

УДК 556.555.8(574.524)

Д. Н. Гарькуша, Ю. А. Фёдоров

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА В ПОВЕРХНОСТНЫХ  
ВОДОЕМАХ ПРИ ИХ ЗНАЧИТЕЛЬНОМ  
ЗАГРЯЗНЕНИИ КАДМИЕМ<sup>1</sup>**

Модельный эксперимент, проведенный в мезокосмах, установленных на рыбноводном пруду, позволил воспроизвести особенности образования метана в условиях мощного разового воздействия на водную экосистему одного из самых токсичных тяжелых металлов — кадмия. Поступление кадмия в количестве, существенно превышающем ПДК, вызывает гибель гидробионтов, постепенную их деструкцию и седиментацию на дно мезокосмов, что приводит к снижению содержания растворенного в воде кислорода и, как следствие, к активизации анаэробных процессов, в том числе метаногенеза, в донных отложениях и воде.

*Ключевые слова:* мезокосмы, водная толща, газовый режим, метан, кадмий.

Газовый режим является важным показателем экологического состояния водных экосистем. Метан — один из основных компонентов газового состава вод, образуется биохимическим путем при деградации органического вещества сообществом метанообразующих бактерий. Накопление и систематизация данных по содержанию метана в разнообразных водоемах и водотоках суши [2, 3, 13—16] показали, что этот газ постоянно присутствует в воде и донных отложениях, а его уровень отражает интенсивность и направленность продукционно-деструкционных процессов, а, следовательно, степень евтрофирования и загрязнения органическими веществами водных объектов.

Содержание метана в воде водотоков и водоемов суши зависит от соотношения, с одной стороны, его потока из донных отложений, непосредственного образования в воде, поступления с поверхности водосбора, в том числе с притоками и в составе промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод, с другой стороны — окисления метана в воде и его эмиссии в атмосферу. На соотношение перечисленных приходных и расходных частей баланса метана оказывают влияние как естественные факторы, в первую очередь климатические и гидрологические условия, контролирующие се-

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-05-00420, НШ-5548.2014.5.

© Д. Н. Гарькуша, Ю. А. Фёдоров, 2014

зонную и суточную динамику физико-химических и биохимических процессов, так и антропогенное воздействие, накладывающееся на природные факторы и процессы [16].

В условиях нарастающего антропогенного воздействия особую актуальность приобретают исследования, направленные на изучение связи метана с содержанием наиболее опасных и распространенных поллютантов, поступление которых в водные объекты может носить как хронический характер, так и быть обусловлено импактными аварийными сбросами сточных вод.

Для изучения влияния последних на газовый режим авторами был проведен оригинальный эксперимент, позволивший смоделировать особенности формирования уровня содержания метана в условиях мощного кратковременного воздействия на водную экосистему одного из самых токсичных тяжелых металлов — кадмия. Кадмий отнесен Российским СанПиНом ко 2-му классу опасности — «высокоопасные вещества», его ПДК (рыбохозяйственная) составляет 5 мкг/дм<sup>3</sup>. Степень токсичности кадмия, как и многих других тяжелых металлов, зависит от форм нахождения в водной среде [8, 9].

**Материал и методика исследований.** Модельный эксперимент на зимовальном рыбоводном пруду, заполняемом из р. Дон, проведен в июле-августе в течение 24 сут. Пруд имеет прямоугольную форму со сторонами 200×100 м. При постановке модельных экспериментов применялись «гибкие» (пленочные) мезокосмы [10].

Мезокосмы устанавливали на мелководном незагрязненном участке пруда в зоне проникновения солнечного света. Донные отложения здесь представлены толщей (до 10—15 см) глинистых илов с повышенным содержанием органических веществ, перекрытых небольшим количеством водорослей. Всего было установлено 5 мезокосмов унифицированной конструкции, объемом ~4 м<sup>3</sup> и высотой 1,5 м, позволяющих выделять объем воды от поверхности до дна. Изолирующим материалом служила полиэтиленовая пленка толщиной около 100 мкм. Основание из пластика углубляли в дно водного объекта. На поверхности пленка удерживалась пластиковым кольцом диаметром 2 м, подвязанным на леера, закрепленные вдоль мостков, построенных специально для проведения эксперимента. С мостков синхронно в каждом мезокосме с определенной временной периодичностью отбирали интегральные пробы воды объемом 1,5 литра. Помимо содержания метана, контролировали следующие параметры экосистемы: температуру воды, содержание в воде кадмия и растворенного кислорода, величину рН, количество взвешенных веществ и скорость их осаждения на дно мезокосмов. Ряд измерений проводили непосредственно *in situ* (температура воды, концентрация кислорода и рН). Первоначально среда во всех мезокосмах была одна и та же, а содержание кадмия соответствовало фоновым участкам. Первый мезокосм (№ 1) оставили без добавок кадмия (II) — для контрольных замеров, в остальные вносили различные концентрации CdSO<sub>4</sub> (табл. 1). Мезокосм № 5 был с перекрытым полиэтиленовой пленкой дном и не имел контакта с донными отложениями. Перед внесением добавок мезокосмы отста-

## 1. Величина и сроки внесения добавок кадмия в воду мезокосмов

Номера мезокосмов	Добавка CdSO <sub>4</sub> (в пересчете на Cd <sup>2+</sup> )		Сроки внесения добавок
	мкг/дм <sup>3</sup>	ПДК	
1	Не вносили	0	Не вносили
2	250	50	Однократно в 1-е сутки
3	500	100	То же
4	750	150	То же
5	500	100	То же

ивались в течение двух суток для осаждения взвеси, поднятой со дна при их установке.

Отбор, транспортировка, хранение проб и последующее определение содержания в них кадмия и взвешенных веществ выполнены по общепринятым в системе Росгидромета стандартным методикам [11, 12]. Температура и содержание в воде растворенного кислорода измерены с помощью электродов портативного оксиметра «Охi 330i», величины рН — с помощью электродов портативного рН метра иономера «Экотест 2000».

Фильтрацию проб воды объемом 1,0 дм<sup>3</sup> для определения содержания взвешенных веществ осуществляли через предварительно очищенные и взвешенные мембранные фильтры Владипор (г. Владимир) типа МФАС-ВА с размером пор 0,45 мкм. Часть фильтрата и часть нефильтрованной пробы (по 0,2 дм<sup>3</sup>) консервировали азотной кислотой для последующего определения в них концентрации кадмия. Измерение концентрации кадмия в нефильтрованных и фильтрованных пробах выполнялось в лаборатории Гидрохимического института на АА-спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА», что позволило оценить валовое содержание и растворенную форму кадмия<sup>2</sup>.

В мезокосмах № 3 и 4 для определения массы осадка, выпавшего на дно за время проведения эксперимента, были установлены седиментационные ловушки, представляющие собой пластиковые емкости с площадью осаждения 0,02 м<sup>2</sup>. Ловушки аккуратно опускали на леске на дно мезокосмов. Каждая ловушка снабжена устройством (крышкой), срабатывающим при подъеме ловушки на поверхность и закрывающим ее содержимое от остальной водной массы. После подъема ловушки на поверхность на ее место аккуратно устанавливали новую. В первые трое суток эксперимента ловушки меняли каждые сутки. Далее смена ловушек производилась на 5, 8, 11, 14, 19 и 24-е сутки (экспозиция от 2 до 5 сут), то есть совпадала по времени с отбором проб воды для анализа выше обозначенных ингредиентов. Ловушки с накопленным осадком транспортировали в лабораторию, где проводили точное отстаивание и последующий слив отстоявшейся воды из ловушек. Оставшуюся в ловушках часть воды с осадком пропускали через бумажные

<sup>2</sup> Авторы благодарят сотрудников Гидрохимического института Н. С. Тамбиеву и Т. В. Князеву за определение содержания метана и кадмия.

обеззоленные фильтры «синяя лента», сложенные в виде простой воронки. После чего фильтры с осадком высушивали двое суток при комнатной температуре и взвешивали с помощью анализатора влажности MA 30 (*Sartorius*), принцип действия которого основан на прогреве образца инфракрасным излучением до постоянного веса с автоматическим взвешиванием в процессе сушки (при 105°C) и отображением результата измерения на дисплее. Прибор оснащен взвешивающей системой с ценой деления 1 мг и погрешностью измерения 0,05%.

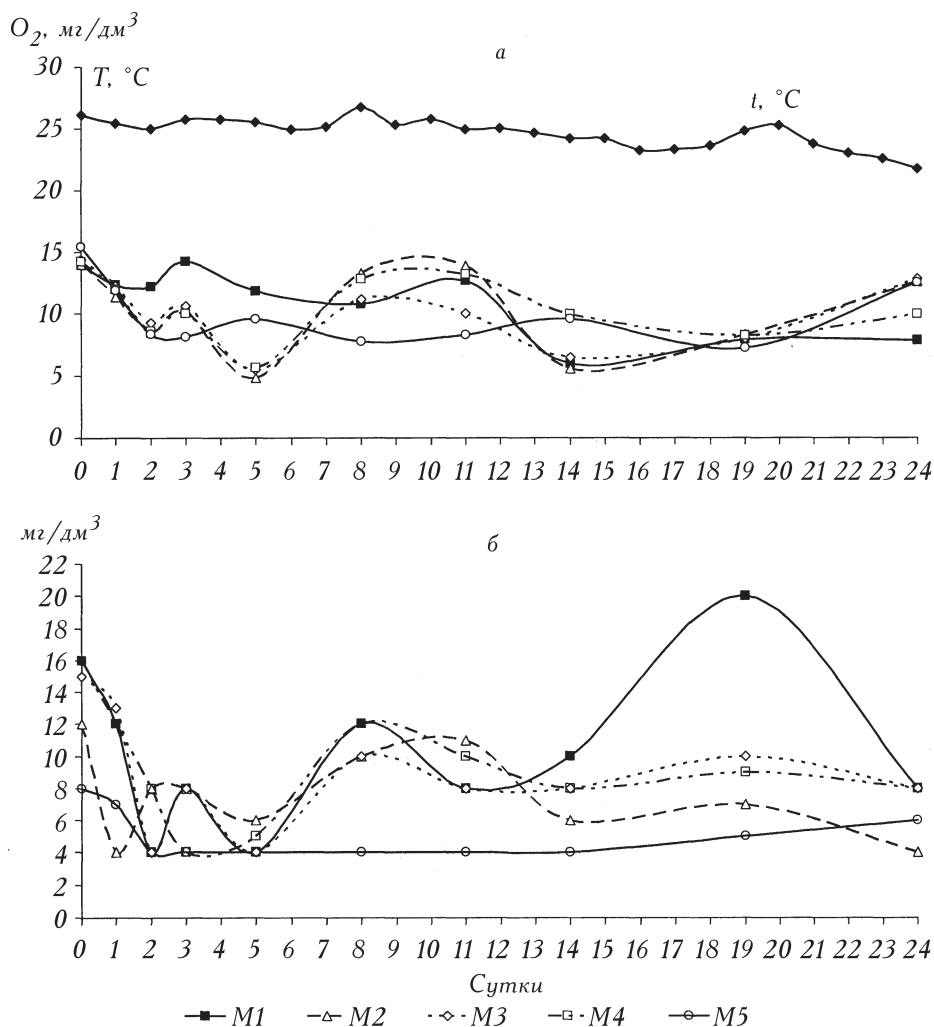
Отбор проб воды на метан осуществляли в стандартные стеклянные флаконы полной вместимостью 42 мл, подготовленные для парофазного анализа. Флаконы откалиброваны, имеют риск для точного отмеривания объема пробы (фиксированный воздушный объем 5 мл) и навинчивающиеся пластмассовые крышки с отверстиями для ввода иглы и резиновыми и фторопластовыми вкладышами для герметизации. В соответствии с методикой [3, 16] пробу воды на метан отбирают до метки на флаконе, вносят консервант (раствор сулемы —  $\text{HgCl}_2$ ), герметично закрывают и энергично встряхивают.

В последние десятилетия появились многочисленные данные о протекании в водной толще водоемов и водотоков не только процессов окисления метана, но и его образования [1, 2, 4, 5, 15]. Для того чтобы учесть совокупное воздействие данных процессов на уровень содержания метана авторы использовали известный метод [7], в соответствии с которым суммарное влияние этих процессов оценивали по уменьшению (увеличению) концентрации метана в опытных флаконах (без консерванта) по сравнению с контрольными (с консервантом). Инкубирование опытных флаконов производили в течение 1 ч в натуральных (естественных) условиях. После инкубации пробы консервировали без нарушения герметичности (с помощью шприца) 0,1 мл насыщенного раствора сулемы. Для инкубации использовали флаконы, применяемые для парофазного анализа (см. выше). Отметим, что этот метод был предложен и использовался разработчиками [7] для определения интенсивности метаноокисления, поскольку в то время считалось, что в аэрируемых водоемах и водотоках процессами образования метана в водной толще можно пренебречь.

Газохроматографическое определение содержания метана выполнено в лаборатории Гидрохимического института методом фазово-равновесной дегазации на хроматографе «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором и устройством для парофазного анализа с пневматическим способом дозирования [3, 16]. Нижний предел обнаружения метана в воде составляет 0,1 мкл/дм<sup>3</sup>, суммарная погрешность — 5—10%.

### ***Результаты исследований и их обсуждение***

В период исследования температура воды рыбоводного пруда плавно уменьшалась от 26,7 до 21,7°C (рис. 1, а). Величины рН воды на протяжении всего эксперимента в момент отбора проб варьировали в диапазоне 7,9—8,6.



1. Динамика температуры воды, концентрации растворенного кислорода (а) и взвешенных веществ (б) в воде мезокосмов. Здесь и на рис. 4: M1—M5 — мезокосмы № 1—5.

Содержание в воде мезокосмов растворенного кислорода изменялось в пределах 4,6—15,4 мг/дм<sup>3</sup> (от 57 до 190% насыщения). В мезокосмах с добавками кадмия (кроме мезокосма № 5) содержание кислорода изменялось синхронно и заметно уменьшилось в первые несколько суток эксперимента (с 13—15 мг/дм<sup>3</sup> — в начале эксперимента до 4,6—6,0 мг/дм<sup>3</sup> — на пятые сутки). В этих мезокосмах отмечается два периода минимального значения концентрации растворенного кислорода: на 5-е и 14-е сутки, после которых его содержание снова возрастает до значений 10—14 мг/дм<sup>3</sup>. В мезокосме № 5 в первые сутки также произошло резкое снижение концентрации кислорода, после чего его содержание до конца эксперимента стабилизировалось на уровне, близком к 100%-ному насыщению.

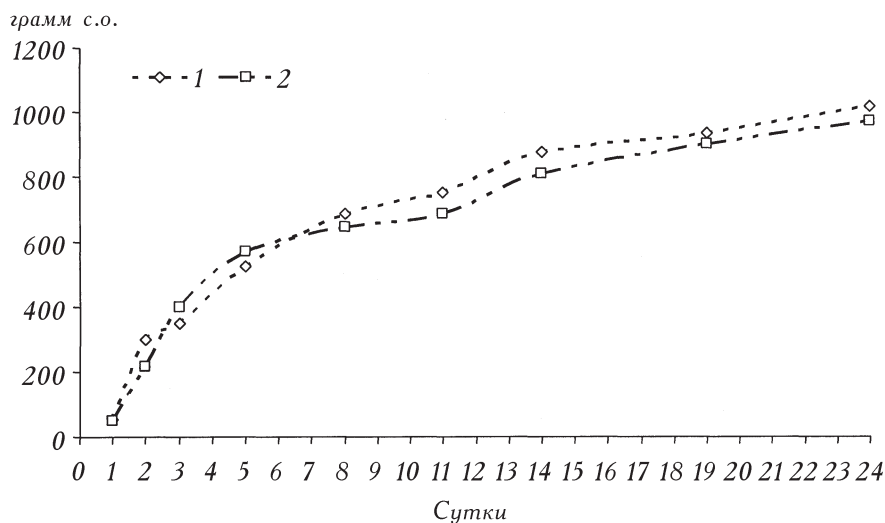
Содержание взвешенного вещества в воде мезокосмов изменялось в пределах 4—20 мг/дм<sup>3</sup> (см. рис. 1, б). Минимальное количество взвеси было характерно для мезокосма № 5 с перекрытым дном, где ее масса на протяжении всего эксперимента изменялась незначительно — от 4 до 8 мг/дм<sup>3</sup>. В целом наблюдается синхронная динамика содержания взвешенного вещества во всех мезокосмах (кроме мезокосма № 5): минимальные значения отмечены на 2—5-е сутки, а максимальные — на 1-е и 8—11-е сутки, после чего наблюдается некоторое снижение и стабилизация содержания взвешенных веществ на определенном уровне, за исключением контрольного мезокосма, где на 19-е сутки эксперимента отмечено максимальное их количество.

Использование седиментационных ловушек в мезокосмах № 3 и 4 позволило установить, что за время эксперимента суммарная масса взвеси, выпавшей на дно мезокосмов, составила ~1 кг сухого осадка, причем более 50% выпало в первые пять суток (рис. 2). Наблюдения под микроскопом показали, что осадок в основном представлен детритом, в меньшем количестве — минеральными компонентами.

Описанная выше динамика концентрации растворенного в воде кислорода в целом коррелирует с изменением содержания взвешенного вещества (коэффициент корреляции  $r$  находится в пределах от 0,48 (мезокосм № 1) до 0,88 (мезокосм № 5)), представленного в основном фито— и зоопланктоном. Снижение концентрации кислорода на 5-е и 14-е сутки эксперимента обусловлено массовой гибелью гидробионтов, в том числе фитопланктона (основного продуцента кислорода), и, как следствие, увеличением потребления кислорода на их деструкцию. Гибель гидробионтов в первые несколько суток эксперимента отчетливо фиксируется по резкому снижению содержания в воде взвешенного вещества и значительному увеличению массы взвеси, выпавшей на дно мезокосмов.

Наблюдения за динамикой валового содержания кадмия и кадмия, находящегося в растворенном состоянии и в составе взвешенного вещества (разность между содержанием кадмия в фильтрованных и нефилтрованных пробах воды), показали существенное снижение его концентрации к концу эксперимента, при этом в мезокосмах № 2—4 оно было значительнее, чем в мезокосме № 5 с перекрытым дном (рис. 3). Так, содержание растворенного кадмия в воде мезокосмов № 2—4 на 14-е сутки эксперимента уменьшилось до 6,9—10,0 мкг/дм<sup>3</sup> (1,4—2,0 ПДК), в то время как в мезокосме № 5 — до 18,2 мкг/дм<sup>3</sup> (3,6 ПДК). Максимальное уменьшение содержания кадмия во всех мезокосмах отмечалось в первые двое суток, после чего снижение его концентрации носило менее резкий характер.

В мезокосмах № 2, 3 и 5 на протяжении всего эксперимента содержание растворенной формы кадмия преобладало (в среднем 72—80% общего содержания). В этих мезокосмах отмечено некоторое увеличение относительного содержания взвешенной формы кадмия начиная с 5-х суток. В мезокосме № 4 с максимальной добавкой кадмия, на протяжении практически всего эксперимента относительное содержание кадмия во взвеси было существенно выше (38—64%, в среднем 46% общего содержания), чем в мезокосмах № 2, 3 и 5. В конце периода наблюдения относительное содержание

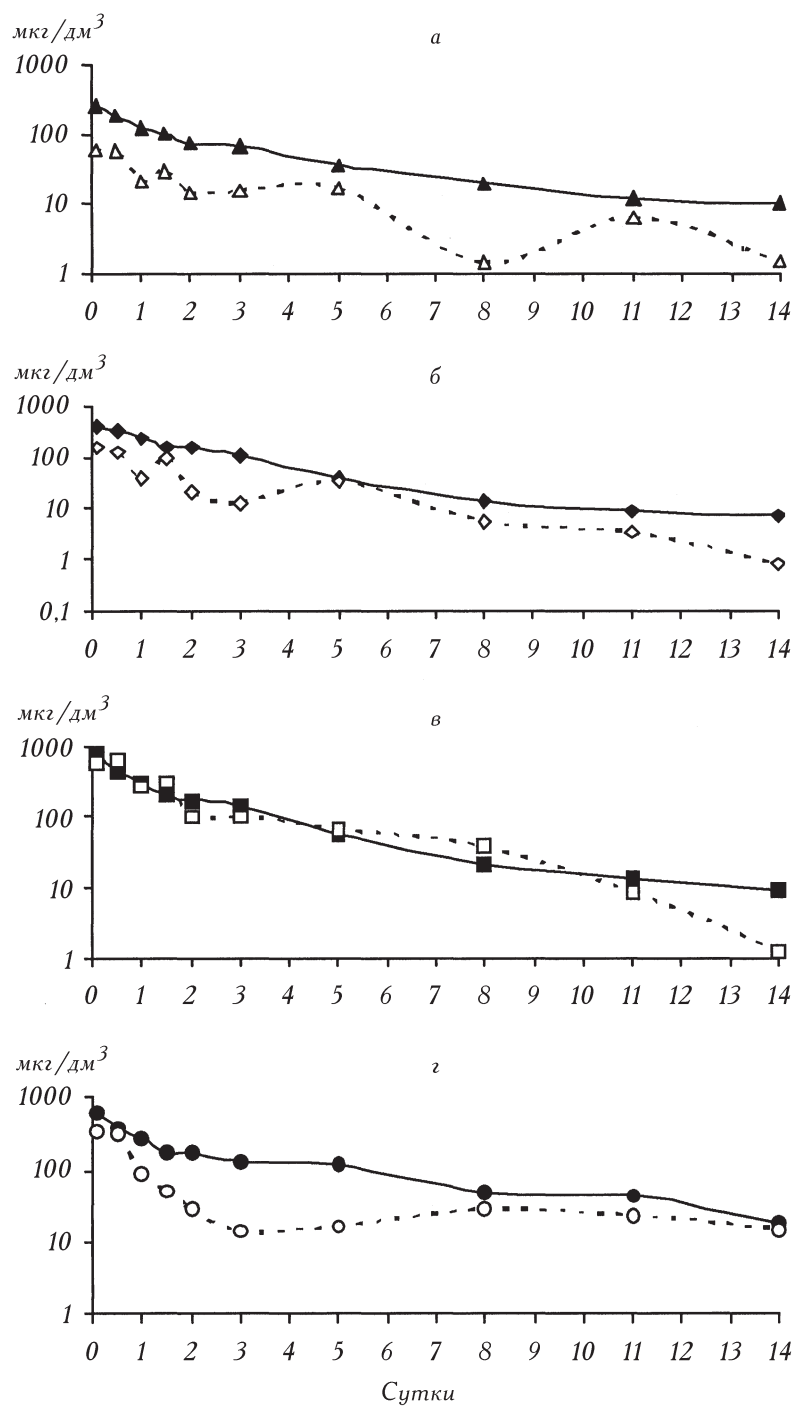


2. Динамика накопления взвешенного вещества в седиментационных ловушках (пересчитано на всю площадь мезокосма, в граммах сухого осадка): 1 — мезокосм № 3; 2 — мезокосм № 4.

взвешенной формы кадмия в мезокосмах № 2—4 снизилось до менее 12% общего содержания, в то время как в мезокосме № 5 увеличилось до 45%.

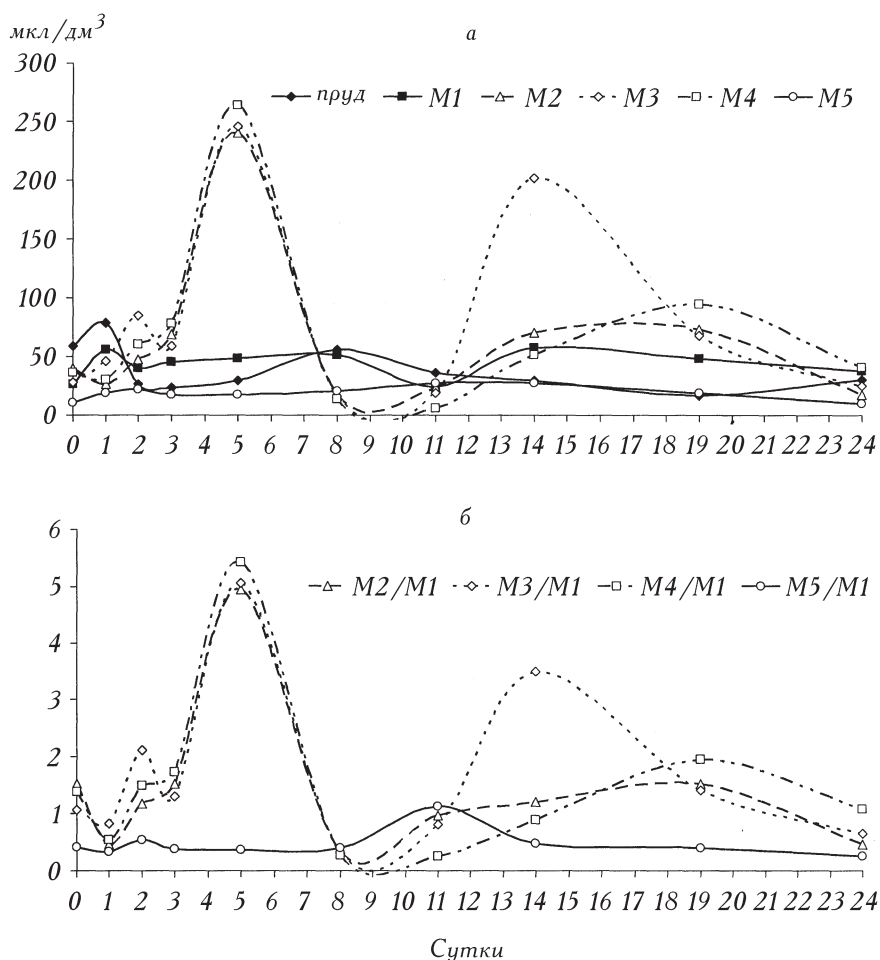
Подробный анализ процессов, приводящих к снижению концентраций растворенной и взвешенной форм кадмия в воде мезокосмов, выходит за рамки проблемы, рассматриваемой в данной статье. Тем не менее отметим, что при наблюдающихся в ходе эксперимента кислотнo-щелочных условиях (рН воды — 7,9—8,6) и относительно высокой концентрации растворенного кислорода, по всей видимости, значительная часть внесенного кадмия подвергается процессам гидролиза, способствующим осаждению кадмия в виде гидроксида. Еще одна значительная часть внесенного кадмия, помимо непосредственного поглощения (адсорбции) донными отложениями, адсорбируется на взвешенных частицах и гидроксидах железа и марганца [9], и также выпадает из водной толщи в осадок. Часть кадмия, вероятно, связывается с растворенным органическим веществом (гуминовые кислоты, фульвокислоты, полипептиды, белки и т.д.) в комплексные соединения и удерживается в растворенной форме в толще воды [9, 10]. Некоторая часть в составе растворенных форм кадмия будет приходиться на свободные (незакомплексованные) ионы  $\text{Cd}^{2+}$ , что обусловлено слабой устойчивостью его комплексов с гуминовыми и фульвокислотами, и другими органическими комплексообразующими соединениями природных вод [9]. Однако, чтобы с уверенностью говорить о степени закомплексованности кадмия, необходимы данные о содержании органических комплексообразующих соединений в воде исследуемого рыбоводного пруда.

Динамика содержания метана в воде мезокосмов с добавками кадмия существенно отличалась от его поведения в воде контрольного мезокосма и рыбоводного пруда (рис. 4, а). В мезокосмах № 2—4 наблюдалось синхро-



3. Изменение в воде мезокосмов концентраций растворенной формы кадмия и кадмия, находящегося во взвешенном веществе (пунктирные линии): а — мезокосм № 2; б — мезокосм № 3; в — мезокосм № 4; г — мезокосм № 5.





4. Динамика содержания метана в воде рыбоводного пруда и мезокосмов (а) и величины отношения содержания метана в мезокосмах с добавками кадмия к содержанию метана в контрольном мезокосме (б).

нное изменение концентрации метана: максимальные значения (240,0—263,5 мкл/дм<sup>3</sup>) в этих мезокосмах отмечены на пятые сутки эксперимента, при этом наибольший рост содержания метана зарегистрирован в мезокосме № 4, а минимальные значения (6,2—23,2 мкл/дм<sup>3</sup>) — на 8—11-е сутки, после чего его содержание снова несколько увеличилось. В воде рыбоводного пруда, контрольного мезокосма и мезокосма № 5 с перекрытым дном динамика содержаний метана характеризовалась значительно меньшими амплитудами колебания (соответственно 16,8—78,9, 21,0—57,9 и 9,5—27,2 мкл/дм<sup>3</sup>). Наблюдаемая динамика метана в мезокосмах с добавками и без добавок кадмия обусловлена, главным образом, изменением содержаний растворенного в воде кислорода, о чем свидетельствуют тесные обратнопропорциональные зависимости (коэффициент корреляции  $r$  находился в пределах от  $-0,66$  до  $-0,84$ ). Менее всего данная связь была выражена в контрольном мезокосме ( $r = -0,46$ ).

На рисунке 4 (б) для большей наглядности представлено изменение во времени величины отношения содержаний метана в мезокосмах с добавками кадмия к содержанию метана в контроле. Поступление кадмия в количестве, существенно превышающем ПДК, после относительно небольшого снижения содержания метана в первые сутки, привело к резкому росту его концентрации, начиная со вторых суток эксперимента. После достижения на пятые сутки максимальной концентрации отмечается резкое ее снижение к восьмым суткам до уровня, в 2,5—4 раза меньшего, чем в контрольном мезокосме, что обусловлено замедлением образования метана и увеличением скорости его окисления в результате повышения количества растворенного в воде кислорода до 9—14 мг/дм<sup>3</sup> (см. рис. 1, а). Минимальная концентрация метана была характерна для мезокосма № 5, что, без сомнения, связано с перекрытием донных отложений (основного источника метана в воде) полиэтиленовой пленкой. Однако, несмотря на отсутствие влияния донных отложений, содержание метана в пятом мезокосме на протяжении всего эксперимента поддерживалось на уровне ~20 мкл/дм<sup>3</sup> и было в среднем всего в 2—4 раза меньше, чем в остальных мезокосмах. Это свидетельствует о существовании другого источника генерации метана.

Поставленные в соответствии с вышеописанной методикой эксперименты по определению скорости и направленности (уменьшение или увеличение) изменения содержания метана в воде показали, что непосредственно в водной толще протекает процесс метаногенеза высокой интенсивности (табл. 2). Ранее это наблюдали и на других эвтрофированных пресноводных объектах [2, 4, 15, 16] и связывали с функционированием метанообразующих бактерий во взвешенных в воде частицах, внутри которых создаются микророзоны с анаэробными условиями. Помимо бактерий-метаногенов во взвеси присутствуют и другие микроорганизмы, многие из которых обычно обитают в поверхностном слое донных отложений и попадают в водную толщу при их взмучивании ветровыми перемешиваниями и течениями [6].

Судя по соотношению содержания метана в мезокосме № 5 с перекрытым дном к содержанию метана в других мезокосмах, и в частности к мезо-

## 2. Результаты экспериментов по определению скорости и направленности изменения содержания метана в воде мезокосмов

Время отбора проб	Скорость увеличения (+) и уменьшения (-) содержания CH <sub>4</sub> , мкл/дм <sup>3</sup> .ч				
	мезокосм № 1	мезокосм № 2	мезокосм № 3	мезокосм № 4	мезокосм № 5
Сразу после внесения добавок	+ 11,7	- 4,3	+ 11,7	+ 15,4	+ 2,4
В конце первых суток	- 6,3	+ 5,9	×	+ 38,8	×
В конце вторых суток	+ 12,2	+ 18,0	×	+ 59,7	×
В конце третьих суток	+ 6,3	+ 31,3	×	+ 17,9	×
В конце пятых суток	+ 14,5	+ 101,5	×	+ 140,0	×

Примечание. «×» — не определяли.

косму № 3 с аналогичной добавкой кадмия, вклад образования метана в водной толще в формирование уровня его содержания в ней составляет 25—30%, остальная доля приходится на образование газа в донных отложениях, откуда он затем поступает в воду. Выполненная оценка вклада процессов метанобразования в воде и донных отложениях в формирование уровня его содержания в водной толще представляется нам чрезвычайно интересной, поскольку ранее преобладало мнение о полном доминировании вклада процессов образования метана в донных отложениях над его образованием в воде.

### Заключение

Поступление кадмия в водные объекты в концентрации, существенно превышающей ПДК, вызывает гибель фито- и зоопланктона, его деструкцию и седиментацию на дно мезокосмов. Вследствие гибели и деструкции погибшего фито- и зоопланктона происходит снижение содержания растворенного в воде кислорода, что активизирует анаэробные процессы в донных отложениях и водной толще, как за счет непосредственного разложения остатков погибших организмов, так и изменения Eh среды в сторону, благоприятную для деятельности бактерий-метаногенов. В результате гибели, деструкции и осаждения детрита на дно большая часть кадмия, главным образом в составе взвешенных частиц, выводится из водной среды в течение первых нескольких суток, способствуя тем самым самоочищению воды от кадмия, восстановлению численности и увеличению продуктивности фитопланктона, насыщению воды растворенным кислородом, и, как следствие, снижению концентрации метана. Тем не менее, даже в условиях высокого содержания растворенного кислорода, близкого к 100%-ному насыщению, в водной толще протекает процесс образования метана, вклад которого в формирование уровня его содержания в воде составляет 25—30%.

Результаты эксперимента могут быть использованы при прогнозировании газового режима водных экосистем и скорости их самоочищения в условиях аварийного сброса сточных вод с высоким содержанием тяжелых металлов и других загрязняющих веществ, обладающих острой токсичностью.

\*\*

*Модельний експеримент, який було проведено у мезокосмах, що встановлювали на рибоводному ставі, дозволив відтворити особливості утворення метану в умовах потужного разового впливу на водну екосистему одного з найбільш токсичних важких металів — кадмію. Надходження кадмію у кількості, яка суттєво перевищує ГДК, спричинює загибель гідробіонтів, поступову їхню деструкцію та седиментацію на дно мезокосмів, що призводить до зниження вмісту розчиненого у воді кисню та, як наслідок, до активації анаеробних процесів, в тому числі метаногенезу, у донних відкладах та воді.*

\*\*

*Model experiment in mesocosms installed on fishpond, allowed to reproduce features of the formation of methane levels in a single powerful impact on the aquatic ecosystem of one of the most toxic heavy metals — cadmium. Intake of cadmium in quantities considerably exceeding the maximum allowable concentration, causes the death of aquatic organisms, their gradual degradation and sedimentation at the bottom in mesocosms that leads to the reduc-*

*tion of dissolved oxygen in the water, and as a consequence of the activation of anaerobic processes, including the formation of methane in sediments and water.*

\*\*

1. *Беляев С.С., Лебедев В.С., Лауринавичус К.С.* Современное микробиологическое образование метана в пресных озерах Марийской АССР // *Геохимия*. — 1979. — № 6. — С. 933—940.
2. *Гарькуша Д.Н., Фегоров Ю.А.* Метан в устьевой области реки Дон. — Ростов н/Д; Москва: Ростиздат, 2010. — 181 с.
3. *Гарькуша Д.Н., Фегоров Ю.А., Хромов М.И.* Метан в воде и донных отложениях устьевой области Северной Двины (Белое море) // *Океанология*. — 2010. — Т. 50, № 4. — С. 534—547.
4. *Дзюбан А.Н.* Сезонная динамика микробиологического цикла метана в воде прибрежных мелководий Рыбинского водохранилища // *Гидробиол. журн.* — 2006. — Т. 42, № 6. — С. 47—52.
5. *Иванов М.В., Русанов И.И., Пименов Н.В. и др.* Микробные процессы цикла углерода и серы в озере Могильном // *Микробиология*. — 2001. — Т. 70, № 5. — С. 675—686.
6. *Ильинский В.В., Поршнева О.В., Семененко М.Н.* Углевородоокисляющие микроорганизмы в прибрежных и открытых водах Можайского водохранилища: активность и вклад в процессы естественного очищения в летний период // *Вод. ресурсы*. — 1998. — Т. 25, № 3. — С. 335—338.
7. *Кузнецов С.И., Дубинина Г.А.* Методы изучения водных микроорганизмов. — М.: Наука, 1989. — 286 с.
8. *Линник П.Н., Жежеря В.А., Зубенко И.Б., Зубко А.В.* Содержание и формы миграции металлов в воде Запорожского водохранилища // *Гидробиол. журн.* — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 97—116.
9. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 270 с.
10. *Никаноров А.М.* Научные основы мониторинга качества вод. — СПб: Гидрометеиздат, 2005. — 576 с.
11. *РД 52.24.377—2008.* Массовая концентрация алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб. — Росгидромет, ГУ «Гидрохимический институт». — 2008. — 34 с.
12. *РД 52.24.468—2005.* Взвешенные вещества и общее содержание примесей в водах. Методика выполнения измерений массовой концентрации гравиметрическим методом. — Росгидромет, ГУ «Гидрохимический институт». — 2005. — 7 с.
13. *Фегоров Ю.А., Никаноров А.М., Тамбиева Н.С.* Первые данные о распределении содержания биогенного метана в воде и донных отложениях оз. Байкал // *Докл. РАН*. — 1997. — Т. 353, № 3. — С. 394—397.
14. *Фегоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н.* Влияние природных и антропогенных факторов и процессов на распределение концентрации метана в воде и донных отложениях Ладожского озера // *Геоэкология. Ин-*

- женерная геология. Гидрогеология. Геокриология. — 2006. — № 5. — С. 412—424.
15. Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н. Метан как показатель экологического состояния пресноводных водоемов (на примере озер Валдай и Ужин) // Метеорология и гидрология. — 2004. — № 6. — С. 88—96.
16. Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н., Хорошевская В.О. Метан в водных экосистемах. — Ростов-н/Д; Москва: Ростиздат, 2005. — 329 с.

Гидрохимический институт,  
Ростов-на-Дону, РФ  
Южный федеральный университет,  
Ростов-на-Дону, РФ

Поступила 03.02.14