

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА РЕЧНОЙ ЭПИФИТОВЗВЕСИ

к.г.-м.н. Е.П. Янин

Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, Москва
yanin@geokhi.ru

Рассматриваются процессы формирования и вещественный состав речной эпифитовзвеси, т. е. осадочного материала, накапливающегося на листьях и стеблях макрофитов, что особенно характерно для загрязненных речных вод, отличающихся высокой мутностью. Составной частью эпифитовзвеси является также биогенный материал, продуцируемый макрофитами и связанными с ними организмами перифитона и планктона. Основными источниками осадочного материала, формирующего эпифитовзвесь, служат техногенная взвесь, поступающая в водотоки со сточными водами, и техногенные илы, развитые в зонах загрязнения. Образование эпифитовзвеси происходит за счет гидравлического осаждения переносимых водным потоком твердых частиц, их захватывания растительностью, в результате прилипания и сорбции взвеси на поверхности макрофитов. Важнейшей особенностью минерального состава эпифитовзвеси является малая доля кварца (8–10%), высокое содержание аморфных веществ (до 68%), присутствие значимых количеств глинистых минералов (до 4% и более) и особенно кальцита (до 22% и более), ряда других (часто редких или специфичных только для зон техногенного загрязнения) минералов и минеральных новообразований. Эпифитовзвесь отличается от фонового руслового аллювия высокими содержаниями карбонатов кальция, повышенными – оксидов марганца и фосфора, существенно пониженными – кремнезема. Высокие содержания в эпифитовзвеси аморфного вещества, карбонатов кальция и тонкодисперсного литогенного материала обуславливают высокие сорбционные свойства этого биокосного образования и его способность к активному накоплению различных органических и неорганических веществ.

Эпифитовзвесь – термин, в свое время предложенный автором этих строк для обозначения осадочного материала, осаждаемого на листьях и стеблях речных макрофитов (особенно гидрофитов) [28–31, 33]. На стеблях и особенно на листьях макрофитов практически всегда и в любых условиях наблюдается накопление (осаждение, механическое закрепление, прилипание, сорбция) транспортируемых водным потоком твердых взвешенных частиц (речных наносов, речной взвеси), которые и образуют эпифитовзвесь. Составной частью эпифитовзвеси является также биогенный материал, продуцируемый макрофитами и связанными с ними организмами перифитона и планктона. Обычно наиболее интенсивно эпифитовзвесь формируется на погруженных укореняющихся растениях с плавающими листьями или без них (т. е. на гидрофитах). В реках умеренного климата (характерно-

го для большей территории России) она существует практически в течение всего вегетационного периода макрофитов. В реках тропического и экваториального климата эпифитовзвесь способна, судя по всему, существовать круглый год. Образование эпифитовзвеси (в той или иной степени) происходит и в реках субарктического и даже арктического климата.

Активное образование эпифитовзвеси особенно характерно для техногенных ландшафтов, речные воды которых отличаются высокой мутностью [26, 34]. В таких районах главными источниками осадочного материала, формирующего эпифитовзвесь, служат техногенная взвесь, поступающая в водотоки со сточными водами, и техногенные илы, развитые в зонах загрязнения [41]. Техногенный осадочный материал, в значительных количествах поступающий в реку со сточными водами, характеризуется специфическим петрохимическим составом, высокими концентрациями органических веществ, тяжелых металлов и других химических элементов [43, 46]. Взмучивание техногенных илов (особенно их верхнего слоя илов, где состав последних близок составу техногенной взвеси) также обуславливает поступление в водный поток своеобразного по составу осадочного материала, который включается в миграционные процессы и участвует в образовании эпифитовзвеси [27, 36, 47, 48, 65]. Как правило, геохимические условия алювиальной среды техногенного осадконакопления в целом благоприятны для развития процессов сорбции, коагуляции, соосаждения, играющих важную роль в выведении химических элементов и их соединений из миграционного потока [34, 37].

Образование эпифитовзвеси происходит в существенной мере за счет гидравлического осаждения переносимых речным потоком твердых осадочных частиц (речной взвеси), их своеобразного захватывания водной растительностью, в результате прилипания и сорбции твердых частиц на поверхности макрофитов, особенно на их листьях. Собственно гидравлическое осаждение взвеси во многом обусловлено хорошо известным явлением – резким снижением скорости речного потока в растительном слое по сравнению с его скоростью вне растительности (рис. 1). Это вызвано тем, что в пределах растительного слоя на водный поток оказывают влияние сопротивление растительности и трение по дну.

Активному осаждению (захватыванию) взвеси (особенно тонкой), ее прилипанию и сорбции способствуют также общее строение водных растений и своеобразная форма и свойства их листьев. В частности, листья и стебли многих макрофитов имеют сильно развитую губчатую ткань, обладающую высокими сорбционными свойствами. Практически все погруженные макрофиты за счет длинных стеблей и листьев, часто расчлененных на мелкие нитевидные дольки, занимают («захватывают») значительно больший объем водного пространства, нежели их общая масса (рис. 2).

Важную роль в закреплении взвеси на стеблях и особенно на листьях макрофитов играют растительные выделения (экзометаболиты), образование слизистой пленки и т. п. В частности, отмеченные явления установлены и неплохо описаны для растений суши, активно аккумулирующих аэрозоли и тонкую пыль на поверхности листьев [10, 14, 59]. Формирование слизистых и студенистых образований на поверхности наружных оболочек характерно и для высших водных растений [11]. В этом процессе существенную роль играет развивающийся на поверхности макрофитов перифитон, при участии которого образуются слизистая пленка из микроорганизмов, разнообразные обрастания, налеты и наросты бактерий, а также пряди и космы бактерий и грибов.

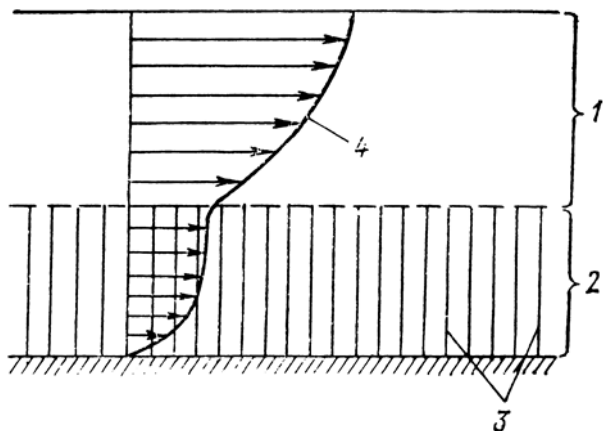


Рис. 1. Схема течения в заросшем русле: 1 – течение потока над растительностью, 2 – течение потока в растительном слое, 3 – растительность, 4 – эпюры скоростей (по [4]).

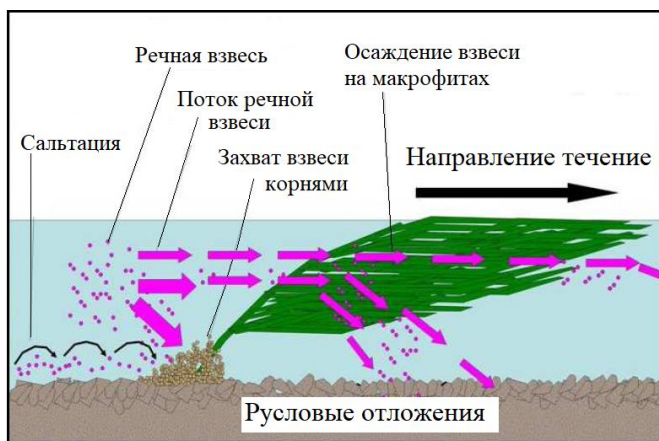


Рис. 2. Категории водного пространства.

Литературные данные указывают на то, что до 70% создаваемого водорослями органического вещества выделяется во внеклеточную среду в виде легкоокисляемых, легкоусваиваемых органических веществ [2]. Как подчеркнул В.И. Вернадский «совершенно неизбежно всегда принимать во внимание в течение изучаемого времени разнообразные выделения совокупности организмов и включать их в состав живого вещества» [6, с. 278]. На подобные образования и «выделения» (включая, естественно, листья и стебли растений) даже в условиях относительно быстрого течения реки всегда активно осаждалась речная взвесь, формируя своеобразные хлопьеобразные

скопления, обогащенные коллоидальным материалом и отличающиеся различной степенью связывания взвешенных веществ с субстратом. Осаждению взвеси на макрофитах, судя по всему, способствует развитие водорослей фитоперифитона, форма и особенности которых (нитчатая форма, ветвящиеся кустики, слизистые ветвящиеся ножки, наличие слизи, развитие колоний древовидно разветвленной формы и т. п.). Это способствует тому, что со временем связь твердого материала с поверхностью растений заметно возрастает и в силу выше названных причин происходит относительно прочное его закрепление. В свою очередь, на слизистые пленки, обрастания и хлопьеобразные скопления речной мути оседают личинки и взрослые формы различных беспозвоночных, существенно увеличивая тем самым сорбционные свойства растительных зарослей. В условиях малых скоростей течения и с высоким уровнем доступных питательных веществ особенно бурно могут развиваться нитчатые водоросли, что активно способствует перехвату транспортируемых водным потоком наносов. Со временем, особенно на участках русла с относительно спокойным режимом течения, в зарослях погруженных макрофитов формируются своеобразные застойные микрозоны, в которых задерживается речная взвесь, связь которой непосредственно с макрофитами нередко очень непрочная. Так, в нативных условиях, особенно в зонах техногенного загрязнения, даже слабое механическое воздействие на макрофиты приводило к выделению в воду существенных количеств взвеси («речной мути»). Осаждение транспортируемых речным потоком взвешенных веществ на листьях и стеблях макрофитов отмечалось в благоприятных для этого условиях лагунно-маршевых и дельтовых участков Нижней Волги [15].

В нативных условиях речная эпифитовзвесь представляет собой своеобразное осадочное образование, состоящее в основном из тонкодисперсного литогенного материала и органического вещества, нередко примерно в равной пропорции [32, 48]. Как уже отмечалось, это во многом определяется преимущественным «захватом» макрофитами тонких частиц речной взвеси и взвешенного органического вещества (включая детрит), а также участием в формировании эпифитовзвеси биогенного материала, продуцируемого макрофитами, перифитоном и планктоном. Отмеченные факты в существенной мере и обуславливают особенности вещественного состава и важнейшие геохимические параметры эпифитовзвеси.

Характерной особенностью речной эпифитовзвеси в зонах техногенного загрязнения (по сравнению, например, с фоновым русловым аллювием) является очень высокое содержание в ней аморфных (рентгеноаморфных) веществ и кальцита, присутствие значимых количеств глинистых минералов и относительно невысокая доля кварца [48]. Например, если содержание аморфного вещества в фоновом русловом аллювии р. Пахры (Московская область) в среднем составляет 11,4%, то в эпифитовзвеси Пахры в зоне влияния г. Подольска оно достигает 37,5%, нередко больше. Показательно, что в осадках городских сточных вод г. Подольска доля аморфного вещества в среднем составляла 31,6%, в техногенных илах, формирующихся ниже города, – 17,5%. Это, безусловно, свидетельствует о том, что поступающий со сточными водами осадочный материал играет ведущую роль в образовании речной эпифитовзвеси в зонах техногенного загрязнения, особенно в ближней зоне воздействия источников загрязнения.

Из глинистых минералов в эпифитовзвеси, например, р. Пахры в зоне влияния г. Подольска в значимых количествах были идентифицированы каолинит, хлорит, смектит, иллит – минералы, характерные также для осадков

городских сточных вод и техногенных речных илов (табл. 1). В эпифитовзвеси, формирующейся в р. Нуру ниже сброса сточных вод (г. Темиртау, Центральный Казахстан), содержание аморфного вещества достигало 68%, кальцита – 22,6%, доля кварца не превышала 7% [48]. Отмечено также присутствие некоторых глинистых минералов и, что характерно, муллита – типичного минерала угольной золы, в значительных количествах присутствующего в техногенных илах (в свое время в р. Нуру сбрасывались шламовые воды ГРЭС, работающей на угле). В данном случае минеральный состав эпифитовзвеси является отражением состава различных отходов, в той или иной мере являющихся материальной основой техногенных илов, развитых в русле р. Нуры ниже г. Темиртау (табл. 2).

Присутствие значительного количества карбоната кальция (кальцита) в эпифитовзвеси вполне закономерно и объясняется действием целого ряда факторов. В частности, достаточно давно установлено, что многие высшие водные растения (рдесты, элодея, роголистник, уруть и др.) способны отлагать на поверхности погруженных в воду листьев так называемые известковые корочки [8]. По имеющимся данным, заросль водных растений в 100 кг сухой массы в течение 10 часов продуцирует до 2 кг извести. Такие минеральные корочки обычно слабо связаны с поверхностью листьев и уже при жизни растений способны от них отделяться. В процессе отложения извести на листьях макрофитов могут также участвовать водоросли и бактерии. При определенных условиях известковые отложения отлагаются на поверхности клеточных оболочек или студенистых образований, покрывающих клетки, причем связь известковых отложений с слоевищем водорослей становится более прочной. Особенно распространены такие отложения у видов кладофоры (активно участвующих в образовании так называемой тины). Следующей ступенью в характере отложений кальция является большая или меньшая степень инкрустации пленок водорослей. В ходе указанных выше процессов образуются многочисленные мельчайшие (размером в среднем около 40 мкм) кристаллы карбоната кальция [8]. Отложение CaCO_3 водорослями и макрофитами (кальцификация, обызвестление) обусловлено тем, что фотосинтетическое потребление CO_2 приводит к увеличению pH и концентрации ионов CO_3^{2-} в воде; последние соединяются с Ca^{2+} и образуют осаждающийся CaCO_3 . В свое время В.И. Вернадский подчеркнул, что среди всех полученных «через живое вещество органических минералов наибольшее значение имеют карбонаты кальция. <...> Углекислый кальций выделяется в форме известняков и доломитов, главным образом в виде остатков отложения организмов, частью же в виде продуктов биохимических процессов, улавливающих кальций, растворенный в воде (водоросли, бактерии, водные высшие растения). <...> В истории кальция ясна огромная роль живого вещества. Она еще стала бы яснее, если бы я остановился на более частных ее проявлениях» [7, с. 140].

В пресноводных водоемах кальцификация обычно встречается у *Synophyceae* (цианобактерии, или синезеленые водоросли), *Dinophyceae* (динофлагеллаты, или динофитовые водоросли), *Chlorophyceae* (хлорофициевые), *Charophyceae* (харовые водоросли). Предполагается, что биохимический смысл отложения CaCO_3 заключается в нейтрализации избытка ионов OH^- , образующихся в результате поглощения HCO_3^- из окружающей водной среды при фотосинтезе [3].

Аморфное вещество и глинистые минералы в различных осадочных образованиях, бассейн р. Пахры, Московская область, % [48]

Место	Глинистые минералы	Аморфное вещество	Основные глинистые минералы
Верховья р. Пахры	<0,1	11,4	Иллит
г. Подольск	6,2	31,6	Каолинит, хлорит, смектит, иллит
100 м ниже руч. Черного	3,4	17,5	Иллит, смектит
100 м ниже руч. Черного	4,2	37,5	Каолинит, хлорит, смектит, иллит

Минеральный состав различных осадочных образований в зоне влияния г. Темиртау, Центральный Казахстан, % [48]

Минералы	Элифитовзвесь	Техногенный ил	Осадки городских сточный вод	Шлам карбидного производства	Зола ГРЭС
Кварц	8,6	21,5	4,8	1	13,8
Кальцит	22,6	1,8	4,8	10,3	следы
Муиллит	следы	13,6	следы	следы	23
Смектиты	следы	следы	следы	следы	следы
Альбит	следы	1,9	0,5	0,5	–
Иллит	следы	следы	следы	следы	следы
Гематит	–	следы	0,5	–	–
Степень кристалличности*	32	40	17	36	37

* Остальное приходится на аморфную (некристаллическую) массу (преимущественно на органику) или (особенно в золе ГРЭС) на «стекло».

Отложения арагонита (чаще всего у морских форм водорослей и макрофитов) или кальцита (у пресноводных видов) могут быть внеклеточными, межклеточными или внутриклеточными [49–52]. Считается, что указанная изменчивость в расположении и кристаллической изоморфности говорит о том, что в разных группах водорослей действуют различные механизмы кальцификации. Тем не менее, несмотря на это различие, все системы кальцификации водорослей имеют некоторые общие черты. К ним, прежде всего, относится необходимость соответствующего механизма зарождения кристаллов CaCO_3 и стимуляция кальцификации фотосинтезом. Очень часто кристаллы карбоната кальция ассоциированы с полианионами, которые имеют полисахаридную природу и, как предполагается, оказывают влияние на тот или иной тип кальцификации [3]. Межклеточная кальцификация, например, была установлена в урути (*Myriophyllum sibiricum*) из оз. Большие Тороки [21]. В данном случае между клеточными стенками урути, по определенным направлениям, наблюдались агрегаты кальцита в виде одноразмерных (10 мкм) сферолитов, содержащих незначительную примесь магния (около 1%) и стронция (0,6%). Авторы цитируемой статьи полагают, что форма и размеры агрегатов свидетельствуют об их одновременном зарождении и быстром росте.

С точки зрения формирования минерального состава эпифитовзвеси, особый интерес, прежде всего, представляет внеклеточная кальцификация. В данном случае на внешних стенках клеток пресноводных водорослей возникают отдельно расположенные кристаллы кальцита 6–10 мкм шириной и 6–27 мкм длиной. Какой-либо преобладающей ориентировки они не обнаруживают. Отложения кальцита образуют листоватые структуры, в которых каждый элемент представляет собой «черепицу» длиной 1,2 мкм, шириной 0,4–0,7 мкм и толщиной около 0,3 мкм, причем органического материала, склеивающего отдельные элементы указанной структуры практически нет, т. е. они формируются полностью вне клетки [49]. Формирование карбоната кальция в виде бесформенных образований, кристаллических друз, блочных агрегатов, единичных монокристаллов и экзотических форм (розочки, сферолиты и др.) отмечалось в р. Вымь (Республика Коми) на поверхности листьев рдеста [17]. На листьях рдеста наблюдалось присутствие аморфного кремнезема, что объяснялось развитием на поверхности макрофитов наслоений диатомовых водорослей; были обнаружены также следы сульфата кальция и даже микровключения очень редкого кальциолангбейнита (сульфат кальция и калия из группы лангбейнита, минерал впервые был установлен среди fumarольных эксгаляций вулкана Толбачик на Камчатке).

Как отмечалось ранее, в нативных условиях, особенно в зонах техногенного загрязнения, даже слабое механическое воздействие на макрофиты приводило к выделению в окружающее водное пространство существенных количеств взвеси, слабосвязанной с растениями. Этот материал явно составляет (по массе и объему) наибольшую часть эпифитовзвеси. Со временем, судя по всему, связь твердого органоминерального материала (речной взвеси) с поверхностью растений заметно возрастает и в силу различных причин происходит относительно прочное закрепление его определенной части на поверхности макрофитов, что, очевидно, и обуславливает образование (особенно на листьях рдестов) так называемых биоминеральных корок (желтоватого или зеленовато-серого цвета) незначительной (до 1 мм, иногда больше) толщины, нередко покрывающих значительную часть (на 80–100%) наружной поверхности листьев и достаточно легко отделяющихся от них (рис. 3). Подобные формы нахождения минералов В.И. Вернад-

ский называл налетами, пластинками, которые «являются тонкими пластинчатыми образованиями различных минералов, покрывающих какие-нибудь посторонние тела» [5, с. 148].

В химическом составе таких корок резко доминирует CaO (68–92%), количество SiO₂ меняется от 6 до 26%, всегда присутствует сера (SO₃ от 0,97 до 1,44%). Минеральной составляющей корок на рдестах является кальцит (CaCO₃), периодически выявлялись фрамбонды пирита, пльменита, ксенотима, кварца, выделения сульфата кальция и висмутсодержащие соединения [17]. По мнению авторов цитируемой статьи, химический состав биоминеральных корок отражает процессы осаждения карбонатов в холодной пресной воде. Кальцит, являющийся основной минеральной фазой корок, формируется в виде бесформенных образований, кристаллических друз, блочных агрегатов, единичных монокристаллов и экзотических форм (розочки, сферолиты и др.). В данном случае, считают авторы указанной выше статьи, иерархическая структура кристаллов и агрегатов кальцита свидетельствует о важной роли цианобактерий, бактериальной микрофлоры, диатомовых и других микрофитов (т. е. низших микроскопических одноклеточных водорослей) в карбонатизации макрофитов, так как изменяя условия микросреды, они способствуют биохимической минерализации не только поверхности листьев, но и клеточных элементов рдеста.

По данным [53], на погруженных макрофитах в природных условиях образуется (нередко в заметных количествах) дисперсный карбонат кальция, очевидно, преимущественно биогенного и отчасти, возможно, хемогенного происхождения. Осаждению карбонатов из раствора речных вод могут способствовать колебания CO₂ [57], обычно свойственные зарослям макрофитов. Выпадение в осадок вторичного кальцита особенно активно может происходить во время цветения водорослей, так как они в этот период максимально сокращают содержание CO₂ в воде, обуславливая осаждение минерала [19]. Поскольку в речных водах содержания кальция, как правило, существенно превышают уровни магния, то происходит образование главным образом низкомагнезиального кальцита.

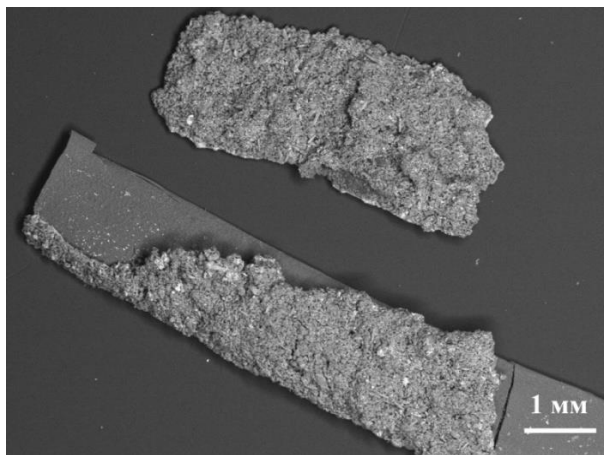


Рис. 3. Общий вид биоминеральных корок на поверхности рдеста, р. Выемь, Республика Коми [17].

Различные биоминеральные образования на водных растениях были отмечены на рдестах многих рек Республики Коми: Печора, Вычегда, Сысола, Мезень, Ирва, Ухта, Вымь, Ижма, Печорская Пижма, Уса, Юнь-Яга и др. [17]. Минеральные включения (кальцита и галита, редко – карналлита и басанита) в цианобактериях отмечались в ручье Богодельский (юг Республики Коми) в зоне влияния Сергеевского сользавода [16]. Частичная карбонатизация колоний цианобактерий рода *Rivularia* проявлялась *in situ*, а полная кристаллизация произошла *ex situ* – в связи с изменением физико-химических условий. Фоссилизированные колонии рода *Rivularia* отличались составом микроминеральных включений, что, по мнению авторов цитируемой работы, может свидетельствовать о различиях биохимических процессов в слизистых чехлах колоний. В колониях были обнаружены кристаллический кальцит, карбонатизированные псевдоморфозы обескеления нитей и их отпечатки, псевдоморфозы кальцита по нитям цианобактерий. В галкокаликсе колоний цианобактерий рода *Gloeotrichia*, обитающих в пресных озерах Сейты и Вадкерос, авторы указанной выше работы отмечали формирование уэвеллита (оксалата кальция), кальцит в данном случае содержался в незначительных количествах.

Факт образования в клетках многих (в том числе, водных) растений кристаллов щавелевокислой кислоты (оксалата кальция, CaC_2O_4) хорошо известен [24, 25, 54, 55]. Еще в начале 1920-х гг. В.И. Вернадский указывал, что с живыми организмами связаны определенные органогенные минералы – «фосфориты, селитры, карбонаты, оксалаты <...> Часть их уже раньше существовала в организме ...» [7, с. 139], причем «история кальция в живом веществе как будто указывает, что кальций в организме подготавливается к целому ряду органогенных минералов» [7, с. 136]. Во французском издании «Биосферы» он подчеркнул, что «кальций жизненными процессами организмов переводится в карбонаты, сложные фосфаты, значительно реже – в кальциевые оксалаты» [64, с. 180]. В 1932 г. Макнейр [61] представил список из 215 семейств, в которых, по меньшей мере, несколько представителей образуют кристаллы оксалатов кальция. Например, образование оксалата кальция характерно для эйхорнии отличной (водяного гиацинта) [25]. Друзы оксалата кальция отмечались на листьях горца земноводного (его водной формы) [9]. Большое количество кристаллов оксалатов кальция содержат зеленые водоросли *Penicillus* и другие близкие к этому виды [56]. Кристаллы оксалата имеют несколько различных форм (друзы – шаровидные образования, рафиды – игольчатые кристаллы, стилоиды – сильно вытянутые призмы, кристаллический песок – очень мелкие кристаллы). Образование их является одним из многих путей накопления кальция в растительных тканях. Кристаллы часто классифицируются как экскреторные вещества, но есть предположение, что часть кальция способна повторно включаться в обмен веществ [25]. Отмечается, что кристаллы оксалата кальция могут присутствовать в разных тканях растений – вегетативных, репродуктивных, запасующих, фотосинтезирующих и нефотосинтезирующих [55]. Считается [58], что главной целью образования оксалатов кальция является регулирование кальция, который изолируется внутри клетки или секретируется вне клетки в стабильной, нетоксичной форме. Не исключено, что этот процесс выполняет определенную защитную роль в снижении токсического действия тяжелых металлов на растения. Оксалат, как полагают, самая сильная кислота в растениях, способная формировать устойчивые хелатные комплексы с Mg, Zn, Mn, Fe и другими металлами [62]. В частности, есть данные, указывающие на то, что у некоторых растений с интенсивным оксалат-

ным обменом кадмий может аккумулироваться в клетках совместно с кальцием в виде кристаллов оксалата кальция в вакуолях [54, 60, 63]. В водяном гиацинте кадмий способен откладываться в виде нерастворимых сульфатов, включаться в кристаллы оксалата кальция [60]. Литературные данные свидетельствуют о том, что кристаллы оксалата кальция обычно образуются внутри клетки, хотя были сообщения и о внеклеточном росте [13]. Чаще всего образование кристаллов оксалата кальция связано с клеточными мембранами, камерами или включениями в клеточных вакуолях. На клеточном уровне оксалаты кальция представлены одноводным уэвеллитом и двухводным уэдделлитом. Таким образом, не исключено, что речная эпифитовзвесь является той средой, в которой относительно активно протекают процессы современного минералообразования, особенно карбонатов кальция и некоторых аморфных минералов.

Кальцит является типичным минералом речной взвеси, в которой он постоянно присутствует в значимых количествах (табл. 3). По данным [18], содержание кальцита во взвеси дельты Волги в период весеннего половодья находилось в пределах 4–6%. Необходимо отметить, что промышленная пыль, поступающая в городскую среду, также заметно (нередко очень значительно) обогащена соединениями кальция [35, 44, 45]. Хорошо известно, что в типичных речных условиях для карбонатов характерно тяготение к наиболее тонким фракциям речных отложений [20]. В техногенных условиях карбонатные минералы в значимых количествах присутствуют в поступающей в реки в составе техногенной взвеси. В техногенных илах, формирующихся в реках ниже сброса сточных вод города, содержание карбонатных минералов превышало 12% [39]. Осадки сточных вод и соответственно взвесь сточных вод характеризуются высокими содержаниями CaO (~ 8%) [48]. Повышенные содержания карбонатных минералов в осадках городских сточных вод (являющихся своеобразным минерально-геохимическим аналогом техногенной взвеси и техногенных илов) во многом обусловлены следствием условий образования осадков в ходе биологической очистки городских сточных вод, а также применения различных химических препаратов (например, негашеной извести, хлорной извести, гипохлорита кальция) для дезинфекции последних и обеззараживания осадков сточных вод.

В горнорудных (горнопромышленных) районах минеральный состав речной взвеси в существенной мере формируется в результате поступления в реки материала образующихся здесь отходов (прежде всего, продуктов разложения хвостов обоганительных фабрик). Например, в районе Карабаша в зоне влияния отвалов пиритных хвостов в составе речной эпифитовзвеси были установлены пирит, аутигенный гипс, гетит, лепидокрокит, швертманнит, ферригидрит, тогда как в пределах так называемых условно фоновых участков гидросети в составе эпифитовзвеси доминировали кварц, слюда, хлорит, амфиболы, полевые шпаты [1]. Показательно также, что в эпифитовзвеси в зонах загрязнения наблюдалось существенное снижение содержания в ней количества видов микроводорослей (4 вида против 10 в фоновой зоне). Следует отметить, что в эпифитовзвеси, очевидно, может присутствовать специфическая микробиота, поступающая в составе сбрасываемых сточных вод [42]. Не исключено также, что в зонах техногенного загрязнения в составе эпифитовзвеси в определенных количествах присутствуют асбестовые волокна [40].

В химическом отношении эпифитовзвесь закономерно отличается от фонового алаувия и от техногенных илов (но в относительно меньшей степени, особенно от верхних слоев последних) своеобразным составом,

что особенно ярко проявляется в высоких содержаниях в ней карбонатов и в резко пониженных количествах кремнезема (табл. 4), что во многом является следствием ее минерального состава. Обращают также на себя внимание более высокие содержания в эпифитовзвеси (особенно по сравнению с фоновым аллювием) оксидов марганца и фосфора.

Таблица 3

Минеральный состав взвеси рек быв. СССР, % [12]

Минерал	Пелитовая фракция	Общая проба
Кварц	27	44
Хлорит	20	11
Кальцит	9	12
Полевые шпаты	11	6
Гидрослюда	21	22
Монтмориллонит	8	3
Каолинит	4	2

Примечание. Приведены средние данные для 14 рек быв. СССР.

Таблица 4

Химический состав эпифитовзвеси, техногенных илов и фонового аллювия, р. Нура, Центральный Казахстан, % [48]

Компонент	Эпифитовзвесь, ниже сброса стоков	Техногенные илы, ниже сброса стоков	Фоновый аллювий, верховья реки
SiO ₂	13,44	53,12	74,90
TiO ₂	0,32	0,83	0,24
Al ₂ O ₃	2,65	18,96	11,66
Fe ₂ O ₃	1,11	3,98	1,28
MnO	0,82	0,06	0,05
CaO	34,90	4,48	1,35
MgO	0,35	0,81	0,62
Na ₂ O	0,41	0,87	2,94
K ₂ O	1,01	2,12	3,36
P ₂ O ₅	0,56	0,24	0,07
SO ₃	0,95	0,78	< 0,1
CO ₂	26,30	1,34	0,13

Наличие в эпифитовзвеси значительного количества карбонатов кальция (особенно его новообразований) априори обуславливает возможность формирования карбонатных соединений различных химических элементов (прежде всего, тяжелых металлов) – соединений, способных к достаточно активному преобразованию в типичных условиях речной среды и относительно доступных для живых организмов. В свою очередь, высокое содержание в эпифитовзвеси аморфного вещества (представленного преимущественно органическим веществом и минеральными новообразованиями) и тонкодисперсного литогенного материала также играет, безусловно, важную геохимическую роль, поскольку во многом обуславливают основные сорбционные свойства этого биокосного образования и его способность к накоплению различных химических элементов и их соединений, включая

тяжелые металлы, которые интенсивно концентрируются в эпифитовзвеси и обычно надежно фиксируют зону техногенного загрязнения (табл. 5). Следует также ожидать, что в речной эпифитовзвеси потенциально могут создаваться условия, которые, согласно [22], благоприятны для трансформации глинистых минералов.

В зонах техногенного загрязнения речная эпифитовзвесь характеризуется также очень высокими концентрациями таких типичных загрязняющих веществ, как нефтепродукты и бенз(а)перен (табл. 6). В обрастаниях прибрежных районов озера Байкал, р. Ангары и некоторых рек, впадающих в озеро, установлены высокие содержания бенз(а)перена и других полихлорированных углеводородов (ПАУ) (табл. 7). Не исключено также, очевидно, присутствие в эпифитовзвеси и многих других органических поллютантов техногенного происхождения. Например, техногенные речные илы содержат в значительных количествах разнообразные органические соединения, поступающие со сточными водами и поверхностным стоком с хозяйственно освоенных территорий [38]. При взмучивании техногенных илов они могут (в составе взвешенных веществ) включаться в миграцию и накапливаться в эпифитовзвеси.

Таким образом, эпифитовзвесь является своеобразным компонентом речной среды и представляет собой осадочное образование, которое формируется в результате осаждения (механического закрепления, прилипания, сорбции) на листьях и стеблях макрофитов (особенно гидрофитов) речной взвеси и участия в этом процессе органоминерального вещества, продуцируемого водными растениями и связанными с ними гидробионтами. Это явление наиболее типично для рек техногенных ландшафтов, воды которых обычно отличаются высокой мутностью. Главными источниками осадочного материала, формирующего речную эпифитовзвесь, являются техногенная взвесь и (в определенной степени) техногенные речные илы, широко развитые в зонах загрязнения. Техногенный осадочный материал, поступающий в реку со сточными водами, характеризуется специфическим химическим составом, высокими концентрациями органических веществ, тяжелых металлов и других химических элементов. Взмучивание техногенных илов (в результате действия разных факторов) также обуславливает поступление в водный поток своеобразного по составу осадочного материала, который включается в миграционные процессы и участвует в образовании эпифитовзвеси. Геохимические условия аллювиальной среды техногенного осадконакопления в целом благоприятны для развития различных процессов (сорбции, коагуляции, соосаждения), играющих важную роль в выведении химических элементов и их соединений из миграционного потока.

Образование эпифитовзвеси происходит в существенной мере за счет гидравлического осаждения переносимых водным потоком твердых частиц (речной взвеси), их захватывания водной растительностью, в результате прилипания и сорбции речной взвеси на поверхности макрофитов, особенно на их листьях. Собственно гидравлическое осаждение взвеси во многом обусловлено хорошо известным явлением – резким снижением скорости течения в растительном слое по сравнению со скоростью водного потока вне растительности. Это вызвано тем, что в пределах растительного слоя на водный поток оказывают влияние сопротивление растительности и трение по дну. Активному осаждению (захватыванию) речной взвеси, ее прилипанию и сорбции способствуют также общее строение водных растений, своеобразная форма и свойства их листьев и стеблей (которые у многих макрофитов имеют сильно развитую губчатую ткань, обладающую высокими сорбционными свойствами).

Таблица 5

**Химические элементы в элифитовзвеси рек Инсар и Алатырь
в зоне влияния г. Саранска, Республика Мордовия [48]**

Элемент	Фоновый аллювий	Элифитовзвесь, участки отбора проб					
		I	II	III	IV	V	VI
Фтор	350	375	790	710	690	555	410
Ванадий	85	110	171	157	150	140	92
Хром	62	100	2100	600	350	300	121
Никель	35	100	320	170	150	140	90
Медь	41	61	1200	1100	360	340	110
Цинк	50	310	2100	1000	500	410	155
Мышьяк	7	8	18	13	12	9	7,5
Стронций	45	78	210	90	85	84	65
Молибден	2	4	175	58	61	35	18
Серебро	0,08	0,12	0,78	0,61	0,41	0,35	0,17
Кадмий	0,14	1,5	13,8	4,1	12	7,5	0,28
Олово	2	3	120	80	50	80	4
Вольфрам	1,3	1,8	15	6,2	4,9	3,9	2,4
Ртуть	0,02	0,04	5,2	3,2	0,75	0,19	0,11
Свинец	17	75	340	307	191	151	55

Примечание. Участки опробования: I – ниже г. Рузаевки; II – устье ручья Никитинского, принимающего сточные воды центральной промышленной зоны г. Саранска; III – р. Инсар, 0,5 км ниже устья ручья Никитинского; IV – р. Инсар, 50 км ниже устья ручья Никитинского; V – устье Инсара; VI – р. Алатырь, 160 км ниже ручья Никитинского.

Таблица 6

Нефтепродукты и бенз(а)пирен в осадках сточных вод (ОСВ) г. Подольска, фоновом аллювии, техногенных илах и эпифитозвеси, мг/кг [48]

Компоненты	Фоновый аллювий	Техногенные илы		Эпифитозвесь		ОСВ
		Пахра	Петрица	Пахра	Петрица	
Нефтепродукты	< 50	750	4300	6000	8500	16200
Бенз(а)пирен	< 0,01	0,03	1,41	0,08	1,85	0,14

Примечание. Пахра – в зоне влияния г. Подольска; Петрица – в зоне влияния пос. Львовский и г. Климовска (бассейн р. Пахры, Московская обл.).

Таблица 7

Среднее содержание полиаренов ПАУ в образцах мелководной зоны побережья оз. Байкал (район пос. Култук и Слюдянка), рек Ангара и Толка, мг/г сухой массы [23]

Полиарены	Култук	Слюдянка	Толка	
			Исток Ангара	Толка
Сумма ПАУ	119,1	10,3	283,4	91,9
Бенз(а)пирен	8,3	0,3	0,5	0,6
Канцерогенные арены	61,8	3,6	8,5	12,3
2-3-ядерные арены	19,7	4,8	13,8	61,8

Закреплению взвеси на стеблях и особенно на листьях макрофитов содействуют различные растительные выделения (экзометаболиты). В этом процессе существенную роль играет развивающийся на поверхности макрофитов перифитон, при участии которого образуются слизистая пленка и хлопьеобразные скопления из микроорганизмов, налеты, наросты, пряди и космы бактерий и грибов. В свою очередь, на указанные слизистые пленки и хлопьеобразные скопления оседают личинки и взрослые формы различных беспозвоночных, существенно увеличивая тем самым сорбционные свойства растительных зарослей. В условиях малых скоростей течения воды и достаточно высокого уровня содержания доступных питательных веществ в зарослях макрофитов могут бурно развиваться нитчатые водоросли (формирующие так называемую тину), что также способствует перехвату транспортируемых потоком твердых наносов. В структуре эпифитовзвеси, формирующейся в сгущениях речных макрофитов, в первом приближении следует различать собственно эпифитовзвесь, относительно слабо связанную с водными растениями (с их листьями и стеблями), и эпифитовзвесь, уже достаточно прочно связанную с поверхностью макрофитов (например, так называемые биоминеральные корки).

Речная эпифитовзвесь обычно представляет собой своеобразное осадочное образование, состоящее в основном из тонкодисперсного литогенного материала и органического вещества (в том числе, рассеянного), нередко примерно в равной пропорции. В условиях техногенеза важнейшей особенностью минерального состава эпифитовзвеси является малая доля кварца (8–10%), высокое содержание аморфных веществ (до 68%), присутствие значимых количеств глинистых минералов (до 4% и более) и особенно кальцита (до 22% и более), а также ряда других (часто редких или специфичных только для зон техногенного загрязнения) минералов (в частности, муллита) и минеральных новообразований. Эпифитовзвесь заметно отличается от фонового руслового аллювия и (в относительно меньшей степени) от основной массы техногенных илов своеобразным петрохимическим составом (высокие содержания карбонатов кальция, повышенные – оксидов марганца и фосфора, существенно пониженные – кремнезема). Высокие содержания в эпифитовзвеси аморфного вещества и тонкодисперсного литогенного материала играют важную геохимическую роль, поскольку обуславливают высокие сорбционные свойства этого биокосного образования и его способность к активному накоплению различных органических и неорганических веществ. С этой точки зрения, эпифитовзвесь, особенно в техногенных условиях, является своеобразным геохимическим барьером, областью концентрирования многих химических элементов и их соединений (содержания которых в десятки и даже сотни раз превышают фоновые уровни), а также средой, в которой протекают процессы современного минералообразования. Интенсивное концентрирование тяжелых металлов в эпифитовзвеси следует учитывать при оценках их поступления в водные растения, в организмы перифитона и планктона, а также при изучении распределения химических элементов и их соединений в пищевых цепях. Присутствие в эпифитовзвеси значительных количеств карбонатов кальция априори обуславливает возможность формирования сорбционно-карбонатных и собственно карбонатных соединений различных химических элементов, способных к активному преобразованию в типичных условиях речной среды и относительно доступных для живых организмов. Не исключено также, что в эпифитовзвеси могут создаваться условия, благоприятные для трансформации глинистых минералов.

Эпифитовзвесь, с одной стороны, является полноправным элементом речных экосистем, с которым связан определенный трофический уровень и который играет своеобразную роль в перераспределении химических элементов, в трансформации их форм нахождения, в протекающих в реках биогеохимических процессах, а также в биогеохимии и экогеохимии речных систем в целом. С другой стороны, эпифитовзвесь – это своеобразный биотоп перифитонного сообщества, аналогом которого могут быть донные отложения, являющиеся средой обитания бентосных сообществ. В свою очередь, заросли речных макрофитов, являющиеся рефугиумами для различных видов водных организмов, вполне могут считаться своеобразными «сгущениями жизни» в речной экосистеме, составной частью которых является и эпифитовзвесь, представляющая собой «мелкое биокосное тело». С геохимической точки зрения, химические элементы, связанные с эпифитовзвесью, вполне могут рассматриваться как проявление так называемой третьей формы их биогенной миграции, т. е. (по В.И. Вернадскому) миграции атомов, производимой организмами, но генетически и непосредственно не связанной с вхождением или прохождением атомов через их тело.

Существующие подходы к моделированию поведения химических элементов и их соединений в речных экосистемах должны учитывать факт их «концентрированного» нахождения в эпифитовзвеси, что определяет необходимость дальнейшего изучения ее экологической роли, биогеохимических особенностей в природных и техногенных условиях и ее участия в биогенной миграции химических элементов. Особое внимание должно быть обращено на выявление возможной роли эпифитовзвеси в процессах метилирования ртути и некоторых других химических элементов.

Литература

1. *Аминов П.Г.* Биогеохимия тяжелых металлов при горнопромышленном техногенезе (на примере Карабашской геотехнической системы, Южный Урал): Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Новосибирск, 2010. – 21 с.
2. *Беляева П.Г.* Роль фитоперифитона в продукции органического вещества и круговороте азота в речных экосистемах (обзор) // Гидробиологический журнал, 2013, т. 49, № 3, с. 13–26.
3. *Билан М.И., Усов А.И.* Полисахариды известковых водорослей и их влияние на процесс кальцификации // Биоорганическая химия, 2001, т. 27, №1, с. 4–20.
4. *Боровков В.С.* Руслые процессы и динамика речных потоков на урбанизированных территориях. – Л.: Гидрометеоздат, 1989. – 286 с.
5. *Вернадский В.И.* История минералов земной коры. Т. 1. Вып. 1. – Пг.: НХТИ, 1923. – 208 с.
6. *Вернадский В.И.* Живое вещество. – М.: Наука, 1978. – 358 с.
7. *Вернадский В.И.* Очерки геохимии. Лекции, прочитанные в Академии наук в Петрограде в 1921 г. // Труды по геохимии. – М.: Наука, 1994, с. 7–158.
8. *Ворошилин Н.Н.* Растительный мир континентальных водоемов. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1953. – 410 с.
9. *Гудкова А.А.* Фармакогностическое изучение представителей рода греч (Persicaria mill.) как перспективного источника получения лекарственных препаратов: Дис. ... доктора фармацев. наук. – М., 2020. – 450 с.
10. *Загрязнение воздуха и жизнь растений: Пер. с англ.* – Л.: Гидрометеоздат, 1988. – 535 с.

11. Золотухина Е.Ю., Гавриленко Е.Е., Бурдин К.С. Некоторые аспекты накопления и выведения ионов металлов водными макрофитами // Биологические науки, 1990, № 12, с. 110–117.

12. Иванова А.М., Коновалов Г.С. О механическом и минералогическом составе взвешенных веществ некоторых рек Советского Союза // Гидрохимические материалы, 1971, т. 55, с. 79–89.

13. Пзатулина А.Р. Кристаллогенезис и кристаллохимия оксалатов кальция почечных камней человека: Дис. ... канд. геол.-мин. наук. – СПб., 2017. – 189 с.

14. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. – Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.

15. Касимов Н.С., Касатенкова М.С., Ткаченко А.Н. и др. Геохимия лагунно-маршевых и дельтовых ландшафтов Прикаспия. – М.: Лига-Вент, 2016. – 244 с.

16. Каткова В.И., Митюшева Т.П., Филиппов В.Н., Симакова Ю.С. Минеральные включения в цианобактериях из водных объектов юга Республики Коми // Вестник Кольского научного центра РАН, 2017, № 4, с. 64–70.

17. Каткова В.И., Митюшева Т.П., Тетерюк Б.Ю. Особенности минерализации рдестов реки Вымь (Республика Коми) // Изв. Коми НЦ УрО РАН, 2019, № 1, с. 69–75.

18. Кравчишина М.Д., Новигатский А.Н., Политова Н.В. Исследование биогенной и абнотогенной частей взвеси дельты реки Волги в период весеннего половодья (май 2008 г.) // Водные ресурсы, 2013, том 40, № 2, с. 151–164.

19. Кузнецов В.А. Геохимия аллювиального литогенеза. – Минск: Наука и техника, 1973. – 280 с.

20. Лазаренко А.А. Литология аллювия равнинных рек гумидной зоны (на примере Днепра, Десны и Оки). – М.: Изд-во АН СССР, 1964. – 236 с.

21. Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А. и др. Диагенетическое преобразование органоминеральных сапропелей озера Большие Тороки (Западная Сибирь) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2014, № 3, с. 65–76.

22. Наймарк Е.Б., Ероцев-Шак В.А., Чижикова Н.П., Компанцева Е.П. Взаимодействие глинистых минералов с микроорганизмами: обзор экспериментальных данных // Журнал общей биологии, 2009, № 2, с. 155–167.

23. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2018 год. – М.: Росгидромет, 2019. – 225 с.

24. Раздорский В.Ф. Анатомия растений. – М.: Сов. наука, 1949. – 524 с.

25. Эзю К. Анатомия семенных растений. Кн. 1: Пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 282 с.

26. Янин Е.П. Особенности формирования стока взвешенных наносов малых рек в условиях техногенеза // Выявление зон загрязнения окружающей среды токсичными химическими элементами. – Челябинск: УДНТП, 1984, с. 19–20.

27. Янин Е.П. Техногенные потоки рассеяния химических элементов в донных отложениях поверхностных водотоков // Советская геология, 1988, № 10, с. 101–109.

28. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1992. – 169 с.

29. Янин Е.П. Тяжелые металлы в эпифитовзвеси – индикаторы техногенного загрязнения рек // Разведка и охрана недр, 1995, № 6, с. 27–28.

30. Янин Е.П. Эпифитовзвесь – индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами // Водные ресурсы, 1999, т. 26, № 6, с. 731–734.

31. Янин Е.П. Ртуть в эпифитовзвеси реки Нуры как индикатор техногенного загрязнения // Геология и геофизика, 2000, 41, № 7, с. 1074–1077.
32. Янин Е.П. Эпифитовзвесь – новый индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами. – М.: ИМГРЭ, 2002. – 51 с.
33. Янин Е.П. Геохимический способ выявления и оценки зон техногенного загрязнения рек. Патент № 2205401. Россия, МПК7 G 01 N 33/18. № 2001131942/04: Заявл. 28.11.2001; Опубл. 27.05.2003. Зарегистр. в Гос. реестре изобретений РФ 27 мая 2003 г.
34. Янин Е.П. Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 2003. – 89 с.
35. Янин Е.П. Промышленная пыль (разновидности, источники, химический состав) // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2004, № 6, с. 2–107.
36. Янин Е.П. Химический состав и минералогические особенности техногенных илов реки Нуры. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 22 с.
37. Янин Е.П. Изменение химического состава и техногенная метаморфизация речных вод в промышленно-урбанизированных районах // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2006, № 3, с. 2–27.
38. Янин Е.П. Органические полиантаны в техногенных речных илах // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2006, № 5, с. 2–26.
39. Янин Е.П. Особенности минерального состава русловых отложений реки Пахры (Московская область) в зонах техногенного воздействия // Бюллетень МОИП. Отдел Геологический, 2007, 82, вып. 5, с. 48–55.
40. Янин Е.П. Асбест в водных объектах (источники поступления и особенности распределения) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2008, № 11, с. 77–108.
41. Янин Е.П. Экологическая роль и биогеохимические особенности речной эпифитовзвеси в условиях техногенного загрязнения // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2008, № 6, с. 2–14.
42. Янин Е.П. Осадки городских сточных вод как источник биологического загрязнения окружающей среды // Экологическая экспертиза, 2009, № 2, с. 48–77.
43. Янин Е.П. Химический состав и особенности поставки твердых взвешенных веществ в малую реку с канализационным стоком города // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2013, № 6, с. 2–16.
44. Янин Е.П. Особенности минерального состава промышленной пыли // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2015, № 3, с. 2–9.
45. Янин Е.П. Роль промышленной пыли в формировании общего состава и физико-химических свойств городских почв // Экологическая экспертиза, 2015, № 3, с. 53–76.
46. Янин Е.П. Особенности поведения осадочного материала и связанных с ним химических элементов в ходе очистки сточных вод на городских очистных сооружениях // Экологическая экспертиза, 2017, № 4, с. 63–96.
47. Янин Е.П. Техногенные речные илы (условия формирования, вещественный состав, геохимические особенности). – М.: ИП «АРСО», 2018. – 415 с.
48. Янин Е.П. Геохимия речной эпифитовзвеси в зоне влияния промышленного города. – М.: ИП «АРСО», 2020. – 139 с.
49. *Borowitcka M.A.* Morphological and cytological aspects of algal calcification // International Review of Cytology, 1982, v. 74, p. 127–162.

50. *Borowitzka M.A.* Mechanisms in algal calcification // Progress in Phycological Research, 1982, v. 1, 139–177.
51. *Borowitzka M.A.* Calcification in aquatic plants // Plant, Cell and Environment, 1984, v. 7, № 6, p. 457–466.
52. *Borowitzka M.A., Larkum W.D.* Calcification in algae: Mechanisms and the role of metabolism // Critical Reviews in Plant Sciences, 1987, v. 6, № 1, p. 1–45.
53. California Watershed Assessment Manual. Vol. II / F. Shilling. 4. Periphyton (Attached Algae and Aquatic Plants) as Indicators of Watershed Condition // cwam.ucdavis.edu/Volume_2/CWAM_II_4_Periphyton.pdf.
54. *Choi Y.-E., Harada E., Wada M. et al.* Detoxification of cadmium in tobacco plants: formation and active excretion of crystals containing cadmium and calcium through trichomes // Planta, 2001, v. 213, № 1, p. 45–50.
55. *Franceschi V.R., Nakata P.A.* Calcium oxalate in plants: formation and function // Annual Review of Plant Biology, 2005, v. 56, p. 41–71.
56. *Friedmann E.T., Roth W.C., Turner J.B., McEwen R.S.* Calcium oxalate crystals in the aragonite-producing green alga *Penicillus* and related genera // Science, 1972, v. 177, № 4052, p. 891–893.
57. *Green D.V., Smech N.E.* Occurrence and stability of calcite in the Muamee river // J. Environ. Qual., 1979, v. 8, № 2, p. 182–188.
58. *Horner H.T., Wagner B.L.* Calcium oxalate formation in higher plants // Calcium Oxalate in Biological Systems. – London-Tokyo: CRC Press, 1995, p. 53–71.
59. *Krause G.H.M., Kaiser H.* Plant response to heavy metals and sulphur dioxide // Environ. Pollut., 1977, v. 12, № 1, p. 63–71.
60. *Mazen A.M.A., El Maghraby O.M.O.* Accumulation of cadmium, lead and strontium, and a role of calcium oxalate in water hyacinth tolerance // Biologia Plantarum, 1997, v. 40, № 3, p. 411–417.
61. *McNair J.B.* The interrelation between substances in plants: essential oils and resins, cyanogen and oxalate // American Journal of Botany, 1932, v. 19, № 3, p. 255–271.
62. *Prasad R., Shivay Y.S.* Oxalic Acid/Oxalates in Plants: From Self-Defence to Phytoremediation // Current Science, 2017, v. 112, № 8, p. 1665–1667.
63. *Shinmachi F., Kumanda Y., Noguchi A., Hasegawa I.* Translocation and accumulation of cadmium in cadmium-tolerant *Polygonum thunbergii* // Soil Science and Plant Nutrition, 2003, v. 49, № 3, p. 355–361.
64. *Vernadsky W.I.* La Biosphère. – Paris: Alcan, 1929. – 232 p.
65. *Yanin E.P.* Material Composition and Geochemical Characteristics of Technogenic River Silts // Geochemistry International, 2019, v. 57, № 13, p. 1361–1454.