >> Cd(II) > Zn(II). Можно пола-

Таблица 1

Химический состав воды Новосибирского водохранилища в месте установки мини-космов

pH	O ₂	БПК ₅	XПК	NH ₄	NO ₂	NO ₃	SO ₄	Cl	P	Ca	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Ni	Al	Co	Cd	Pb
	мг/дм ³	мгО ₂ /л	мгО/л	мг/дм ³	мг/дм ³	мг/дм ³	мг/дм ³	мг/дм ³	мг/дм ³	мг/дм ³	мг/дм ³	мг/дм ³	мг/дм ³	мг/дм ³	мкг/дм ³	мкг/дм ³	мг/дм ³	мкг/дм ³	мкг/дм ³	мкг/дм ³
7,85	6,23	2,27	11	0,17	0,004	0,063	7,1	4,7	0,006	22,4	8,3	0,24	4,7	0,012	≤ 5	≤ 5	0,012	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 2

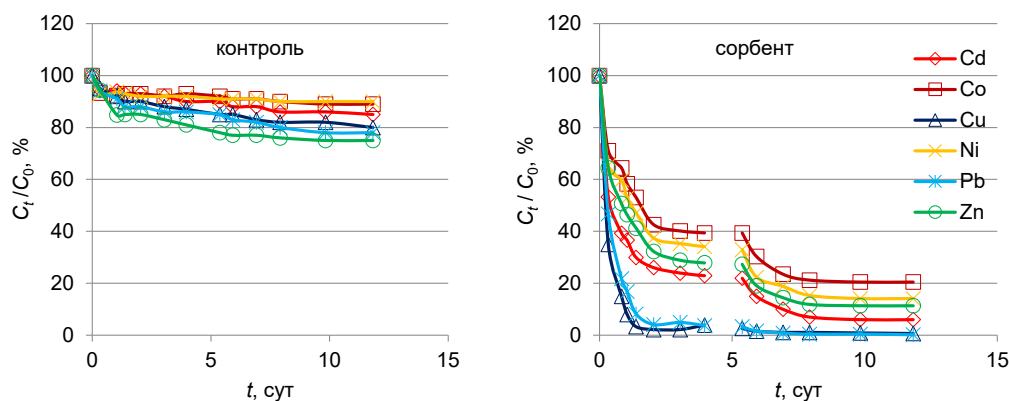


Рис. 1. Динамика остаточной концентрации ТМ в контрольном мини-косме и мини-косме с сорбентом

гать, что сорбция катионов Ni(II) и Co(II) на гибридном сорбенте реализуется по тому же механизму, но с меньшей эффективностью, чем сорбция Pb(II), Cu(II), Cd(II) и Zn(II). Извлечение металлов из сорбентов в процессах десорбции с использованием 0,1 М HCl составило от 70 % (Zn, Co, Ni) до 99 % (Cu, Pb). Таким образом, введение погружного устройства с гибридным сорбентом в воду, загрязненную одновременно несколькими металлами, имело результатом быстрое и эффективное их извлечение из объема воды, а восстановление сорбционной способности после регенерации сорбента демонстрирует возможность его многократного использования.

До введения металлов и сорбента в мини-космах исходное сообщество фитопланктона соответствовало по обилию и составу эвтрофным водам, с определяющей ролью крупноклеточной динофлагелляты *Unruhadinium kevei* (Grigorszky et F. Vasas) Gottschling и мелкоклеточных неколонизальных центрических диатомовых из родов *Stephanodiscus* и *Cyclotella*. Обилие фитопланктона варьировало в пределах 3,9–4,5 млн кл./дм³, 7–13 г/м³. Разница между исходным обилием фитопланктона в различных мини-космах заключалась в разном обилии крупноклеточных форм.

После начала эксперимента численность клеток фитопланктона варьировала в сравнительно узких пределах до 11 суток, когда наблюдали ее почти синхронное увеличение во всех мини-космах. В последующем отмечено возрастание численности фитопланктона, наиболее выраженное в фоновом мини-косме 1. Численность и биомасса фитопланктона в контрольном ми-

ни-косме 3 почти всегда были минимальными по сравнению с другими мини-космами (рис. 2, 3). По численности клеток в большинстве случаев доминировали мелкоклеточные неколонизальные центрические диатомовые, гораздо реже — крупноклеточные динофлагелляты. Биомасса фитопланктона была более изменчивой по сравнению с численностью клеток. Похожие колебания, но разные по амплитуде выявлены в фоновом мини-косме 1 и мини-косме с сорбентом 2. Причиной существенных изменений биомассы фитопланктона послужило изменение обилия крупноклеточного доминанта фитопланктона динофлагелляты *Unruhadinium kevei* (Grigorszky et F. Vasas) Gottschling, что отчасти может отражать особенности ее жизненного цикла, поскольку в мини-космах наблюдали разное обилие ее различных жизненных стадий (рис. 4, 5). Вероятно, можно предполагать значительное обилие клеток водорослей, развивающихся на стенках мини-косма. Их агрегаты обогащали фитопланктон, что было очевидно на этапе завершения эксперимента. Примечательно, что во всех вариантах воздействия происходило только изменение соотношения тех же компонентов сообщества, которые присутствовали в исходном варианте. То есть под воздействием тяжелых металлов и последующего снижения их концентрации не происходила смена одного сообщества другим, сопровождающаяся выпадением одних и появлением других видов. В конце эксперимента состав наиболее обильных групп во всех мини-космах был близок к исходному варианту сообщества.

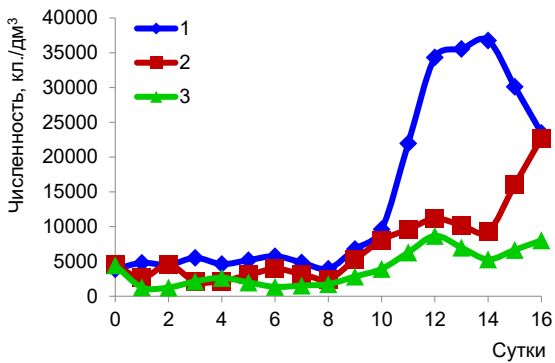


Рис. 2. Динамика численности клеток фитопланктона (N) в мини-космах (1–3)

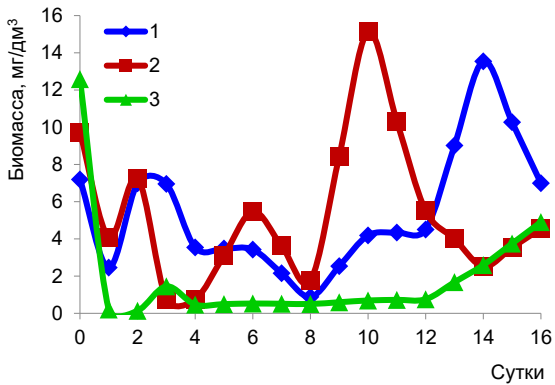


Рис. 3. Динамика биомассы фитопланктона (B) в мини-космах (1–3)

Численность и видовой состав зоопланктона до введения ТМ и сорбента соответствовали β-мезосапробному водоему. По классификации В. Н. Жукинского с соавторами [4] и О. П. Оксенок с соавторами [11], вода на данном участке относится к 3 классу (удовлетворительной чистоты), к 3«а» разряду — достаточно чистая. По ГОСТ 17.1.3.07–82 класс качества воды III «умеренно загрязненная». Численность зоопланктона составляла 30–40 тыс. экз./м³, биомасса — 230–260 мг/м³. По численности доминировали коловратки рр. *Polyarthra* и *Asplanchna* и науплиальные и младшие копепоидитные стадии циклопов. Отмечено 10 видов Rotifera, 7 видов Cladocera, 2 вида Copepoda.

После начала эксперимента отмечено снижение численности в мини-косме 3 до 1600 экз./м³, тогда как в мини-космах 1 и 2 произошло снижение только до 20 тыс. экз./м³, главным образом из-

за заключения воды в ограниченный объем, не позволяющий избегать пресса хищников за счет горизонтальных миграций. Численность снизилась за счет младших науплиальных стадий Copepoda. Видовое разнообразие в мини-косме 3 снизилось за сутки до 6 видов: 4 вида Rotifera, 2 вида Copepoda, Cladocera выпали из состава сообщества. В мини-косме 2 отмечено сокращение видового состава только для ветвистоусых до 2 видов *Bosmina longirostris* (O. F. Müller) и *Scapholeberis mucronata* (O. F. Müller), которые способны выживать в экстремальных условиях [7].

С 5-го дня эксперимента в фоновом мини-косме на фоне сохранения исходного видового разнообразия зоопланктона начинают активно развиваться крупные хищные ветвистоусые *Leptodora kindtii* (Focke) и *Polyphemus pediculus* (Linnaeus) практически синхронно с ростом чис-

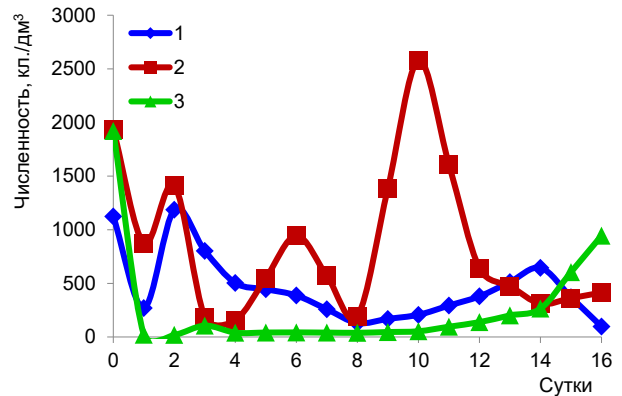


Рис. 4. Динамика численности (N) динофлагеллят в мини-космах (1–3)

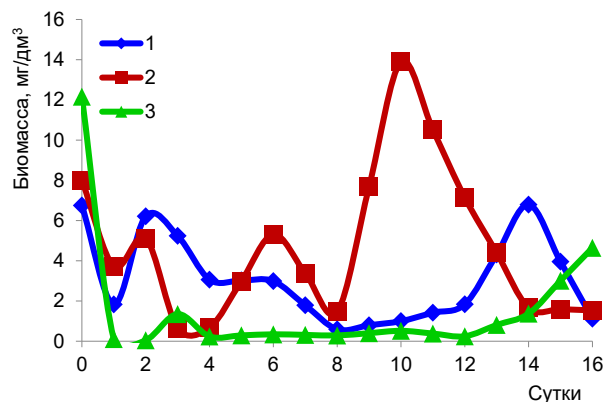


Рис. 5. Динамика биомассы (B) динофлагеллят в мини-космах (1–3)

ленности молоди циклопов *Mesocyclops leuckarti* (Claus). А начиная с 11-го дня практически с началом роста численности фитопланктона, особенно крупноклеточного, наблюдается рост численности фильтрующих коловраток рр. *Synchaeta* и *Euchlanis* и следом массовое развитие хищной *Asplanchna priodonta* Gosse. После чего видовой и количественный состав зоопланктона начинает возвращаться в исходное состояние (рис. 6).

В мини-косме 2 (с сорбентом) также на протяжении всего эксперимента сохраняется высокое видовое разнообразие коловраток и ветвистоусых. Численные показатели сначала снижаются до 2,0 тыс. экз./м³ и 50 мг/м³. Однако уже с 5–6-го дня одновременно с ростом численности крупных динофлагеллят отмечен рост численности зоопланктона, главным образом за счет *Asplanchna priodonta*. Численность Copepoda достигает исходных величин уже через 7 дней после начала эксперимента, численность Cladocera сравнивается с таковой в фоновом мини-косме на 10 день (рис. 7).

В мини-косме 3 на протяжении всего срока наблюдений численные показатели зоопланкто-

на остаются очень низкими (0,6–2,0 тыс. экз./м³ и 40–90 мг/м³), к концу эксперимента, тем не менее, достигают исходного уровня в 34 тыс. экз./м³ при биомассе 400 мг/м³. При этом наблюдается коренная перестройка сообщества: Cladocera отмечаются единично и только с 5-го дня эксперимента и представлены исключительно эврибионтными видами *Bosmina longirostris*, *Scapholeberis mucronata* и *Ceriodaphnia quadrangula*. Основу численности составляют *Asplanchna priodonta* и науплиальные стадии Copepoda.

Заключение

Сочетанное воздействие удаления токсичных металлов гибридным сорбентом с изоляцией части водной толщи, неизбежной при проведении эксперимента, меняло соотношение обилия отдельных групп фитопланктона, но не приводило к радикальной смене сообщества. Такая же картина наблюдалась и для зоопланктона. Снижение концентрации тяжелых металлов в воде за счет сорбции на сорбенте создает условия для достаточно быстрого восстановления воспроизводства организмов фитопланктона, позволяет сохранить видовое разнообразие всех групп зоопланктона и способствует быстрому восстановлению исходной структуры планктонных сообществ, тогда как под действием тяжелых металлов, выводящихся без сорбента путем сорбции на взвеси и планктоне и путем естественной биотической фильтрации, происходит выпадение большей части фильтрующих организмов зоопланктона, обеднение видового состава и развитие более устойчивых к токсическому воздействию веслоногих рачков [5, 6].

Полученные в ходе эксперимента данные подтверждают перспективность применения погружных устройств с гибридными сорбентами для ремедиации как техногенных, так и природ-

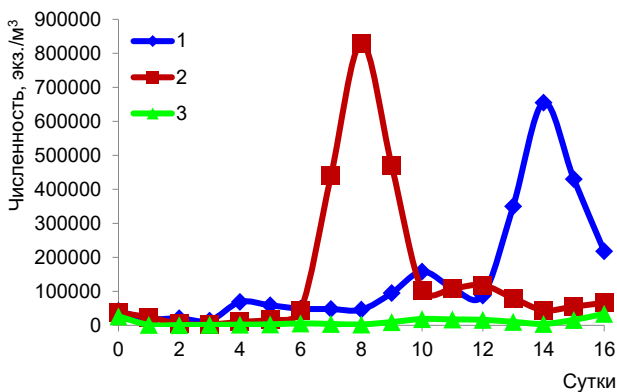


Рис. 6. Численность зоопланктона в мини-космах (1–3)

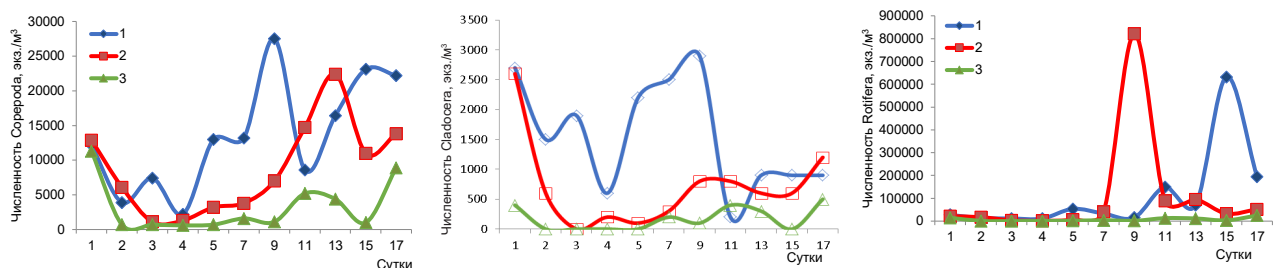


Рис. 7. Изменение численности отдельных групп зоопланктона в мини-космах (1–3)

ных водоемов, загрязненных тяжелыми металлами. Предлагаемые гибридные сорбенты на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот обеспечивают быстрое и эффективное удаление ТМ из объема воды и восстановление структуры и численности естественных сообществ фито- и зоопланктона.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-05-00623 «Гибридные сорбенты для ремедиации сточных и природных вод» и в рамках научной программы ИВЭП СО РАН 134.1 и плановой темы БИН РАН АААА-А18-118030790036-0.

Литература

- Абакумов, В. А. (ред.) (1992). Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеиздат, 320 с.
- Борисков, Ф. Ф., Макаранец, Л. О. и Филиппова, Н. А. (2004). Получение гидроминерального сырья из пиритных хвостов обогащения колчеданных руд. Горный информационно-аналитический бюллетень, № 10, сс. 328–333.
- Винберг, Г. Г. и Лаврентьева Г. М. (ред.) (1984). Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Зоопланктон и его продукция. 2-е изд. Л.: ГосНИОРХ, ЗИН АН СССР, 33 с.
- Жукинский, В. Н., Оксийук, О. П., Олейник, Г. Я. и Кошелева С. И. (1981). Принципы и опыт построения экологической классификации качества поверхностных вод суши. Гидробиологический журнал, Т. 17, № 2, сс. 38–50.
- Иванова, М. Б. (1976). Влияние загрязнения на планктонных ракообразных и возможность их использования для определения степени загрязнения рек. Методы биологического анализа пресных вод. Л.: Наука, сс. 68–80.
- Иванова, М. Б. (1997). Экспресс-метод определения степени загрязнения равнинных рек по составу планктонных ракообразных. Биология внутренних вод, № 3, сс. 51–56.
- Курбатова, С. А. (2017). Влияние некоторых факторов среды на численность *Scapholeberis mucronata* (O. F. Müller). Труды ИБВВ РАН, вып. 78 (81), сс. 49–54. DOI: 10.24411/0320-3557-2017-10012.
- Моисеенко, Т. И. (1999). Оценка экологической опасности в условиях загрязнения вод металлами. Водные ресурсы, Т. 26, № 2, сс. 186–197.
- Моисеенко, Т. И. (2003). Антропогенная изменчивость пресноводных экосистем и критерии оценки качества вод. Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем, Т. 19, сс. 72–94.
- Моисеенко, Т. И., Кудрявцева, Л. П. и Гашкина, Н. А. (2006). Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука, 261 с.
- Оксийук, О. П., Жукинский, В. Н., Брагинский, Л. П., Линник, П. Н., Кузьменко, М. И. и Кленус, В. Г. (1993). Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши. Гидробиологический журнал, Т. 29, вып. 4, сс. 62–76.
- Саева, О. П. (2015). Взаимодействие техногенных дренажных потоков с природными геохимическими барьерами. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Новосибирск: Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН.
- Федеральная служба по надзору в сфере природопользования РОСПРИРОДНАДЗОР (2018). Методики, внесенные в государственный реестр методик количественного химического анализа вод (ПНД Ф). [online] Доступно по ссылке: <http://www.fcao.ru/metodiki-kkha.html> [Дата обращения 10.12.2019].
- Шилова, Н. А. (2014). Влияние тяжелых металлов на представителей пресноводного фито- и зоопланктона в условиях засоления. Диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук. Саратов: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.
- Agunbiade, F. O., Olu-Owolabi, B. I. and Adebowale, K. O. (2009). Phytoremediation potential of *Eichornia crassipes* in metal-contaminated coastal water. *Bioresource Technology*, Vol. 100, Issue 19, pp. 4521–4526. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.04.011.
- Atli, G. and Canli, M. (2007). Enzymatic responses to metal exposures in a freshwater fish *Oreochromis niloticus*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology and Pharmacology*, Vol. 145, Issue 2, pp. 282–287. DOI: 10.1016/j.cbpc.2006.12.012.
- Atli, G. and Canli, M. (2010). Alterations in ion levels of freshwater fish *Oreochromis niloticus* following acute and chronic exposures to five heavy metals. *Turkish Journal of Zoology*, Vol. 35, Issue 5, pp. 725–736. DOI: 10.3906/zoo-1001-31.
- Bogush, A. A., Voronin, V. G., Tikhova, V. D. and Anoshin, G. N. (2016). Acid rock drainage remediation and element removal using a peat-humic agent with subsequent thermal treatment of the metal-organic residue. *Mine Water and the Environment*, Vol. 35, Issue 4, pp. 536–546. DOI: 10.1007/s10230-015-0380-2.
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J. and Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, Issue 3, pp. 2782–2799. DOI: 10.1016/j.jece.2017.05.029.
- Fu, F. and Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, Vol. 92, Issue 3, pp. 407–418. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- Mason, A. Z. and Jenkins, K. D. (1995). Metal detoxification in aquatic organisms. In: Tessier, A. and Turner, D. R. (eds.) *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. Chichester: John Wiley & Sons, pp. 479–608.
- Oberholster, P. J., Myburgh, J. G., Aston, P. J. and Botha, A.-M. (2010). Responses of phytoplankton upon exposure to a mixture of acid mine drainage and high levels of nutrient pollution in Lake Lockop, South Africa. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 73, Issue 3, pp. 326–335. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2009.08.011.

23. Romanov, R. E., Ermolaeva, N. I. and Bortnikova, S. B. (2011). Evaluation of the effect of heavy metals on the plankton in the technogenic water reservoir. *Chemistry for Sustainable Development*, Vol. 19, No. 3, pp. 281–288.

24. Smolyakov, B. S. (2012). Uptake of Zn, Cu, Pb, and Cd by water hyacinth in the initial stage of water system remediation. *Applied Geochemistry*, Vol. 27, Issue 6, pp. 1214–1219. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2012.02.027.

25. Smolyakov, B. S. and Sagidullin A. K. (2017). Hybrid adsorbent for removal of Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) from waters using submersible device. *Chemical Science International Journal*, Vol. 20, Issue 3, Art. CSIJ.36823. DOI: 10.9734/CSIJ/2017/36823.

26. Smolyakov, B. S., Ryzhikh, A. P. and Romanov, R. E. (2010). The fate of Cu, Zn, and Cd in the initial stage of water system contamination: The effect of phytoplankton activity. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 184, Issues 1–3, pp. 819–825. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.115.

27. Smolyakov, B. S., Sagidullin A. K. and Chikunov A. S. (2017). Removal of Cd(II), Zn(II), and Cu(II) from aqueous solutions using humic-modified moss (*Polytrichum Comm.*). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, Issue 1, pp. 1015–1020. DOI: 10.1016/j.jece.2017.01.022.

28. Smolyakov, B. S., Sagidullin A. K., Bychkov A. L., Lomovsky I. O. and Lomovsky O. I. (2015). Humic-modified natural and synthetic carbon adsorbents for the removal of Cd(II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 3, Issue 3, pp. 1939–1946. DOI: 10.1016/j.jece.2015.07.005.

29. Smolyakov, B. S., Zhigula, M. V., Bortnikova, S. B., Bogush, A. A., Ermolaeva, N. I. and Artamonova, S. Yu. (2004). Mesocosm-based estimation of the consequences of complex contamination of a freshwater body by metal salts. *Water Resources*, Vol. 31, Issue 3, pp. 333–342. DOI: 10.1023/B:WARE.0000028704.77278.b2.

References

1. Abakumov, V. A. (ed.) (1992). Guide to hydrobiological monitoring of freshwater ecosystems. Saint Petersburg: Gidrometeoizdat, 320 p.

2. Boriskov, F. F., Makaranets, L. O. and Filippova, N. A. (2004). Production of hydromineral raw materials from pyrite tailings sulfide ore processing. *Mining Informational and Analytical Bulletin*, No. 10, pp. 328–333.

3. Winberg, G. G. and Lavrentieva G. M. (eds.) (1984). Methodological recommendations for the collection and processing of materials in hydrobiological research on freshwater bodies. Zooplankton and its products. 2nd edition. Leningrad: State Research Institute of Lake and River Fisheries, Zoological Institute of the USSR Academy of Sciences, 33 p.

4. Zhukinsky, V. N., Oksiyuk, O. P., Oleynik, G. N. and Kosheleva S. I. (1981). Principles and experience of the construction of ecological classification for land surface water quality. *Gidrobiologicheskij Zhurnal*, Vol. 17, No. 2, pp. 38–50.

5. Ivanova, M. B. (1976). Effects of pollution on plankton crustaceans and their use to determine the extent of river pollution. Methods of biological analysis of freshwater. Leningrad: Nauka, pp. 68–80.

6. Ivanova, M. B. (1997). Express method of determining the degree of contamination of lowland rivers by the composition of plankton crustaceans. *Inland Water Biology*, No. 3, pp. 51–56.

7. Kurbatova S. A. (2017). Effects of some environmental factors on the number of *Scapholeberis mucronata* (O. F. Müller). *Transactions of IBIW*, Issue 78 (81), pp. 49–54. DOI: 10.24411/0320-3557-2017-10Moiseenko, T. I. (1999).

Environmental hazard assessment under conditions of metal pollution. *Vodnyye Resursy*, Vol. 26, No. 2, pp. 186–197.

8. Moiseenko, T. I. (1999). Оценка экологической опасности в условиях загрязнения вод металлами. Водные ресурсы, Т. 26, № 2, сс. 186–197.

9. Moiseenko, T. I. (2003). Anthropogenic variability of freshwater ecosystems and criteria for water quality assessment. *Problems of Ecological Monitoring and Ecosystem Modeling*, Vol. 19, pp. 72–94.

10. Moiseenko, T. I., Kudryavtseva, L. P. and Gashkina, N. A. (2006). Trace elements in terrestrial surface waters: Technophylic properties, bioaccumulation, and ecotoxicology. Moscow: Nauka, 261 p.

11. Oksiyuk, O. P., Zhukinsky, V. N., Braginsky, L. P., Linnik, P. N., Kuzmenko, M. I. and Klenus, V. G. (1993). Integrated environmental classification of land surface water quality. *Gidrobiologicheskij Zhurnal*, Vol. 29, No. 4, pp. 62–76.

12. Sayeva, O. P. (2015). Interaction of man-made drainage flows with natural geochemical barriers. Author's abstract of PhD Thesis in Geology and Mineralogy. Novosibirsk: Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

13. Federal Service for Supervision of Natural Resource Management ROSPRIRODNADZOR (2018). Methods included in the state register of methods for quantitative chemical analysis of waters. [online] Available at: <http://www.fcao.ru/metodiki-kkha.html> [Date accessed 10.12.2019].

14. Shilova, N. A. (2014). Effect of heavy metals on freshwater phyto- and zooplankton under salinization conditions. PhD Thesis in biology. Saratov: Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

15. Agunbiade, F. O., Olu-Owolabi, B. I. and Adebowale, K. O. (2009). Phytoremediation potential of *Eichornia crassipes* in metal-contaminated coastal water. *Bioresource Technology*, Vol. 100, Issue 19, pp. 4521–4526. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.04.011.

16. Atli, G. and Canli, M. (2007). Enzymatic responses to metal exposures in a freshwater fish *Oreochromis niloticus*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology and Pharmacology*, Vol. 145, Issue 2, pp. 282–287. DOI: 10.1016/j.cbpc.2006.12.012.

17. Atli, G. and Canli, M. (2010). Alterations in ion levels of freshwater fish *Oreochromis niloticus* following acute and chronic exposures to five heavy metals. *Turkish Journal of Zoology*, Vol. 35, Issue 5, pp. 725–736. DOI: 10.3906/zoo-1001-31.

18. Bogush, A. A., Voronin, V. G., Tikhova, V. D. and Anoshin, G. N. (2016). Acid rock drainage remediation and element removal using a peat-humic agent with subsequent thermal treatment of the metal–organic residue. *Mine Water and the Environment*, Vol. 35, Issue 4, pp. 536–546. DOI: 10.1007/s10230-015-0380-2.

19. Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J. and Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, Issue 3, pp. 2782–2799. DOI: 10.1016/j.jece.2017.05.029.

20. Fu, F. and Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, Vol. 92, Issue 3, pp. 407–418. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.

21. Mason, A. Z. and Jenkins, K. D. (1995). Metal detoxification in aquatic organisms. In: Tessier, A. and Turner, D. R. (eds.) *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. Chichester: John Wiley & Sons, pp. 479–608.

22. Oberholster, P. J., Myburgh, J. G., Aston, P. J. and Botha, A.-M. (2010). Responses of phytoplankton upon exposure to a mixture of acid mine drainage and high levels of nutrient pollution in Lake Lockop, South Africa. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 73, Issue 3, pp. 326–335. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2009.08.011.

23. Romanov, R. E., Ermolaeva, N. I. and Bortnikova, S. B. (2011). Evaluation of the effect of heavy metals on the plankton in the technogenic water reservoir. *Chemistry for Sustainable Development*, Vol. 19, No. 3, pp. 281–288.

24. Smolyakov, B. S. (2012). Uptake of Zn, Cu, Pb, and Cd by water hyacinth in the initial stage of water system remediation. *Applied Geochemistry*, Vol. 27, Issue 6, pp. 1214–1219. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2012.02.027.

25. Smolyakov, B. S. and Sagidullin A. K. (2017). Hybrid adsorbent for removal of Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) from waters using submersible device. *Chemical Science International Journal*, Vol. 20, Issue 3, Art. CSIJ.36823. DOI: 10.9734/CSIJ/2017/36823.

26. Smolyakov, B. S., Ryzhikh, A. P. and Romanov, R. E. (2010). The fate of Cu, Zn, and Cd in the initial stage of water system contamination: The effect of phytoplankton activity. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 184, Issues 1–3, pp. 819–825. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.115.

27. Smolyakov, B. S., Sagidullin A. K. and Chikunov A. S. (2017). Removal of Cd(II), Zn(II), and Cu(II) from aqueous solutions using humic-modified moss (*Polytrichum Comm.*). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, Issue 1, pp. 1015–1020. DOI: 10.1016/j.jece.2017.01.022.

28. Smolyakov, B. S., Sagidullin A. K., Bychkov A. L., Lomovsky I. O. and Lomovsky O. I. (2015). Humic-modified natural and synthetic carbon adsorbents for the removal of Cd(II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 3, Issue 3, pp. 1939–1946. DOI: 10.1016/j.jece.2015.07.005.

29. Smolyakov, B. S., Zhigula, M. V., Bortnikova, S. B., Bogush, A. A., Ermolaeva, N. I. and Artamonova, S. Yu. (2004). Mesocosm-based estimation of the consequences

of complex contamination of a freshwater body by metal salts. *Water Resources*, Vol. 31, Issue 3, pp. 333–342. DOI: 10.1023/B:WARE.0000028704.77278.b2.

Авторы

Смоляков Борис Сергеевич, канд. хим. наук, доцент
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева
СО РАН, г. Новосибирск, Россия
E-mail: ecol@niic.nsc.ru

Ермолаева Надежда Ивановна, канд. биол. наук
Институт водных и экологических проблем СО РАН,
г. Барнаул, Россия
E-mail: hope413@mail.ru

Романов Роман Евгеньевич, канд. биол. наук, доцент
Институт водных и экологических проблем СО РАН,
г. Барнаул, Россия
Ботанический институт им. В. Л. Комарова РАН,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: romanov_r_e@ngs.ru

Сагидуллин Алексей Каусарович, канд. хим. наук
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева
СО РАН, г. Новосибирск, Россия
E-mail: sagidullin@niic.nsc.ru

Authors

Smolyakov Boris Sergeevich, PhD in Chemistry, Associate
Professor
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia
E-mail: ecol@niic.nsc.ru

Yermolaeva Nadezhda Ivanovna, PhD in Biology
Institute for Water and Environmental Problems, Siberian
Branch of the Russian Academy of Sciences, Barnaul, Russia
E-mail: hope413@mail.ru

Romanov Roman Eugenievich, PhD in Biology, Associate
Professor
Institute for Water and Environmental Problems, Siberian
Branch of the Russian Academy of Sciences, Barnaul, Russia
Komarov Botanical Institute of the Russian Academy of
Sciences, St. Petersburg, Russia
E-mail: romanov_r_e@ngs.ru

Sagidullin Aleksey Kausarovich, PhD in Chemistry
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia
E-mail: sagidullin@niic.nsc.ru