

УДК 502.55:661.87.88.(204).[232.247.224(2+3)]

Арно ПИХЛАК*, Элло МАРЕМЯЭ*, Имант ТАУРЕ**, Гайда ЭГЛИТЕ**

О ПОСТУПЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПСКОВСКО-ЧУДСКОЕ ОЗЕРО

1. Введение

Псковско-Чудское озеро — самый крупный водоем Эстонии, принадлежащий к числу крупнейших озер Европы. Площадь его водного зеркала равна 3558 км², а водосборная площадь 47 800 км². Особенностью этого озера является то, что в него впадают воды почти 240 рек и ручьев, а вытекает из него только одна река Нарва, сток которой равен 331 м³·с⁻¹ (Чудско-Псковское озеро, 1983).

Из рек, питающих озеро, наиболее крупными являются Великая (водосборная площадь 25 200 км²), Эмайыги (9960 км²), Выханду (1410 км²) и Желча (1220 км²). Их общая водосборная площадь составляет 79% от всей водосборной площади озера. Реки Великая и Выханду впадают в Псковское, а Эмайыги и Желча в Чудское озеро.

На водосборной площади озера расположено несколько крупных городов и промышленных центров (Псков, Тарту и др.), а также ведется интенсивное сельское хозяйство.

К водосборной площади озера на севере примыкает промышленный район Эстонии — Восточная Вирумаа, где расположены крупные сланцевые шахты и карьеры, сланцехимические заводы и электростанции, работающие на сжигании сланца; на северо-востоке — Кингиссепский район Ленинградской области, где в г. Сланцы также добывают и перерабатывают горючие сланцы, и г. Кингиссепп, где добывают фосфориты. У верховьев р. Великой расположены промышленные районы Белоруссии. Все это оказывает отрицательное влияние на воды рек, поступающих из этих местностей в Псковско-Чудское озеро и тем самым на состав вод самого озера.

Ионный состав вод рек, питающих озеро, и самого озера изучен хорошо (Simm, 1975; Чудско-Псковское озеро, 1983 и др.). В то же время о содержании микроэлементов в воде озера и питающих его рек сведений очень мало (Pihlak, Maremäe, 1991). Исследователи больше уделяли внимания на содержание микроэлементов в донных осадках и в водных организмах озера, чем в воде (Паукас, 1981; Lerape и др., 1990; Glushankova и др., 1991).

Вклад, вносимый атмосферными выпадениями в баланс микроэлементов в воде рек и Псковско-Чудского озера, также еще слабо изучен. Имеются сведения о выбросах в атмосферу летучей золы из труб электростанций и содержащихся в этих выбросах различных элементов (Пец и др., 1985, 1990). Рассчитано также количество летучей золы, которое за год выпадает на акваторию Псковско-Чудского озера (Laigna, Joosep, 1989). Таким образом, имеются исходные данные для

* Eesti Teaduste Akadeemia Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut (Институт химической и биологической физики Академии наук Эстонии). EE0001 Tallinn, Rävälä pst. 10. Estonia.

** Институт физики Академии наук Латвии. 229021 Саласпилс-1, Рижский р-н, Латвия.

Содержание растворенных форм микроэлементов в речных водах и коэффициенты их водной миграции

Tabelle 1

Der globale durchschnittliche Gehalt der aufgelösten Formen von einigen Mikroelementen in Flußwassern und ihre Wassermigrationskoeffizienten

Элемент	Средняя концентрация в воде, мкг/л Durchschnittsgehalt der Elemente im Flußwasser µg/l		Коэффициент водной миграции Wassermigrationskoeffizient (Добровольский, 1983)	Элемент	Средняя концентрация в воде, мкг/л Durchschnittsgehalt der Elemente im Flußwasser µg/l		Коэффициент водной миграции Wassermigrationskoeffizient (Добровольский, 1983)
	Бовен, 1966	Добровольский, 1983			Бовен, 1966	Добровольский, 1983	
Li	1,1	2,0	0,57	As	0,4	2,0	8,95
F	90,0	90,0	1,00	Se	<200,0	0,2	12,4
P	5,0	—	—	Sr	80,0	80,0	2,9
Ti	8,6	3,0	0,01	Zr	2,6	2,6	0,13
V	1,0	0,9	0,1	Mo	0,035	1,0	6,38
Cr	0,18	1,0	0,24	Cd	80,0	0,2	8,5
Mn	12,0	10,0	0,12	Sb	—	1,0	41,5
Co	0,9	0,3	0,34	Pb	5,0	1,0	0,52
Ni	10,0	2,0	0,65	Th	0,02	0,1	0,06
Cu	10,0	7,0	2,64	U	1,0	0,5	0,96
Zn	10,0	20,0	3,27	—	—	—	—

расчета количества микроэлементов, поступающих вместе с летучей золой за год в озеро. Ориентировочно их доля в балансе микроэлементов Псковско-Чудского озера составляет только 0,5—4,0% (Pihlak, Maremäe, 1991).

Прогрессирующее в глобальных масштабах загрязнение окружающей среды различными токсическими веществами, в том числе микроэлементами, тяжелыми и радиоактивными металлами, обуславливает необходимость исследования микроэлементного состава воды Псковско-Чудского озера и питающих его рек и атмосферных выпадений на его акваторию и водосборную площадь, выявления источников поступлений, путей миграции и условий накопления микрокомпонентов в озере и т. д., а также изыскания путей для обеспечения защиты озера и впадающих в него рек от загрязнения микроэлементами. При этом надо помнить, что ввиду высокой биологической активности многих микроэлементов их недостаток в воде водоемов может оказать такое же губительное действие на водные организмы, как и избыток их, и вызвать нежелательные изменения в экосистеме озера (Ковальский, 1974; Бессонов, Привезенцев, 1987).

Кларки некоторых микроэлементов в речных водах и коэффициенты их водной миграции в качестве базы для сравнения и оценки полученных нами данных приведены в табл. 1 (Добровольский, 1983; Кист, 1987).

Настоящая работа выполнена в рамках программы исследований Псковско-Чудского озера, начатых в 1984 и законченных в 1990 г. (Simm, 1990). Цель работы — оценка содержания ряда микроэлементов (F, Ti, V, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Mo, Th, U) в воде поступающих в Псковско-Чудское озеро рек Великой, Эмайыги, Раннапун-

герья, Алайги и ручья Ремнику (рис. 1А и Б). Наш выбор остановился на этих водотоках потому, что реки Великая и Эмайги являются самыми крупными реками, впадающими в Псковско-Чудское озеро, а остальные связаны с эстонским сланцевым бассейном, являющимся крупным загрязнителем окружающей среды. Так, р. Раннапунгерья принимает сточные воды шахты «Эстония» и обогатительной фабрики, р. Алайги — воды осушительной сети канав полей и ручьев, вытекающих из девственных лесов, а ручей Ремнику является водотоком, который менее других подвержен влиянию человеческой деятельности, так как он берет начало в заболоченных лесах таежного типа и почти до самого устья течет по необжитой местности. Таким образом, исследовали водотоки в разной степени подвергнутые антропогенному воздействию.

К сожалению, по независящим от исполнителей работ обстоятельствам выполнить программу смогли только частично. Поэтому приведенный ниже материал следует рассматривать только как предварительный по исследованию микроэлементов в воде питающих Псковско-Чудское озеро реках и самого озера и требует дальнейшей проверки и уточнения.

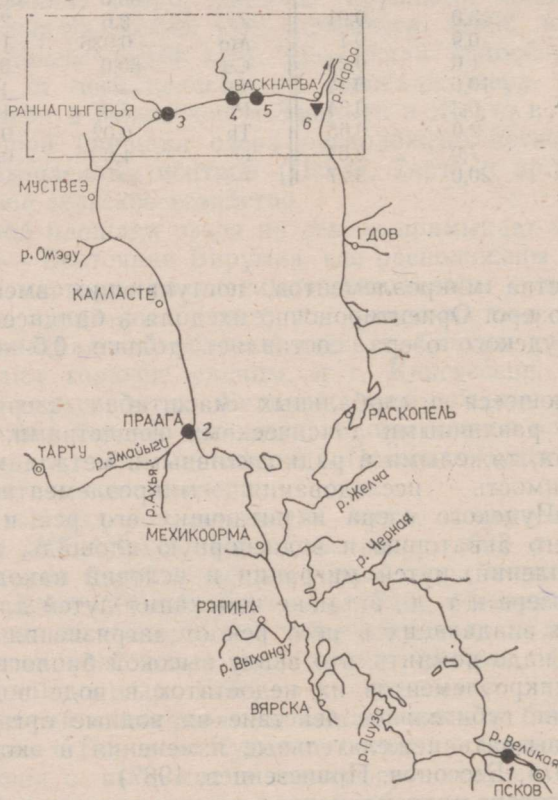


Рис. 1А. Расположение точек опробования. 1 — р. Великая, 2 — р. Эмайги, 3 — р. Раннапунгерья, 4 — р. Алайги, 5 — ручей Ремнику, 6 — отток через р. Нарву из озера.

Взятая в рамку территория показана более детально на рис. 1Б.
Abb. 1A. Orte der Probenentnahme. 1 — Fl. Velikaja, 2 — Fl. Emajögi, 3 — Fl. Rannapungerja, 4 — Fl. Alajögi, 5 — Bach Remniku, 6 — Abfluß des Narwa-Flusses bei Vasknarva.

Das umrahmte Territorium ist auf Abb. 1B im grösseren Maßstab dargestellt.



Рис. 1Б. Водосборные площади рек, впадающих в Чудское озеро с севера. 1 — болота, 2 — каналы и малые ручьи, 3 — реки, 4 — точки опробования в устьях впадающих в озеро рек, 5 — точка опробования на истоке из озера.

Abb. 1B. Einzugsgebiet der an der Nordküste im Peipussee mündenden Flüsse. 1 — Moir, 2 — Graben und Bäche, 3 — Flüsse, 4 und 5 — Orte der Probenentnahme.

2. Методы исследования

Пробы воды отбирали из рек на их нижнем течении выше устья (рис. 1А и Б): на малых реках и ручьях с ближайшего к устью моста, на крупных реках — на стрежне с борта судна. В устье р. Великой пробы брали у дер. Хотица, а в устье р. Эмайыги — у пристани Праага, на акватории Псковско-Чудского озера — в установившихся точках многолетних гидрохимических и лимнологических исследований (Lindpere и др., 1987; Пихлак и др., 1987).

Пробы брали из поверхностного слоя воды до глубины 30 см пластмассовым ведром. Пробы, предназначенные для инструментального нейтронно-активационного анализа, хранились в пластмассовых канистрах емкостью 5,0 л. Предварительно замеренные количества воды выпаривались под инфракрасными лампами. Полученный сухой остаток взвешивали на аналитических весах и запаивали в полиэтиленовые пакеты. Содержание Ti, V, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Mo, Th и U определяли в сухом остатке методом ИНАА в Институте физики АН Латвии (Пелекис и др., 1984; Дамбург и др., 1989). По весу сухого остатка в исходном объеме воды и содержанию в нем микроэлементов рассчитывали их концентрации в пробах воды. Результаты анализов обрабатывали математическими методами.

3. Результаты исследования

Некоторые сведения, характеризующие гидрологию исследованных рек, приведены в табл. 2.

Обобщенные данные о содержании микроэлементов в воде этих рек приведены в табл. 3, где даны также отношения концентраций элементов к кларкам и к ПДК рыбохозяйственных водоемов (Добровольский, 1983; Бессонов, Привезенцев, 1987). Из приведенных в табл. 3 данных видно, что у анализируемых микроэлементов, кроме Sr и V, концентрации значительно превышают кларки поверхностных вод, образуя в порядке возрастания следующий ряд: U — 1,38, Th — 1,64, Mo — 1,7, Zn — 3,69, As — 4,0, Mn — 4,6, Cu — 5,2, Ni — 6,0, Zr — 21,3 и Ti — 25,5 раза.

Наибольшие превышения кларков отмечены у концентраций следующих микроэлементов. В воде ручья Ремнику: Mo — 1,95, Th — 2,65, Zn — 9,8, Ni — 10,5 и Zr — 38,5 раза. По сравнению с водой других водотоков вода этого ручья была более кислой (рН = 6,7—7,35, средняя 7,04). Это объясняется тем, что ручей Ремнику вытекает из заболоченных хвойных лесов с кислыми почвами. Наиболее высокие отношения концентрации элементов к кларкам у V и Sr (0,32 и 0,84) были обнаружены в воде р. Алайыги. В воде р. Раннапунгерья были установлены следующие высокие отношения концентраций элементов к кларкам: U — 2,06, Cu — 9,64, Ti — 35,0, а в воде р. Великой — Mn — 10,13 и As — 9,55. Вода р. Эмайыги не отличалась экстремальными содержаниями микроэлементов, но и в ней содержания Cu, As, Ni и Mn превышали кларки поверхностных вод в 1,79, 2,12, 7,0 и 9,5 раз соответственно (Добровольский, 1983).

Сравнивая приведенные в табл. 3 средние содержания элементов в воде питающих Псковско-Чудское озеро рек и ПДК рыбохозяйственных водоемов, видим, что ПДК превышали средние содержания Ni в 1,2, Mn — 5,8, Zn — 6,5 и Cu — 36,6 раза, в то же время как средняя концентрация As не достигала и половины ПДК. Концентрации Cu, превышающие ПДК рыбохозяйственных водоемов в 67,5 раза, были установлены в р. Раннапунгерья. В ручье Ремнику максимальные

Некоторые гидрологические характеристики исследованных рек и ручьев
(Псковско-Чудское озеро, 1983)

Tabelle 2

Einige hydrographische Daten der untersuchten Flüsse

Показатели и ед. измерения Index und Maßeinheit	Реки Flüsse					Σ
	Ручей Ремнику Remniku	Алайыги Alajögi	Раннапунгерья Rannapungerja	Эмайыги+Ахья Emajögi+Ahja	Великая Velikaja	
Площадь водосбора, Einzugsgebiet, km ²	29,6	155	601	11050	25200	37035,6
% от общего % zum gesamten	0,06	0,32	1,26	23,12	52,72	77,48
Сток, м ³ ·с ⁻¹ Abfluß, m ³ ·s ⁻¹	0,4	2,0	7,73	79,6	156,2	245,93
Модуль стока, л·с ⁻¹ ·км ⁻² Abflußmodul, l·s ⁻¹ ·km ⁻²	13,5	12,9	12,86	7,2	6,2	—

Примечание. Средний модуль стока водосборной площади Псковско-Чудского озера на истоке р. Нарва по многолетним данным равен 6,93 л·с⁻¹·км⁻² (Чудско-Псковское озеро, 1983).

Anmerkung. Der durchschnittliche Abflußmodul des gesamten Einzugsgebietes des Peipussees bei dem Auslauf des Narwa-Flusses gleicht 6,93 l·s⁻¹·km⁻².

содержания Ni превышали ПДК в 2,1 и Zn в 19,6 раза. В воде р. Великой содержания Mn и As превышали ПДК рыбохозяйственных вод соответственно в 10,1 и 1,9 раза. Не для всех микроэлементов, которые были определены в воде рек и Псковско-Чудского озера, к настоящему времени установлены ПДК. Не исключено, что в будущем будут установлены нормы, лимитирующие их содержание в рыбохозяйственных водоемах. Эти нормы могут оказаться ниже тех концентраций, которые сейчас установлены в озере и в воде питающих его рек.

Приведенные выше данные показывают, что по содержанию микроэлементов в воде рассматриваемых рек в них сложилась опасная экологическая ситуация, которая, безусловно, оказывает отрицательное влияние на экологическую обстановку Псковско-Чудского озера в целом. Это может быть вызвано неблагоприятным совместным воздействием самых разнообразных техногенных и природных факторов на поверхностные воды их водосборных площадей. Такими факторами могут быть, например, выбросы в окружающую среду предприятий сланцедобывающей, химической, металлургической, перерабатывающей и энергетической промышленности; нерациональное использование минеральных удобрений в сельском хозяйстве; малоэффективная работа водо- и газоочистительных сооружений или их отсутствие; дальний трансграничный атмосферный перенос континентальной и вулканической пыли и техногенных выбросов; поступление в реки и озеро высокоминерализованных и обогащенных микроэлементами подземных вод, рассолов выщелачивания отвалов горных пород, содержащих рудную минерализацию, и вод рудничного или шахтного и промышленного водоотлива и т. д. (Алексеев, 1989; Никаноров, 1989; Израэль и др., 1989).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	Р. Алайыги Fluß Alajögi														
<i>n</i>	6	6	6	6	4	6	5	5	3	5	5	4	5	5	5
<i>x</i> _{min}	20,0	<0,6	6,0	3,0	<12,0	20,0	<0,2	90,0	<20,0	90,0	1,3	0,1	0,3	7,45	490
<i>x</i> _{max}	130,0	1,7	59,0	25,0	90,0	90,0	70,0	0,8	260,0	210,0	2,6	0,22	0,51	7,96	554
\bar{x}	83,3	0,93	25,6	10,8	38,0	38,0	46,6	0,48	156,7	70,0	1,56	0,14	0,44	7,67	528,4
$\pm \sigma_{n-1}$	50,9	0,45	21,4	9,95	29,4	29,4	19,4	0,26	90,7	79,7	0,87	0,06	0,09	0,264	32,8
$\bar{x}/\text{ПДК}_{\text{рмб}}$	—	—	2,56	1,08	38,0	38,0	4,7	0,05	—	—	—	—	—	—	—
\bar{x}/Clarke	27,8	1,03	2,56	5,4	5,43	5,43	2,33	0,24	1,96	26,9	1,56	1,4	0,88	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	Р. Эмайыги + р. Ахья Fluß Емайögi + Fluß Аhja														
<i>n</i>	—	—	2	1	2	2	2	2	—	—	—	—	—	2	—
<i>x</i> _{min}	—	—	90,0	—	<10,0	18,0	8,0	—	—	—	—	—	—	8,15	—
<i>x</i> _{max}	—	—	100,0	—	15,0	21,0	9,0	—	—	—	—	—	—	8,20	—
\bar{x}	—	—	95,0	14,0	12,5	19,5	8,5	—	—	—	—	—	—	8,18	—
$\pm \sigma_{n-1}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\bar{x}/\text{ПДК}_{\text{рмб}}$	—	—	9,5	1,4	12,5	1,9	0,85	—	—	—	—	—	—	—	—
\bar{x}/Clarke	—	—	9,5	7,0	1,79	0,98	2,12	—	—	—	—	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	Р. Великая Fluß Veikaaja														
<i>n</i>	1	1	3	3	3	3	3	3	1	1	1	1	1	3	—
<i>x</i> _{min}	—	—	1,0	4,0	<10,0	19,0	0,3	—	—	—	—	—	—	7,76	—
<i>x</i> _{max}	—	—	254,0	16,0	41,0	48,0	50,0	—	—	—	—	—	—	8,40	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
\bar{x}	мкг/л	60	0,6	101,3	10,7	30,2	19,1	19,1	<20,0	<10,0	1,7	0,02	0,6	8,09	—
$\pm \sigma_{n-1}$	μg/l	—	—	134,4	6,1	17,6	14,7	27,0	—	—	—	—	—	0,32	—
$\bar{x}/\text{ПДК}_{\text{рыб}}$	мкг/л	—	—	10,1	1,07	30,3	3,2	1,9	—	—	—	—	—	—	—
\bar{x}/Clarke	μg/l	20,0	0,64	10,13	5,35	4,29	1,60	9,55	0,25	3,85	1,7	0,2	1,2	—	—
ПДК _{рыб}	мкг/л	—	—	10	10	1	10	10	—	—	—	—	—	—	—
Толеранз- концен- траationen	μg/l	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. * ПДК_{рыб} — предельнодопустимые концентрации микроэлементов для рыбохозяйственных водоемов (Бессонов, Привезенцев, 1987);

** Кларки микроэлементов в речной воде по Добровольскому, 1983 (см. табл. 1).
 Антегkung. *ПДК_{рыб} — Quantitative Grenzwerte der Elementenkonzentration für fischwirtschaftliche Gewässer; ** — Clarkekonzentration für Flußwasser nach Добровольский, 1983 (s. Tab. 1).

Чтобы установить какие именно факторы и в какой степени являются в каждом конкретном случае ответственными за превышающие кларковые концентрации содержания микроэлементов в воде водоема, необходимо провести специальные комплексные исследования и систематические наблюдения в течение многих лет.

О загрязнении окружающей среды предприятиями сланцеперерабатывающей промышленности и электростанциями Северо-Восточной Эстонии и о вредном влиянии их на природу и здоровье людей имеется много данных (Паалме, 1979; Аничков и др., 1984; Тамм и др., 1984; Силла, 1991; Ларо и др., 1991). Поэтому высказывания о том, что высокие концентрации микроэлементов в воде рек, особенно тех, которые берут свое начало в сланцевом бассейне, являются результатом техногенного загрязнения атмосферы и вод выбросами, исходящими из промышленных и энергетических комплексов, расположенных на Северо-Востоке Эстонии, воспринимаются как нечто само собой разумеющееся и без особой критики. Однако возникают некоторые сомнения относительно правомерности такого взгляда, если обратить внимание на то, что концентрации только отдельных микроэлементов в летучей золе дымовых труб электростанций, работающих на сжигании сланца (Пец и др., 1985), выше кларков осадочных пород и что только с концентрациями U, Mo, Zn, As и Ti в летучей сланцевой золе, превышающими кларки осадочных пород, совпадают превышающие кларки в поверхностных водах содержания этих же элементов в воде рек, питающих озеро, как это видно из сравнения приведенного ниже:

	V	Sr	U	Th	Mo	Zn	As	Mn	Cu	Ni	Zr	Ti
Отношение сод. элемента в летучей сланцевой золе к кларку осадочных пород	0,30	0,58	1,81	0,96	6,15	2,30	6,8	0,46	0,58	0,56	0,6	6,22
Отношение сод. элемента в воде рек, питающих озеро, к кларку поверхн. вод (табл. 1)	0,32	0,84	1,38	1,64	1,70	3,69	4,0	4,6	5,2	6,0	21,3	25,50

Вряд ли только зола электростанций, в которой содержания Th, Mn, Cu, Ni, Zr находятся ниже кларков осадочных пород, может служить причиной столь высокого содержания этих же элементов в поверхностных водах рек.

Действительно, по рис. 2 и из уравнения (1), отражающих зависимость между количествами микроэлементов, поступающих за год с речным стоком в Псковско-Чудское озеро (P , т/год), с одной стороны, и выбрасываемыми в атмосферу в составе летучей пыли электростанций, работающих на сланцевом топливе в Северо-Восточной Эстонии (P_A , т/год), с другой, видно, что имеет место достаточно тесная прямая корреляционная связь

$$\lg P = 0,880 + 0,846 \lg P_A. \quad (1)$$

Коэффициент корреляции $R_{P_A-P} = 0,768$.

Однако, как видно из рис. 2, труднолетучих элементов Th, V, Zr и Ti в атмосферу выбрасывается количественно больше, чем их выносятся стоком с водосборных площадей рек в Псковско-Чудское озеро. Таким образом, они постепенно накапливаются в ландшафте Северо-Восточной Эстонии. В связи с этим интересно обратить внимание на исключительно высокую по сравнению с кларками поверхностных вод концентрацию Ti и Zr во водах рек, впадающих с севера в Псковско-

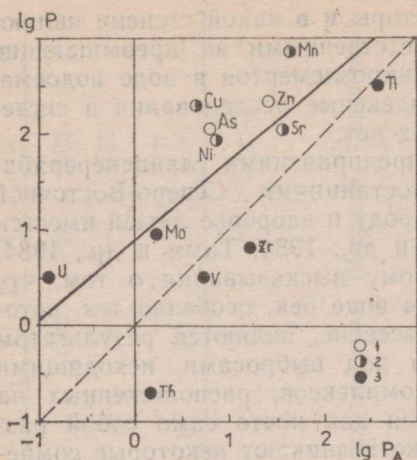


Рис. 2. Зависимость массы элементов, вносимых за год реками в Псковско-Чудское озеро (P , т·год⁻¹), от их количества, рассеиваемого летучей золой (P_A , т·год⁻¹) сланцевых электростанций Северо-Восточной Эстонии (по данным Агго и др., 1991; Пец и др., 1985). 1 — легколетучие, 2 — умереннолетучие, 3 — труднолетучие элементы.

Abb. 2. Zusammenhang zwischen dem Mikroelementeneintrag der Flüsse (P , T/Jahr) in den Peipussee und der Mikroelementenemission in die Atmosphäre mit Flugstaub aus den auf dem Kükersit-Brennschiefer arbeitenden Kraftwerken Nordostestlands, (P_A , T/Jahr). Nach Arro u. a., 1991; Пец u. a., 1985. 1 — leichtflüchtige Elemente, 2 — mäßigflüchtige Elemente, 3 — schwerflüchtige Elemente.

Чудское озеро (табл. 1 и 3). Не исключено, что это является следствием многолетнего накопления этих обычно малоподвижных элементов в ландшафте. Поступление же остальных определенных нами микроэлементов по рекам количественно значительно превосходит их годовой выброс электростанциями, работающими на сланцевом топливе на северо-востоке Эстонии. Следовательно, необходимо обратить внимание также на другие возможные источники поступления микроэлементов в ландшафт и реки, которые до сих пор оставались вне внимания исследователей.

Одним из таких источников, по мнению Я.-М. Пуннинга (Punning, 1991), может служить глобальный атмосферный перенос элементов.

В то же время роль сланцевых электростанций, как источников загрязнения ландшафта микроэлементами, в некоторых случаях увеличивается, о чем свидетельствуют результаты исследования накопления рассеянных элементов травами на почвах, известкованных сланцевой золой, которые показали, что никакого аномального их накопления в травах не наблюдается (Пец и др., 1990).

Малоизученным источником поступления микроэлементов в водотоки, питающие Псковско-Чудское озеро, является сельское хозяйство, где часто нерационально и с большими потерями используются значительные количества минеральных удобрений, содержащих микроэлементы. Если принять условно удельный расход удобрений равным 400 кг·га⁻¹·год⁻¹, то в почву поступает: F — 23 400—189 200, Ti — 12 000—40 000, V — 360—2200, Mn — 4800—52 000, As — 560—600, Sr — 44 000—66 400, Mo — 80—560, Sb — 90—120, Th — 90—900 и U — 340—3640 мкг·м⁻²·год⁻¹ (Pihlak, 1992). Микроэлементы, которые находятся в легкорастворимой форме, вымываются быстрее других из почвы атмосферными осадками и попадают в поверхностные воды. Некоторое представление об интенсивности выноса микроэлементов с различных водосборных площадей дает табл. 4, откуда видно, что наиболее значительный вынос Zn, Zr, Mn, Ni, Mo и Th наблюдался с водосборной площади ручья Ремнику, отличающегося наибольшей кислотностью воды (табл. 3). Значительные показатели выноса Sr, Ti, Zr и Cu характеризуют водосборную площадь р. Алайыги. Максимальные модули выноса Ti, V, Cu и U, а также относительно высокие для Zn, Zr и Mo отмечены на водосборной площади р. Раннапунгерья. Они, видимо, обусловлены поступлением в эту реку вод водоотлива шахты «Эстония» и обогатительной фабрики. Исключительно высокие модули выноса F⁻ с водосборных площадей рек Эмайыги и Великой, соответственно равные 6264 и 3844 мкг·с⁻¹·км² при средних

Ориентировочная оценка интенсивности выноса элементов с водосборных площадей рек, впадающих в Псковско-Чудское озеро

Eine angenäherte Veranschlagung der Abschwemmungsintensität einiger Elemente aus den Einzugsgebieten der in dem Peipussee Mündenden Flüsse

Элемент Elemente	Модуль выноса элемента, $\text{мкг} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{км}^{-2}$ Abschwemmungsintensität der Elemente, $\mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$				
	Ремнику Remniku	Р. Алайыги Alajögi	Р. Ранна- пунгерья Ranna- pungerja	Р. Эмайыги+ +Ахья Emajögi + + Ahja	Р. Великая Velikaja
F	—*	—	—	6264,0	3844,0
Ti	783,0	1074,6	1350,3	—	372,0
V	7,8	12,0	12,3	—	3,7
Mn	764,1	330,2	154,4	684,0	628,1
Ni	283,5	139,3	46,2	100,8	66,3
Cu	469,8	490,2	868,1	90,0	187,9
Zn	2639,3	601,1	386,3	140,4	198,4
As	10,2	6,2	3,0	61,2	118,4
Sr	1080,0	2021,4	141,5	—	124,0
Zr	1350,0	90,3	527,3	—	62,2
Mo	26,3	20,1	20,6	—	10,5
Th	3,6	1,8	3,0	—	0,12
U	9,5	5,7	13,2	—	3,7

Примечание: * — данные отсутствуют;
Anmerkung: * — Es fehlen die Angaben.

содержаниях F^- в воде соответственно $0,867 \pm 0,354$ и $0,620 \pm 0,294$ $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$, хорошо согласуются с его высокими содержаниями в минеральных удобрениях (Pihlak, 1992). Это еще раз подтверждает предположение о существенной роли сельскохозяйственного производства в загрязнении Псковско-Чудского озера и питающих его рек микроэлементами. Данных о содержании F^- в воде остальных рек, впадающих в озеро, пока нет. По всем микроэлементам, кроме As и Mn, модули их выноса с водосборных площадей рек Эмайыги и Великой по величине уступают модулям выноса с водосборных площадей малых рек северного берега озера (табл. 4). Следует отметить, что As тоже содержится в удобрениях и обладает высокой миграционной способностью (Добровольский, 1983; Pihlak, 1992).

Невзирая на малочисленность имеющихся данных, попытаемся хотя бы весьма приближенно оценить баланс некоторых микроэлементов в притоке воды в озеро по рассматриваемым нами рекам, водосборная площадь которых составляет 77,5% общей площади, а сток воды — 74% общего стока водосборной площади Псковско-Чудского озера. Исток воды из озера в р. Нарву мы брали равным средней многолетней норме стока — $331 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (Чудско-Псковское озеро, 1983). Результаты этого ориентировочного расчета приведены в табл. 5, откуда видно, что годовое поступление разных элементов из рек в озеро весьма различно и колеблется от 200 кг для Th до 5238 т для F. По весу микроэлементы, поступившие в озеро за год с водосборов рек, образуют следующий убывающий ряд: $\text{F} > \text{Mn} > \text{Ti} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Sr} > \text{Ni} > \text{Zr} > \text{Mo} > \text{V} > \text{U} > \text{Th}$. Вес этих же микроэлементов в годовом стоке воды из озера в р. Нарву позволяет их расположить в ряд, несколько отличающийся от предыдущего: $\text{F} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Sr} > \text{Zn} > \text{Zr} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Mo} > \text{V} > \text{U} > \text{Th}$. Отмеченная разница может, с одной стороны, быть вызвана неполнотой наших данных, а с

Ориентировочная оценка баланса микроэлементов Псковско-Чудского озера по их поступлению речным стоком и выносу рекой Нарвой

Таблица 5

Tabelle 5

Veranschlagung einer Mikroelementenbilanz im Wassereinfluss und -ausfluß der Peipussee

Элемент Elemente	Поступление микроэлементов из рек, кг/сут Eintrag der Mikroelemente aus den Flüssen in den Peipussee, kg/Tag						Вынос микроэлементов из озера** Export der Mikroelemente aus dem See		Разница между поступлением и выносом элементов Unterschied zwischen dem Eintrag und Export der Mikroelemente		
	Р. Ремнику Remniku	Р. Алайги Alajögi	Р. Раннапунгеря Rannapungerja	Р. Эмайги + Ахья Emajögi + Ahja	Р. Великая Velikaja	Σ*, кг/сут kg/Tag	Σ*, т/год T/Jahr	кг/сут kg/Tag	т/год T/Jahr	± т/год ± T/Jahr	± %
Ti	2,00	14,38	70,13	—	809,74	896,26	327,1	1715,90	626,3	-299,2	-91,5
V	0,02	0,16	0,63	—	8,10	8,91	3,2	17,16	6,3	-3,1	-96,9
Mn	1,96	4,42	8,01	635,36	1367,11	2016,86	736,2	829,35	302,7	433,5	58,9
Ni	0,73	1,86	2,40	96,28	144,40	245,67	89,7	171,59	62,6	27,1	30,2
Cu	1,20	6,57	45,08	85,97	408,92	547,74	199,9	580,55	211,9	-12,0	-6,0
Zn	6,76	8,05	20,04	134,11	431,86	600,82	219,3	428,98	156,6	62,7	28,6
As	0,03	0,08	0,15	58,46	257,77	316,49	115,5	97,24	35,5	80,0	69,3
Sr	2,76	27,08	7,35	—	269,91	307,10	112,1	571,97	208,8	-96,7	-86,3
Zr	3,46	12,10	27,38	—	134,96	177,90	64,9	285,98	104,4	-39,5	-60,9
Mo	0,07	0,27	1,07	—	22,94	24,35	8,9	25,74	9,4	-0,5	5,6
Th	0,01	0,02	0,15	—	0,27	0,45	0,2	0,57	0,2	0	0
U	0,02	0,08	0,69	—	8,10	8,89	3,2	14,30	5,2	-2,0	-66,7
Σ	19,02	75,08	183,08	1010,18*	3864,08	5151,44	1880,2	4739,33	1729,9	150,3	8,0
F-	—	—	—	5983,4	8367,3	14350,7	5238,0	14871,2	5428,0	-190,0	-3,6

Примечание. Проверк — данные отсутствуют; * — без учета поступления Ti, V, Sr, Zr, Mo, Th и U по рекам Эмайги и Ахья; ** — расчет сделан по норме стока 331 м³/с (Чудско-Псковское озеро, 1983).
Anmerkung. Strich — es fehlen die Angaben; * — Summiert ohne den Eintrag von Ti, V, Sr, Zr, Mo, Th und U aus den Flüssen Emajögi und Ahja; ** — Berechnet nach dem Abflußnorm des Narwa-Flusses — 331 m³·s⁻¹.

другой — процессами, протекающими в озере, о которых этот дебаланс может дать ценную информацию. Если принять во внимание, что на истоке мы учитываем весь годовой сток воды, а на поступлении только около 75—74% общего притока, то количественное преобладание некоторых элементов в стоке — явление естественное. Из табл. 5 видно, что в таких условиях расчета вынос значительно преобладает над поступлением у литофильных элементов V, Ti, Sr, Zr, U (Перельман, 1990; Овчинников, 1990). Менее четко это выражено у Cu, Mo и F, из которых первый относится к халькофильным, второй к сидерофильным и третий к литофильным элементам. Не исключено, что при полном охвате анализами всех поступающих в озеро водотоков поступление этих микроэлементов превышает их вынос, что говорит об их аккумуляции, или находится в равновесии, как это наблюдалось в балансе литофильного элемента Th. Поступление As, Mn, Ni и Zn преобладает над их выносом из озера. Из них первый и последний относятся к халькофильным, а Mn и Ni соответственно к литофильным и сидерофильным элементам. Все эти четыре микроэлемента отличаются высокой биофильностью (Перельман, 1990) и интенсивно усваиваются водными организмами. Они также легко сорбируются глинистыми и коллоидными частицами и гидроокислами железа. В восстановительных условиях они осаждаются на сероводородном геохимическом барьере в илах. Этими геохимическими особенностями, видимо, можно объяснить их дефицит в балансе, в то время как при заданных условиях расчета, небιοфильные или слабо биофильные элементы Ti, Zr, Sr, U в вытекающей из озера воде количественно преобладают над таковыми в поступающей воде. Следует отметить, что накопление биофильных элементов Fe, Zn, Cu и Mn также отмечено в озере Лиепаяс в Латвии (Вирцавс и др., 1990).

Существует ясно выраженная зависимость между количеством металлов, ежегодно рассеиваемых промышленностью в атмосфере Земли, и их кларками в земной коре. Эта зависимость описывается следующим уравнением регрессии (Овчинников, 1990):

$$\lg P_a = 3,569 + 0,587 \lg K \pm 1,420. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции $R_{P_a-K} = 0,671$. Здесь P_a — количество рассеиваемого в атмосфере элемента, тыс.т·год⁻¹; K — кларки элемента в земной коре, масс. %.

Микроэлементы, выбрасываемые промышленностью в атмосферу, переносятся воздушными течениями на значительные расстояния и по трассе их перемещения выпадают в составе осадков и сухих аэрозолей. На поверхности земли, подхваченные поверхностным стоком они могут попасть в реки и озера. Поэтому мы предполагаем, что между кларками микроэлементов в земной коре и его количеством, которое поступает по рекам в Псковско-Чудское озеро, может также существовать подобная зависимость. Путем математической обработки имеющихся данных (табл. 5) получены аналогичные (2) зависимости по отношению к этим же кларкам для годовых поступлений микроэлементов в Псковско-Чудское озеро стоком и для выноса их в р. Нарву (рис. 3), которые описывались соответственно уравнениями регрессии (3) и (4). Их коэффициенты оказались близкими к коэффициентам уравнения (2).

Поступление микроэлементов в озеро речным стоком:

$$\lg P_1 = 3,324 + 0,689 \lg K. \quad (3)$$

Коэффициент корреляции $R_{P_1-K} = 0,665$. Среднеквадратическое отклонение $(\lg K) \sigma_{n-1} = \pm 1,125$; $(\lg P_1) \sigma_{n-1} = \pm 1,167$.

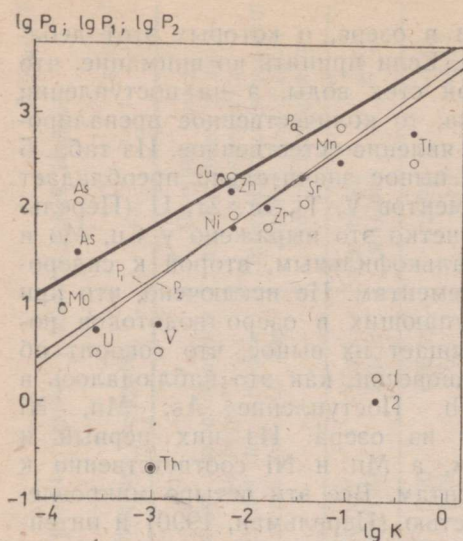


Рис. 3. Зависимость массы элементов, поступающих за год с речным стоком в Псковско-Чудское озеро (P_1 , т·год⁻¹), и выносимых из него в р. Нарву (P_2 , т·год⁻¹), а также количества элементов (P_a , тыс. т·год⁻¹), рассеиваемых в атмосфере Земли за год, от их кларков в земной коре (K , ‰). P_1 — поступление элементов в Псковско-Чудское озеро, P_2 — вынос элементов в р. Нарву, P_a — глобальное рассеивание элементов в атмосферу.

Abb. 3. Zusammenhang zwischen der Mikroelementenzufuhr aus den Flüssen in den Peipussee (P_1 , T/Jahr), der Mikroelementenwegfuhr aus dem Peipussee in den Narwa-Fluß (P_2 , T/Jahr), der globalen Mikroelementenemission in die Atmosphäre (P_a , 10³ T/Jahr) und dem Clarke der Mikroelemente in der Erdkruste (K , ‰).

Вынос микроэлементов в р. Нарву:

$$\lg P_2 = 3,431 + 0,732 \lg K. \quad (4)$$

Коэффициент корреляции $R_{P_2-K} = 0,737$. Среднеквадратическое отклонение $(\lg K)\sigma_{n-1} = \pm 1,125$; $(\lg P_2)\sigma_{n-1} = \pm 1,122$. Здесь P_1 и P_2 — обозначают количество элемента, поступившего в озеро за год по рекам или вынесенного из него, т·год⁻¹; K — кларки элемента в земной коре, масс. ‰.

Высокие коэффициенты корреляции R_{P_a-K} (уравнение (2)), R_{P_1-K} и R_{P_2-K} (уравнения (3) и (4)), близкие по величине, свидетельствуют о существовании достаточно тесной и близкой по характеру связи между кларками элементов в земной коре и годовым количеством их выброса в атмосферу промышленностью, а также поступлением в Псковско-Чудское озеро и выносом его речным стоком. Сказанное позволяет предполагать, что в загрязнении микроэлементами вод на водосборной площади и акватории Псковско-Чудского озера основную роль играют не местные источники, а источники, если не глобального, то регионального масштаба. Если это предположение верно, то должна существовать еще более тесная корреляционная связь, между глобальными выбросами микроэлементов в атмосферу и их содержанием в речном стоке. Анализ данных, приведенных Ф. Маккензи (Овчинников, 1990) о массе глобального годового выброса элементов в атмосферу Земли и их перемещении стоком рек, показывает, что, действительно, на глобальном уровне между ними существует более тесная связь, чем между кларками микроэлементов и выбросом, которая описывается уравнением регрессии (5) (рис. 4):

$$\lg P_R = 1,201 \lg P_a - 0,062. \quad (5)$$

Коэффициент корреляции $R_{P_R-P_a}$ равен 0,845; здесь P_a — глобальный годовой выброс элементов в атмосферу земли, т·год⁻¹; P_R — глобальный перенос элемента речным стоком, т·год⁻¹.

На рис. 5 показана зависимость между глобальным рассеиванием элементов (P_a) и их поступлением по рекам и оттоком из Псковско-Чудского озера (P). Эта зависимость описывается следующим уравнением регрессии:

$$\lg P = 1,092 \lg P_a - 3,717. \quad (6)$$

Рис. 4. Связь между массой элементов, перемещаемых речным стоком (P_R), и их выбросом в атмосферу Земли (P_a), по данным Ф. Маккензи (Овчинников, 1990).

Abb. 4. Zusammenhang zwischen den globalen Mikroelementenjahresfracht der Flüsse (P_R , T/Jahr) und der globalen Mikroelementenemission in die Atmosphäre (P_a , T/Jahr) nach F. Mackenzie (Овчинников, 1990).

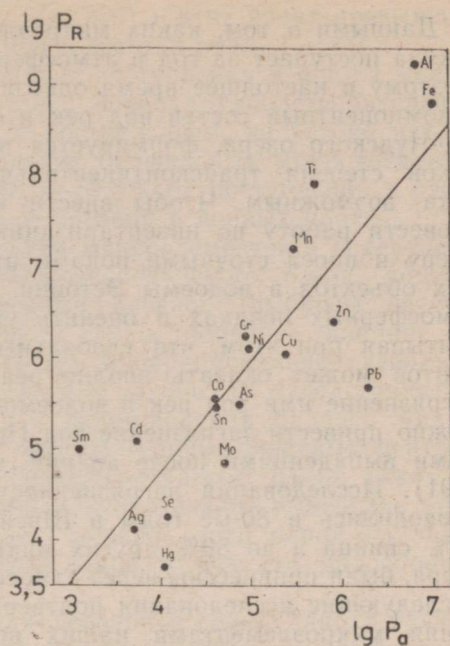
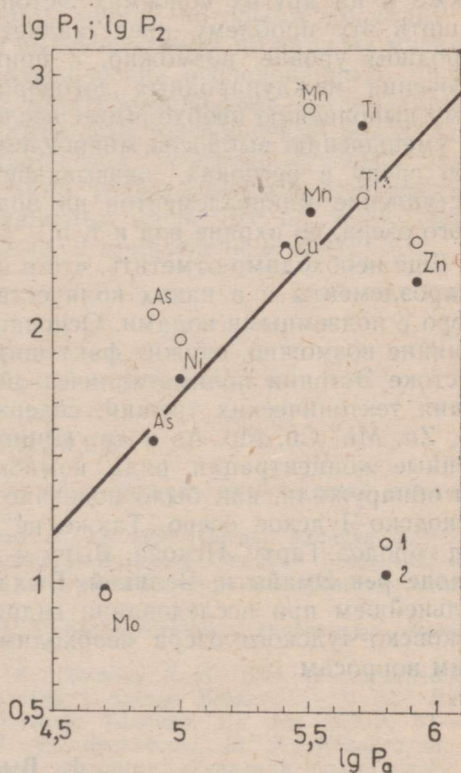


Рис. 5. Связь между массой элементов, ежегодно перемещаемых речным стоком в Чудское озеро (P_1) и выносимых в р. Нарву (P_2), и их глобальным выбросом в атмосферу (P_a), по данным Ф. Маккензи (Овчинников, 1990). 1 — поступление в озеро, т/год, 2 — вынос в р. Нарву, т/год.

Abb. 5. Zusammenhang zwischen der Mikroelementenzufuhr aus den Flüssen in den Peipussee (P_1 , T/Jahr), der Mikroelementenwegfuhr aus dem Peipussee in den Narwa-Fluß (P_2 , T/Jahr) und der globalen Mikroelementenemission in die Atmosphäre (P_a , T/Jahr). 1 — Zufuhr in den Peipussee, 2 — Wegfuhr in den Narwa-Fluß.



Коэффициент корреляции R_{P-P_a} равен 0,802, что также свидетельствует о наличии более тесной связи между рассматриваемыми показателями, чем по зависимостям (3) и (4). Отметим также, что по уравнению (6) она более тесная, чем между выбросом микроэлементов с летучей золой сланцевых электростанций (P_A) и их количеством в стоках рек (P) (см. уравнение (1)).

Данными о том, каких микроэлементов и в каком количестве и откуда поступает за год в атмосферу Эстонии, авторы не располагают. Поэтому в настоящее время однозначно оценить в какой степени микрокомпонентный состав вод рек и озер Эстонии, и в их числе Псковско-Чудского озера, формируется выбросами местных источников и в какой степени трансконтинентальным переносом, не представляется пока возможным. Чтобы внести ясность в этот вопрос необходимо провести работу по инвентаризации выброса микроэлементов в атмосферу и внося сточными водами промышленных и сельскохозяйственных объектов в водоемы Эстонии, а также изучить их содержание в атмосферных осадках и оценить удельные количества их выпадения, учитывая при этом, что глобальный атмосферный перенос микроэлементов может оказать вполне реальное и существенное влияние на загрязнение ими вод рек и водоемов. В качестве подтверждения этому можно привести загрязнение вод Псковско-Чудского озера радиоактивными выпадениями после аварии на Чернобыльской АЭС (Пихлак, 1991). Исследования загрязненности озер микроэлементами, которые проводились в 80-ые годы в Швейцарии, показали также, что около 80% свинца и до 50% других микроэлементов, поступивших за год в озера, были привнесены через атмосферу (Kummert, Stumin, 1989). Если последующие исследования подтвердят, что основной причиной загрязнения микроэлементами наших водоемов окажется трансграничный перенос, то возможности бороться собственными силами против ухудшения экологической обстановки на Псковско-Чудском озере, а также и на других водоемах Эстонии, сводятся практически к нулю. Решить эту проблему представляется возможным только на международном уровне, возможно, с привлечением ЮНЕСКО и путем заключения международных договоров между странами по комплексному выполнению необходимых исследований, проведению мероприятий по уменьшению выбросов микроэлементов в атмосферу и (или) в водную среду в регионах, оказывающих непосредственное влияние на поступление микроэлементов на водосборную площадь Псковско-Чудского озера, по охране вод и т. п.

Еще необходимо отметить, что в настоящее время мы не знаем какие микроэлементы и в каких количествах поступают в Псковско-Чудское озеро с подземными водами. Основанием для предположения, что такое влияние возможно, служит факт широкого распространения на Северо-Востоке Эстонии полиметаллической минерализации материала заполнения тектонических трещин, содержащего повышенные концентрации Pb, Zn, Mn, Cu, Mo, As и др. (Ruiga, 1961; Вахер и др., 1964). Повышенные концентрации ряда компонентов этой ассоциации металлов мы обнаружили, как было показано выше, в воде рек, поступающих в Псковско-Чудское озеро. Также не изучен вопрос о влиянии сточных вод городов Тарту, Пскова, Выру и др. на содержание микроэлементов в воде рек Эмайыги, Великой, Выханду и др. Поэтому считаем, что в дальнейшем при исследовании гидрогеохимии вод бассейна водосбора Псковско-Чудского озера необходимо должное внимание уделять и этим вопросам.

4. Выводы

Приведенные результаты предварительных исследований содержания микроэлементов в воде питающих Псковско-Чудское озеро рек показали, что с речным стоком в озеро поступает значительное количество различных микроэлементов, в том числе также токсичных, которые могут оказать губительное влияние на биоту озера, так как

концентрации некоторых из них (Cu, Zn, Mn) в этих водах превышают ПДК для рыбохозяйственных водоемов в десятки раз.

Ориентировочный (не полный) баланс поступления и оттока микроэлементов для Псковско-Чудского озера показал удовлетворительную сходимость. Однако, по сравнению с поступлением, на истоке наблюдается существенный дефицит нескольких биофильных микроэлементов (Mn, Ni, Zn, As), который достиг 28,6—69,3% от поступлений в озеро вследствие их поглощения биотой и отложения в донных илах.

Основными источниками поступления микроэлементов в поверхностные воды водосборной площади Псковско-Чудского озера, видимо, являются: трансграничный атмосферный перенос (выбросы летучей сланцевой золы, очевидно, оказывают лишь побочное влияние на баланс микроэлементов в речном стоке) и нерациональное использование минеральных удобрений в сельском хозяйстве. Представляется возможным участие подземных вод в формировании баланса микроэлементов озера. Не изучена роль городов и промышленных центров, расположенных на впадающих в Псковско-Чудское озеро реках, в загрязнении его вод микроэлементами. Окончательное выяснение этих, пока еще слабо изученных вопросов, должно стать одной из задач будущих исследований гидрогеохимии озера и вод его водосборной площади.

Псковско-Чудское озеро имеет для Эстонии и северо-запада России важное значение как крупный резерв пресной воды, как рыбохозяйственный водоем и зона рекреации, а также как артерия водного транспорта. Поэтому его экологическое состояние не может не заинтересовать Эстонию и Россию, граница между которыми проходит по акватории этого водоема. Учитывая вышесказанное, по нашему мнению, следует продолжать начатые гидрохимические исследования и проводить их комплексно и совместно с заинтересованными организациями и институтами России. Если результаты этих исследований подтвердят, что основным источником загрязнения вод Псковско-Чудского озера микроэлементами является их дальний трансграничный атмосферный перенос, то необходимо принять защитные меры уже на более широком международном уровне, возможно, с привлечением ЮНЕСКО.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеевко В. А. 1989. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. Минск, Высшая школа.
- Аничков С. И., Сальчикова Е. В., Лебедева Л. Ю. 1984. Оценка влияния выбросов Прибалтийской ГРЭС на загрязнение воздушного бассейна бенз(а)пиреном и токсичными микроэлементами. — Окружающая среда и здоровье населения. Тез. докл. Таллинн, 127—128.
- Бессонов Н. М., Привезенцев Ю. А. 1987. Рыбохозяйственная гидрохимия. Москва, Агрохимиздат.
- Вахер Р. М., Кууспалу Т. И., Пуура В. А., Эрисалу Э. К. 1964. О геологическом положении сульфидных рудопроявлений в районе Ульясте. — В кн.: Литология палеозойских отложений Эстонии. Таллинн, ИГ АН ЭССР, 33—53.
- Вирцаас М. В., Вирцава Д. К., Роне В. Ф., Ванковский Ю. А., Козлова М. Б. 1990. Изучение уровня загрязнения тяжелыми металлами воды озера. — VI научная конференция по аналитической химии Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской области. Тез. докл. Рига, 148.
- Дамбург Н. А., Мединс И. В., Тауре И. Я., Вирцаас М. В. 1989. Возможности нейтронно-активационного анализа природных объектов для оценки состояния окружающей среды Латвии. Саласпилс, ИФ АН Латв. ССР.
- Добровольский В. В. 1983. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. Москва, Мысль.

- Израэль Ю. А., Назаров И. М., Прессман А. Я., Ровинский Ф. Я., Рябошапко А. Г., Филиппова Л. М. 1989. Кислотные дожди. Ленинград, Гидрометеиздат.
- Кист А. А. 1987. Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии. Ташкент, Фан.
- Ковальский В. В. 1974. Геохимическая экология. Москва, Наука.
- Никаноров А. М. 1989. Гидрохимия. Ленинград, Гидрометеиздат.
- Овчинников Л. Н. 1990. Прикладная геохимия. Москва, Недра.
- Паалме Г. 1979. О проблемах загрязнения атмосферного воздуха в сланцевом бассейне. — В кн.: Состояние загрязнения окружающей среды Северной Эстонии. Таллинн, АН ЭССР, 123—160.
- Пелекис Э. Э., Пелекис Л. Л., Тауре И. Я., Липпмаа Э. Т., Маремяэ Э. Я., Пихлак А. А. 1984. Инструментальное нейтронно-активационное определение состава проб фосфоритовых руд, диктионемовых сланцев и других природных объектов Эстонской ССР. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн., 1, 3—9.
- Перельман А. И. 1990. Атомы-спутники. Москва, Наука.
- Пец А. И., Ваганов П. А., Турбас Э. М., Фелицин С. В., Штангеева И. В. 1990. Редкие и рассеянные элементы в луговых травах. — VI научная конф. по аналит. хим. Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской области. Тез. докл. Рига, 176.
- Пец А. И., Ваганов П. А., Киот И., Халдна Ю. Л., Швенке Г., Шнур К., Юга Р. Я. 1985. Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС. — Горючие сланцы, 2/4, 379—390.
- Пихлак А., Маремяэ Э., Линдпере А., Миллиус А., Стараст Х. 1987. Гидрохимическое состояние вод Псковско-Чудского озера в июне 1985 г. — Изв. АН ЭССР. Биол., 36, 2, 133—145.
- Пихлак А. 1991. Загрязнение Псковско-Чудского озера радионуклидами вследствие аварии на Чернобыльской АЭС по данным опробования воды от 13—14 мая 1986 г. — Изв. АН Эстонии. Биол., 40, 3, 165—175.
- Раукас А. 1981. О вещественном составе донных отложений Псковско-Чудского озера. — В кн.: Донные отложения Псковско-Чудского озера. Таллинн, 23—41.
- Силла Р. 1991. Влияние загрязнения окружающей среды на здоровье детей в Северо-Восточной Эстонии. — Развитие и здоровье молодежи Эстонии. Тез. докл. Таллинн, 54—57.
- Тамм О. М., Васильева Э. М., Керде А. Я., Халликсоо У. А., Бирк К. Ф. 1984. Гигиенические проблемы охраны воды и атмосферного воздуха в Эстонской ССР. — Окружающая среда и здоровье населения. Тез. докл. Таллинн, 53—57.
- Чудско-Псковское озеро (под ред. А. А. Соколова). 1983. Ленинград.
- Arro, H., Prikk, A., Loosaar, J. 1991. Ohubasseini saastumine ja põlevkivielektri jaamad. — Kaasaegse ökoloogia probleemid. Ökoloogia ja energeetika. Eesti V ökol. konv. teesid. Tartu, 10—13.
- Bowen, H. J. M. 1966. Trace elements in biochemistry. New York; London, Academic Press.
- Glushankova, M., Pashkova, I., Chernokozheva, I. 1991. Accumulation of heavy metals in the soft tissues and shells of Dreissena polymorpha (Pallas) in Lake Peipsi-Pihkva. — Proc. Estonian Acad. Sci. Ecol., 1, 3, 115—121.
- Kummert, M., Stumm, W. 1989. Gewässer als Ökosysteme. Grundlagen des Gewässerschutzes. Zürich.
- Laigna, K.-O., Joosep, E. 1989. Oht õhust. — Horisont, 3, 12—15.
- Lapo, A., Vdovets, M. 1991. Heavy metals in the environment of the Kohtla-Järve area, Estonia. — Oil Shale, 8, 2, 169—176.
- Lepane, V., Ott, R., Hödrejäre, H. 1990. Raskemetallidest Peipsi järve setetes. — Rmt.: Peipsi järve seisund. Tartu, Eesti TA ZBI, 59—61.
- Lindpere, A., Starast, H., Milius, A., Pihlak, A. 1987. Peipsi-Pihkva järve vee omadused ja nende seos bioloogiliste elementidega. — Eesti TA Toim. Biol., 36, 2, 146—156.
- Pihlak, A. 1992. Mõnda mikroelementidest fosfaatmaakides ja nendest saadavates väetistes. Tallinn.
- Pihlak, A., Maremäe, E. 1991. Mõningate mikroelementide sisaldusest Peipsi-Pihkva järve ja sellesse suubuvate jõgede vees. — Kaasaegse ökoloogia probleemid. Ökoloogia ja energeetika. Eesti V ökol. konv. teesid. Tartu, 124—126.
- Punning, J.-M. 1991. Mõningate raskemetallide jaotuse seaduspärasusest Eesti lumekattes. — Kaasaegse ökoloogia probleemid. Ökoloogia ja energeetika. Eesti V ökol. konv. teesid. Tartu, 134—135.
- Puura, V. 1961. Mõningaid andmeid mikroelementide geokeemiast Kirde-Eesti aluspõhjas. — Geoloogilised märkmed. Tallinn, ENSV TA LUS, 1, 39—43.
- Simm, H. 1975. Eesti pinnavee hüdrokeemia. Tallinn.
- Simm, H. 1990. Tulemusi ja puudujääke Peipsi ühisuurimises. Tartu, Eesti TA ZBI, 9.

MÖNINGATE MIKROELEMENTIDE SISSEKANDEST PEIPSI-PIHKVA JÄRVE

Uuringud tehti aastail 1984—1990 Peipsi-Pihkva järve suubuvate jõgede — Velikaja, Emajõe, Rannapungerja, Alajõe ja Remniku oja suudmes (joon. 1A, B). Nendest kaks esimest dreenevad 75,8% Peipsi-Pihkva järve valglast, ülejäänud kolm ainult 1,6% sellest, kuid kõik nad on erineval astmel ja viisil mõjutatud inimtegevusest (tab. 2). Mikrokomponentide F, Ti, V, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Mo, Th ja U sisaldus vees määrati veeproovide väljaurutamisel saadud tahke jäägi neutronaktivsiooni meetoditega Läti TA Füüsika Instituudis ja on esitatud tabelis 3.

Saadud andmeil ületavad järve toitvate jõgede vetes kalamajanduslike veekogude lubatud piirkontsentratsiooni (LPK) keskmine Ni sisaldus 1,2, Mn — 5,8, Zn — 6,5 ja Cu — 36,6 korda. Rannapungerja jõe vees ületas Cu sisaldus LPK kuni 67,5 korda; Remniku oja vees Ni sisaldus 2,1 ja Zn sisaldus kuni 19,6 korda; Velikaja jõe vees Mn ja As sisaldus vastavalt 10,1 ja 1,9 korda. Toksiliste mikroelementide sisaldus järve toitvate jõgede vees avaldab negatiivset mõju kogu järve ökosüsteemile.

Eestis põlevkivikütusel töötavate elektriamaade lendtuhas sisalduvate mikroelementide kontsentratsioonide võrdlus settekivimite klarkidega ning nimetatud jõgede vees leiduvate samade elementide sisalduse võrdlus jõevee klarkidega, samuti nende elektriamaade lendtuhasiga õhku paisatud mikroelementide hulga võrdlus jõgedest järve sissekantava hulga (valem¹ (1), joon. 2) panevad kahtlema selles, et põlevkivielektriamaad võiksid olla Peipsi-Pihkva järve vee põhisaastajateks mikroelementidega.

Jõgede valglatelt mikroelementide ärakande moodulid (tab. 4) ja nende võrdlus koos väetistega mulda sattuvate mikroelementide ühikuhulgaga lubavad oletada, et väetiste liigne ja ebaratsionaalne kasutamine võib osutada üheks peamiseks järve toitvate jõgede suure mikrokomponentide koormuse põhjustajaks. Probleemi on veel vähe uuritud ja küsimuse lahendamine nõuab erisuunitlustega uuringuid.

Tabelis 5 on toodud võrdlevad arvutusandmed ööpäevas ja aastas Emajöest, Alajöest, Velikaja ja Rannapungerja jõest ning Remniku ojast Peipsi-Pihkva järve sissekantavate ja sellest Narva jõkke väljakantavate mikrokomponentide hulga kohta. Hoolimata puudulikest lähteandmetest olid võrdluse tulemused suhteliselt rahuldavad. Peipsi-Pihkva järve aastas sissekantav üllaloetletud mikroelementide koguhulk oli selle arvutuse järgi 7118,2 tonni (sellest F — 5238 tonni) ja Peipsist Narva jõkke väljakantav hulk 7157,9 tonni (sellest F — 5478 tonni). Biofiilsete mikroelementide As, Mn, Ni ja Zn akumulatsioonid järves on kahtlema väärtusega, Cu ja Mo suhtes mitte piisavalt selge.

Tabeli 5 andmete võrdlus kirjanduses tooduga ning nende põhjal tehtud arvutuste tulemused (valemid (1)—(6); joon. 2—5) lubavad üsnagi põhjendatult oletada, et Peipsi-Pihkva järve vee üks põhilisi mikrokomponentidega saastumise allikaid on elementide kaugülekanne õhuvooludega. Kui edaspidised uuringud seda kinnitavad, siis on selge, et seesuguse saastumise vähendamine saab olla võimalik ainult rahvusvahelise koostöö tulemusel rakendatavate meetmete kaudu UNESCO tasandil.

Senini on veel selgitamata, missuguse osa moodustavad Peipsi-Pihkva järve mikroelementide bilansis järve suubuvad põhjaveed ning linnade ja tööstusettevõtete heitveed.

Kuna Peipsi-Pihkva järv on Eesti ja Venemaa ühisvaldus, peaksid mõlemad olema selle vee- ja kalamajandusliku, veetranspordialase ning rekreatiivse tähtsusega veekogu ökoloogilisest heaolust huvitatud. Ülaltoodud probleemide lahendamine peaks kujunema juba lähitulevikus mõlema naaberrügi vahel tiheda teadus- ja majanduskoostöö alaks.

ÜBER DEN EINTRAG EINIGER MIKROELEMENTE IN DEN PEIPUSSEE

Der Peipussee, (als Ganzes) ist einer der größten Seen von Europa und der größte in Estland. Er stellt ein Gewässersystem vor, das aus drei miteinander verbundenen Seen entsteht: aus dem ursprünglichen Peipussee, dem Lämmijärv und dem Pleskauer See, (Abbildung 1A) und das eine gesamte Wasserfläche von etwa 3558 km² und ein Einzugsgebiet von 47 800 km² hat. In den Peipussee fallen etwa 240 Flüsse und Bäche. Aus ihm heraus fließt in den Finnischen Meerbusen aber nur der Narwa-Fluß allein, dessen Strom einen Wasserdebit von zirka 331 m³ · s⁻¹ hat.

Der Peipussee liegt an der estnisch-russischen Grenze, die ihn vom Norden nach Süden zerteilt. Deswegen hat der See für die beiden Länder eine große Bedeutung als Süßwasserreserve, Fischereibezirk, Erholungsort und Wassertransportmagistrale.

Der Peipussee ist geologisch, geographisch, hydrologisch, hydrobiologisch und hydrochemisch gut erforscht. Trotzdem hat man dabei — bis in die letzte Zeit hinein — dem Gehalt von Mikroelementen und Schwermetallen im Gewässer des Peipussees und in den dahin mündenden Flüssen keine genügende Aufmerksamkeit geschenkt. Die Interessen der Forscher waren meistens auf den Mikroelementengehalt in den Sedimenten und Geweben der im Seewasser lebenden Organismen gerichtet.

Bei den in dem vorliegenden Artikel beschriebenen Forschungen stellten sich die Autoren die Aufgabe, unsere Kenntnisse in diesem Problemkreis nach Kräften zu erweitern. Die Arbeit wurde im Rahmen eines Peipussee-Forschungsprogramms für die Jahre 1984—1990 durchgeführt. Doch müssen die Resultate als vorläufig betrachtet werden, weil es den Forschern wegen der von ihnen unabhängigen Umständen nicht möglich war, die Mikroelementengehalt Untersuchungen des Seewassers in der veranschlagten Zahl der Proben durchzuführen.

Der Gehalt von Ti, V, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Th und U im Wasser der Flüsse Narwa, Velikaja, Emajõgi, Rannapungerja, Alajõgi und des Baches Remniku (Abbildungen 1A, 1B) wurde mit Hilfe von Neutronenaktivierungsverfahren in dem Evaporierungsrest der Wasserproben festgesetzt (Tabelle 3). Die Proben wurden im Laboratorium des Physikalischen Institutes der Akademie der Wissenschaften der Republik Lettland analysiert.

Die hydrographischen Daten der untersuchten Flüsse sind in der Tabelle 2 angeführt. Ihr gesamtes Einzugsgebiet ist 37 036 km² groß und bildet etwa 77,5% von dem Einzugsgebiet des Peipussees und ihr gesamter Abfluß in den Peipussee bildet 245,9 m³·s⁻¹ oder etwa 74,3% von dem Wasserdebit des Narwa-Flusses. Die Einzugsgebiete dieser Flüsse sind in verschiedenen Ausmaßen anthropogen belastet. Am mindesten betrifft die Belastung den aus einem unbesiedelten Taigaurwald ausfließenden Bach Remniku und den aus einem dünn besiedelten Landwirtschaftsgebiet und moorigen Wäldern ausfließenden Fluss Alajõgi (Abbildung 1B). Doch können die Einzugsgebiete auch dieser Wasserströme von den aus dem naheliegenden Bergbau und Industriegebiet stammenden Immissionen der Atmosphäre in gewissem Maße beeinflusst sein. Die Einzugsgebiete der Flüsse Emajõgi und Velikaja sind durch landwirtschaftliche, kommunale und industrielle Verunreinigungen belastet (Abbildung 1A). Industriell schwer belastet ist der Fluß Rannapungerja durch die Abwässer aus dem Untertage-Bergbaubetrieb „Estonia“ und die Brennschieferaufbereitungsanlagen (Abbildung 1B). Die Untersuchungsdaten zeigten an, daß der Gehalt in den Fließgewässern, die den Peipussee speisen, die quantitativen Grenzwerte für fischwirtschaftliche Gewässer von Ni — ca. 1,2, Mn — ca. 5,8, Zn — ca. 6,5 und Cu — ca. 36,6 mal übertroffen ist. So hohe Metallkonzentrationen in Zuflüssen in den See müssen nicht nur quantitative, sondern auch qualitative Veränderungen in der Zusammensetzung der aquatischen Ökosysteme und andere negative Auswirkungen in dem Peipussee verursachen. Bisher hat man diese Zusammenhänge noch nicht untersucht.

Die Mikroelementenkonzentrationen im Flugstaub der mit dem Brennschiefer geheizten Kraftwerke im Vergleich mit dem Clarke der Sedimente und dem Clarke der Flusswässer (Tabelle 1) und ebenso die Metallmengen, die mit dem Flugstaub jährlich in die Atmosphäre emittiert werden, im Vergleich mit den Metallmengen im jährlichen Zuflusse in den Peipussee (Abbildung 2), erlauben die Richtigkeit der Meinung zu bezweifeln, daß die Flugstaubemission aus diesen sich im Nordosten Estlands befindenen Kraftwerken die Ursache der Verschmutzung von Peipussee durch Mikroelemente ist.

Die Abschwemmungsintensität der Mikroelemente aus den Einzugsgebieten der den Peipussee speisenden Flüsse (Tabelle 4), im Vergleich mit dem Spezialgehalt von den Mikroelementen in den chemischen Düngemitteln, erlaubt zu behaupten, daß das unangemessene und unzweckmäßige Verwenden von chemischen Düngemitteln auch eine Ursache der Fließwasserbelastung mit Mikroelementen sein kann.

In der Tabelle 5 ist eine Veranschlagung einer Mikroelementenbilanz gebracht. Die Rechnungsergebnisse (Gleichungen 1, 2, 3, 4, 5, 6 und Abbildungen 2, 3, 4 und 5) erlauben zu behaupten, daß die Mikroelementenbelastung der den Peipussee speisenden, Fließgewässer grundsätzlich aus der Atmosphäre stammt. Dabei haben die örtlichen Luftverschmutzungsquellen, der globalen, über große Fernen durch die Luft transportierten Mikroelementenemission gegenüber nur eine untergeordnete Bedeutung.

Wenn weitere Forschungen diese unsere Behauptungen bestätigen werden, wird es klar, daß es den Peipussee gegen Mikroelementenbelastung zu schützen möglich sein wird nur durch die Ursachenbekämpfung in verschiedenen Bereichen der wirtschaftlichen Tätigkeit. Und das nicht nur im Region, sondern auch, an erster Stelle, durch Verwendung von internationalen Maßnahmen (auf dem Niveau von UNESCO) gegen Mikroelementenemissionen, deren Rolle man eben noch oft unterschätzt.