#### Федеральное агентство научных организаций

# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. А.П. ВИНОГРАДОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 550.47

№ госрегистрации 01201351647



#### ОТЧЕТ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

Геохимическая трансформация окружающей среды в природных и техногенных ландшафтах Восточной Сибири
№ 0350-2014-0004

(промежуточный)

Научный руководитель темы

*Гребенцу 11.01. 2016* д.г.-м.н. В.И. Гребенщикова подпись, дата

### СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель темы, д-р геолого-минералогических наук,	<u>Гребенц</u> 11.01.201.	В.И. Гребенщикова
Ответственные исполнители темы:		
кандидат геолого-минералогических наук	Г. Доров 11.01.16 подпись, дата	Г.П. Королева (раздел 1.1)
д-р геолого-минералогических наук	<i>Л<u>себену</u> 11.01. 2016</i> подпись, дата	В.И. Гребенщикова (раздел 1.2)
кандидат геолого-минералогических наук	подпись, дата	Г.А. Белоголова (раздел 2.1)
кандидат геолого-минералогических наук	Повр. 11.01.2016 Людпись, дата	О.Н. Гордеева (раздел 2.2)
кандидат геолого-минералогических наук	Off 11.01.2016 подпись, дата	О.А. Склярова (раздел 3.1)
кандидат геолого-минералогических наук	Вометова 41.01.16 подпись, дата	В.И. Полетаева (раздел 3.2
кандидат биологических наук	Подпись, дата	М.В. Пастухов (раздел 3.3)

УДК 550.47

#### Реферат

Отчет включает 26 стр., 14 илл., 3 ист.

Ключевые слова: компоненты окружающей среды, геохимия, мониторинг, геохимическая трансформация, природные и техногенные ландшафты, водные экосистемы, биогеохимическая индикация.

Определен минеральный состав пылеаэрозольных выпадений снегового покрова, уровень накопления и формы нахождения химических элементов в почвах Иркутско-Шелеховской промышленной агломерации.

Изучены биогеохимические особенности поведения Pb, Cd, Zn, Au, Hg в системе «почва-растение» техногенных зон Южного Прибайкалья.

Изучена пространственно-временная динамика содержания макро- и микроэлементов в абиотических и биотических компонентах водных экосистем различного генезиса (Восточная Сибирь).

### Содержание

Введение	5
Раздел 1 Продолжение многолетних геохимических исследований уровней	6
накопления химических элементов в различных компонентах окружающей среды	
(снег, почва, поверхностная вода, растения, продукты питания, биосубстраты	
человека и др.) на опорных мониторинговых станциях Прибайкалья (озеро Байкал	
и другие озера, исток Ангары, каскад водохранилищ, отстойники и др.)	
Раздел 2 Трансформация биогеохимических процессов в системе почва – растение в техногенных ландшафтах Южного Прибайкалья	9
Раздел 3 Изучение эволюции водных экосистем Прибайкалья с различной	13
геохимической обстановкой и техногенной нагрузкой	
Основные результаты проведённого исследования	22
Список публикаций по теме	24
Список использованных источников	26

#### Введение

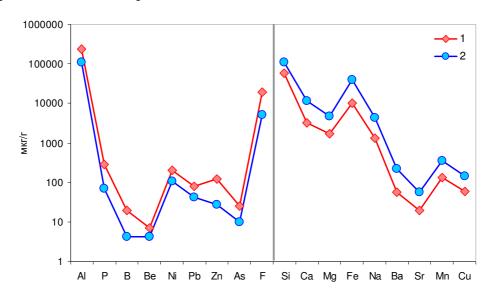
Геологические масштабы преобразования Земли человеком лика стали общепризнанным фактом. За этим признанием зачастую остается в тени глобальный и всепроникающий характер антропогенной химической трансформации биосферы и, в первую очередь, преобразование вещественного состава поверхностных оболочек планеты. Процессы геохимической миграции обеспечивают проникновение техногенных продуктов в ландшафтно-геохимические обстановки и биогеохимические циклы, где происходит накопление биоактивных токсичных веществ и ксенобиотиков. Геохимические процессы, происходящие в почвах, играют важную роль в судьбе поллютантов, поскольку органическое вещество, контролируя их перераспределение в экосистеме между ее различными компонентами, как правило, приводит к формированию устойчивых зон загрязнения. С этой точки зрения большое значение имеет изучение пространственновременных особенностей распределения загрязняющих веществ, установление форм миграции поллютантов и закономерностей их преобразования под воздействием факторов окружающей среды. Учитывая широкое внедрение новых биотехнологий на основе микроорганизмов, это направление исследований представляет особую актуальность в современном мире в области ремедиации почв и открывает новые перспективы в области будущих биотехнологий и нанобиотехнологий. Особый интерес может представлять изучение влияния ризосферных бактерий, которые широко используются растениеводстве, на трансформацию соединений тяжелых металлов в системе «почва растение». В современный период техногенная трансформация водных экосистем все чаще приобретает неконтролируемый и необратимый характер. На нашей планете все меньше остается мест с чистой природной водой, дифецит которой нарастает ежегодно. В связи с этим, изучение изменения химического состава вод под воздействием техногенных и природных факторов, миграции, аккумуляции и источников поступления макро- и микроэлементов в водные экосистемы становится особо актуальным.

Полученная в ходе выполнения работ по теме информация может иметь особую ценность при эколого-геохимической оценке почв и снегового покрова, гигиенической оценке пищевых растений, при проведении работ по фиторемедиации почв, изучении биогеохимических циклов элементов, мониторинге водных экосистем и реконструкции измений окружающей среды водоемов.

Раздел 1 Продолжение многолетних геохимических исследований уровней накопления химических элементов в различных компонентах окружающей среды (снег, почва, поверхностная вода, растения, продукты питания, биосубстраты человека и др.) на опорных мониторинговых станциях Прибайкалья.

### 1.1 Определение минерального состава пылеаэрозольных выпадений снегового покрова Иркутско-Шелеховской промышленной агломерации.

С целью изучения закономерностей распределения химических элементов в аэрозолях был исследован минеральный состав твердого осадка снега, отобранного в окрестностях гг. Иркутска и Шелехова. В каждом образце ренгеноспектральным электронно-микрозондовым и рентгенофазовым анализами исследовано 50 частиц. Установлена взаимосвязь состава твердых аэрозолей со степенью техногенной нагрузки, которая четко проявлена в изменении соотношения частиц техногенного и природного происхождения: в районе, подверженном техногенной нагрузке соотношение в среднем составляет 65 % к 35 %, в условно фоновом районе – 20% к 80%, соответственно. Частицы техногенного происхождения в твердом осадке снега существенно обогащены Zn, P, B, Ni, As, Be, F, Pb, Al, в то время как природные частицы преимущественно содержат породообразующие элементы (рис. 1).



**Рисунок 1.** Распределение химических элементов в твердом осадке снега Иркутско-Шелеховской агломерации.

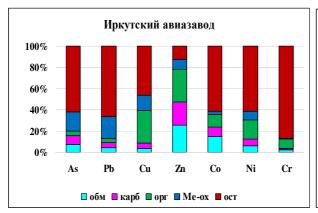
1 – район с высокой техногенной нагрузкой; 2 – условно фоновый район.

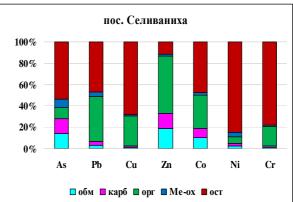
Критериями для отнесения частиц к природному или техногенному типу служат форма частиц, фазовый, микроэлементный состав, степень окристаллизованности. Природные частицы — это кварц, альбит, доломит, глинистые минералы, техногенные частицы — корунд, муллит, магнетит, анкерит, гиперстен, флюорит, фторид алюминия,

гематит. Техногенные аэрозоли, в отличие от природных, представлены более широким спектром минеральных фаз, поступающих в атмосферу из различных промышленных и бытовых источников. В них обнаружены сажистые частицы, карбиды, сульфаты, сульфиды и окислы тяжелых металлов. Источниками частиц природного происхождения являются почвы эродированных склонов, растения, трансконтинентальная пыль. Таким образом, минеральный состав пылеаэрозолей позволил установить геохимическую специфику промышленных выбросов и степень техногенной нагрузки в районах Иркутско-Шелеховской агломерации.

# 1.2 Формы нахождения химических элементов (As, Zn, Pb, Cu, Co, Cr, Ni) в техногенных почвах города Иркутска.

Изучены формы нахождения химических элементов в почвах города Иркутска (район авиационного завода, пос. Селиваниха) и его ближайшего окружения (фоновый район – пос. Карлук). Пробы почв отбирались с глубины 4-10 см (гор.  $A_0$ ). Установлено, что в почвах промышленной зоны г. Иркутска большинство исследуемых элементов преобладает в остаточной нерастворимой фракции (рис. 2). Исключение составляет цинк, который примерно в равных пропорциях превалирует в органической, легкообменной и карбонатной фракциях. Мышьяк и свинец в относительно повышенных содержаниях ассоциируют с оксидами и гидроксидами железа и марганца. Для меди характерно высокое процентное содержание в органической фракции техногенных почв (рис. 2).

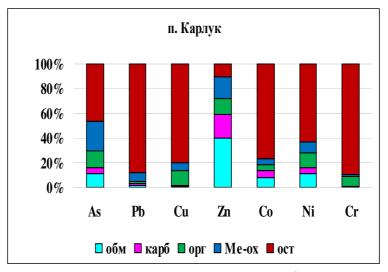




**Рисунок 2.** Распределение мышьяка и тяжелых металлов в различных фракциях почв (процент от суммы фракций) промышленного (авиазавод) и жилого (поселок Селиваниха) районов города Иркутска. Фракции: обм. – легкообменная, карб. – карбонатная, орг. – органическая, Ме-ох. – оксидов и гидрооксидов Fe и Mn, ост. – остаточная.

В жилой зоне г. Иркутска (пос. Селиваниха) распределение элементов по фракциям почв происходит иначе, чем в промышленном районе. Наряду с тем, что большинство металлов и As в значительной мере находится в нерастворимой остаточной фракции, происходит

существенное увеличение их концентрации в органической, потенциально мобильной фракции, особенно это касается цинка, свинца и кобальта (рис. 2). Для почв жилой зоны также характерно увеличение концентраций Аѕ в легкообменной, наиболее мобильной фракции. Содержания Ni, Cr заметно повышаются в остаточной фракции по сравнению с территорией авиазавода, что вероятно отражает влияние почвоподстилающих пород (Иркутская угленосная провинция), в которых заметно накапливаются отмеченные элементы. В почвах фонового района (пос. Карлук) Рb, Cu, Co, Cr, Ni преимущественно находятся в остаточной немобильной фракции (рис. 3).



**Рисунок 3.** Распределение мышьяка и тяжелых металлов в различных фракциях почв фонового района в пригороде г. Иркутск. *Обозначения те же, что и на рисунке 2.* 

По сравнению с почвами г. Иркутска в фоновом районе наблюдается значительное уменьшение концентраций исследуемых элементов в органической фракции (рис. 2, 3). В то же время возрастает доля мобильных форм, оксидов для As, Zn и Ni и значительно уменьшается присутствие этих элементов в остаточной фракции.

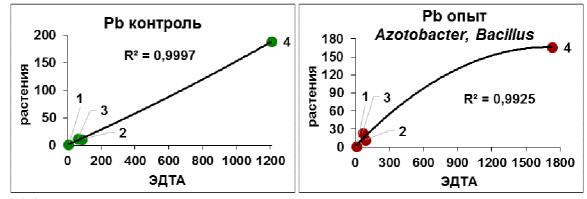
Таким образом, в результате проведенных исследований изучены формы нахождения Рb, Cu, Zn, Co, Ni, Cr и As в почвах г. Иркутска и его окружения, в различной степени подверженные техногенному воздействию. Установлено большое значение металлоорганических соединений и преобладание в максимально загрязненных городских почвах повышенной подвижности в основном для Zn и As, способных поступать и накапливаться в биологических объектах.

### Раздел 2 Трансформация биогеохимических процессов в системе почва – растение в техногенных ландшафтах Южного Прибайкалья

# 2.1 Изучение биогеохимических особенностей поведения Pb, Cd, Zn, Au, Hg в системе «почва-растение» техногенных зон Южного Прибайкалья.

Исследование основано на изучении фазового состояния тяжелых металлов: в легкообменной, сорбированной, органической фракции, в форме гидроксидов железа, комплексных соединений тяжелых металлов с фульвокислотами, гуминовыми кислотами и вытяжке ЭДТА, которая характеризует хелатные соединения. Для проведения модельных экспериментов использовали почвы из ризосферной зоны, для которых основным источником загрязнения являлись отходы бывшего металлургического предприятия.

Наиболее тесная корреляционная связь свинца в растениях установлена с его органической и хелатной фракциями (рис. 4). Свинец в почве обычно связан со стабильными гуминовыми кислотами. В нашем эксперименте Рb ассоциирует с фульвокислотами, которые более подвижны (рис. 5), и накапливается в повышенных концентрациях в хелатных формах, в которых он может сорбироваться на ризосферных бактериях (рис. 4). Этим объясняется снижение концентрации свинца в растениях и увеличение его концентрации в хелатной форме при внесении в почву ризосферных бактерий *Azotobacter и Bacillus*.



**Рисунок. 4.** Зависимость среднего содержания Pb (мг/кг сухого вещества) в растениях от его содержания в вытяжке ЭДТА ризосферной части почв (мг/кг), в контрольной почве и в почве опыта с ризобактериями. Участки: 1 – yсловно фоновый 15 км; 2 – 500; 3 – 100; 4 – 10 м от источника загрязнения.

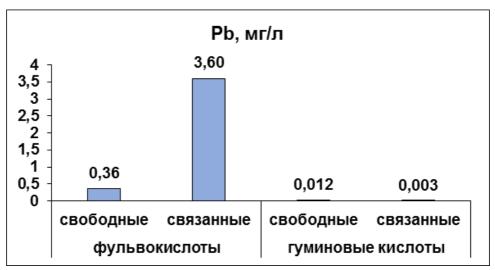
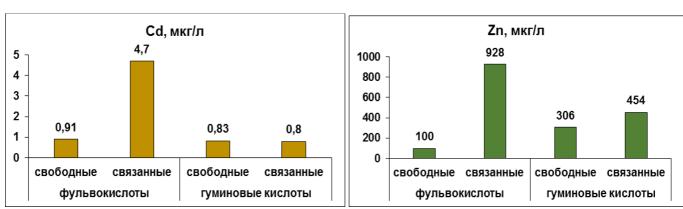


Рисунок. 5. Среднее содержание Рь мг/л в различных фракциях органического вещества техногенных почв.

Для свинца установлена также значительная роль сорбционных процессов, что приводит к значительной аккумуляции свинца в корневой системе растений. В наземной части растений содержание этого элемента резко снижается.

Цинк и кадмий, близкие по своим химическим свойствам, в основном проявлены с фульвокислотами (рис. 6) и имеют повышенные концентрации в органической фракции постадийных относительно других форм, выделенных В результате Максимальные концентрации этих элементов в почве ризосферы установлены в вытяжке ЭДТА. В отличие от других элементов для кадмия наблюдалась повышенная мобильность, что подтверждается наличием максимально высокой корреляционной зависимостью между легкообменными формами кадмия в почве и растениях. Подобное распределение установлено для его хелатных форм. Известно, что кадмий способен образовывать большое множество хелатных соединений и может находиться в наиболее токсичной метилированной форме, хорошо доступной для растений.



**Рисунок 6.** Среднее содержание Cd и Zn в различных фракциях органического вещества техногенных почв.

Получены предварительные результаты исследования распределения золота в системе почва—растение при воздействии ризосферных бактерий. Установлено влияние бактерий *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum* на увеличение содержания золота в почвах в два раза от 0.55 мг/кг в контроле до 1.04 мг/кг в результате инокуляции почвы этими бактериями. При фазовом анализе наблюдалось максимальное накопление золота в органической фракции при внесении в почву ризосферных бактерий. В растениях (пшеница, овес) максимальное количество золота аккумулировалось в корнях до 0.13 мг/кг (сухого вещества). В надземную часть растений поступало незначительное количество этого элемента, не более 0.0025 мг/кг.

Таким образом, установлен эффект воздействия почвенных бактерий на миграционную подвижность тяжелых металлов Pb, Cd, Zn в техногенных почвах за счет образования подвижных металлоорганических соединений с фульвокислотами и процессов хелатообразования, что показано на примере свинца. Хелатные формы Pb способны сорбироваться на поверхности бактерий и создавать биогеохимический барьер для поступления их в растения. Ризосферные бактерии могут стимулировать повышенную биодоступность кадмия в растения. Установлено влияние ризосферных бактерий Bacillus megaterium var. phosphaticum на аккумуляцию золота в органических соединениях. Данное направление исследований может иметь практическое значение в растениеводстве, для ремедиации почв и в области экобиотехнологий.

2.2 Установлены особенности миграции ртути в почвах, испытывающих влияние хлорно-щелочного комбината в г. Зима (СХП). Полученные данные показывают преобладание ртути в почвах в органической и прочносвязанной фракциях (рис. 7), представленных в основном слаборастворимыми гуматами и минеральными соединениями ртути, что свидетельствует о доминировании процессов связывания этого элемента в исследованных почвах. По этой причине мобильность ртути в почвах невелика – ее содержание в водной и кислоторастворимой фракциях незначительно.

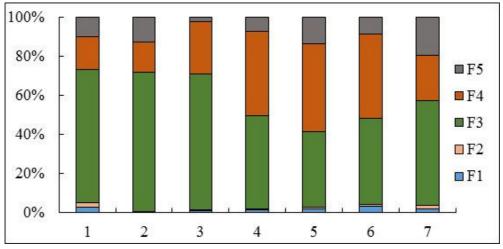


Рисунок 7. Содержание ртути в различных фракциях почв.

Фракции: F1 — водная, F2 — кислоторастворимая, F3 — органическая, F4 — прочносвязанная с минералами, F5 — сульфидная. Место отбора: 1 — лес в ~500 м от промзоны, 2 — лес в ~2.3 км от промзоны, 3 — березовый пролесок в ~3.7 км от СХП, 4 — луг в ~3.7 км от СХП, 5 — лес в 5 км от промзоны, 6 и 7 — огородная почва, ~7 км от промзоны.

Иммобилизация ртути зависит не только от типа и свойств почв, но в значительной мере от исходной формы ртути, в которой она поступала в почвы от основного техногенного источника. Газообразная ртуть,  $Hg^0$  и  $Hg^{2+}$ , источником которой являются хлорно-щелочные заводы, легко поглощается почвой в результате сорбции органическими и минеральными веществами. Особую роль при этом играют гумусовые вещества почвы, так как ртуть обладает сродством к органическим лигандам. Высокое содержание ртути в органической фракции почв (38-71%) подтверждает этот факт. Ртутьорганические соединения в почвах хорошо коррелируют с содержаниями этого элемента в растениях. Можно предположить, что эти соединения являются одними из главных поставщиков ртути для растений. Процессы образования и разрушения именно органических комплексов ртути определяют баланс мобильной (биодоступной) и труднодоступной ртути в почвах. Данные по накоплению ртути растениями указывают на проявление защитных свойств этих организмов в условиях техногенного загрязнения растения ограничивают поступление ртути путем задержания ее в корнях (солерос европейский), в коре корне- и клубнеплодов (овощи). Для последних максимальное бионакопление ртути установлено в надземных частях (ботве), вероятно, за счет фолиарного поглощения.

### Раздел 3 Изучение эволюции водных экосистем Прибайкалья с различной геохимической обстановкой и техногенной нагрузкой.

Изучение пространственно-временной динамики содержания макро- и микроэлементов в абиотических и биотических компонентах водных экосистем различного генезиса (Восточная Сибирь)

# 3.1 Особенности накопления микроэлементов и основные тренды геохимической эволюции малых озер Забайкалья и Приольхонья.

В Забайкалье исследованные озера относятся к Онон-Борзинской системе и условно объединены в отдельные группы. Для каждой группы озер характерны вариации солености, величины рН и компонентного состава воды. Общей характеристикой озерной воды является высокая щелочность (8.5-10) и преобладание доли натрия в катионном Расположение озер контролируется тектонической структурой региона: составе. большинство озер приурочено либо к зонам разломов, либо формируется на границах геологических структур. Приуроченность озер к зонам разломов объясняется существованием постоянного источника питания – разгрузкой трещинно-жильных подземных вод, которые характеризуются большими дебитами и круглогодичным действием. Формирование озер на границах структур – результат движения трещинногрунтовых вод массивов от водораздела к бассейну и резкому замедлению вследствие проницаемости пород. Оба типа подземных вод схожи макрокомпонентов, им свойственны низкие значения минерализации (до 0.4 г/дм<sup>3</sup>).

Микрокомпонентный состав крайне разнообразен – практически каждое водопроявление характеризуется индивидуальным распределением элементов, что объясняется существованием потоков рассеяния с рудных месторождений (рис. 8).

Локальные аномалии в микрокомпонентном составе подземных вод отмечаются в местах выхода габбро-диорит-гранодиоритового шахтаминского комплекса, несущего рудную нагрузку. Поток трещинно-грунтовых вод, состав которых может рассматриваться как результат взаимодействия подземных вод с корой выветривания вне влияния рудных тел и антропогенного воздействия, фиксируется с юго-запада, с низкогорных отрогов хребта Эрэн-Дабан (Монголия). Именно с этим потоком связаны водопроявления на южной границе Цасучеевского бассейна с фоновыми концентрациями практически всех элементов, а также и соленых озер, в которых не зафиксированы аномально высокие значения элементов даже при TDS >15 г/дм<sup>3</sup>.

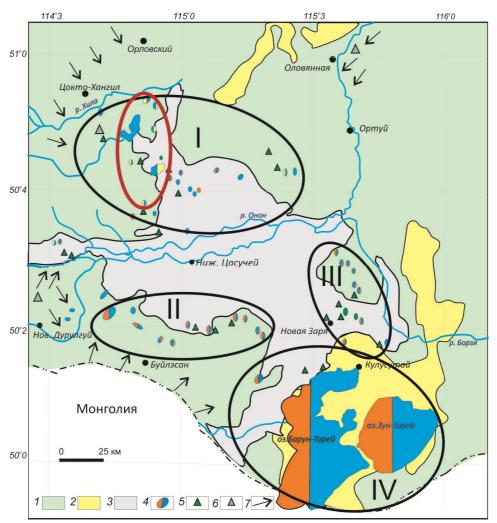


Рисунок 8. Схематическая структурно-гидрогеологическая карта Улдза-Торейской равнины. Гидрогеологические структуры: 1 — гидрогеологические массивы, 2 — гидрогеологические бассейны Торейского типа, 3 — гидрогеологические бассейны Шилкинского типа (Цасучеевский), 4 — озера, 5 — родники и колодцы; 6 — месторождения пол.ископаемых; 7 — направление движения подземных вод. Оконтурены группы озер: Северо-Цасучейская (I), Южно-Цасучейская (II), Борзинская (III), Торейская (IV), Красным - область распространения сульфатных вод. Цвет озер отражает химический тип вод: оранжевый — хлоридный; синий — карбонатный; желтый — сульфатный (справа — преобладающий ион).

Химический состав воды озер, расположенных в пределах одной гидрогеологической структуры, крайне разнообразен, несмотря на единый источник питания, а распределение микроэлементов в озерных водах индивидуально для каждого озера и зависит преимущественно от минерализации. Разброс концентраций для большинства элементов в озерах Онон-Борзинской системы изменяется на 2-3 порядка (В, V, Mn, Mo, Sb, U, Be, Ge, As, Zr, Cs, W, Th, REE), а для Se эта величина достигает 6 порядков. Распределения макрои микроэлементов в озерах определяются, преимущественно, процессами испарительного концентрирования, о чем свидетельствует сильная корреляционная зависимость (0,7-1) содержания большинства микроэлементов от величины минерализации. Состав подземных вод оказывает второстепенное влияние на состав воды озер, гидрохимическое

разнообразие которых также в малой степени зависит от географического положения озера и геологического субстрата, на котором оно сформировалось, а определяется преимущественно параметрами конкретного водоема, физико-химическим и гидрологическим режимами.

Озера Приольхонья, как и большинство выходов подземных вод, приурочены к линейным унаследованным разломам либо к пулл-апарт структурам (рис. 9). В первом случае это пресные озера, во втором — солоноватые и соленые. Химический состав пресных озер близок химическому составу подземных вод. Озера с повышенной и высокой минерализацией воды локализованы в пределах центральной зоны Приольхонья и Крестовской зоны, максимально удаленной от Приморского разлома (рис. 9).

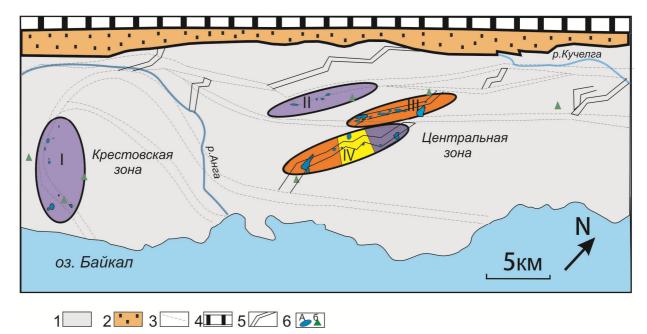


Рисунок 9. Схематическая структурно-гидрогеологическая карта Приольхонья.

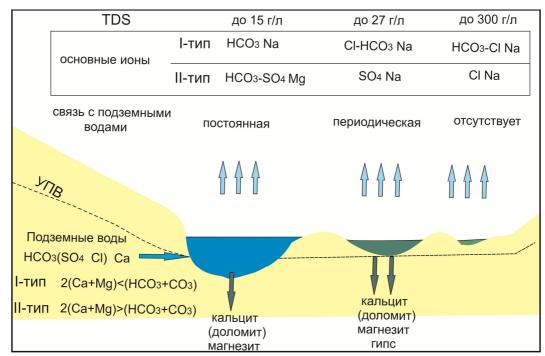
1 – Метаморфический комплекс; 2 – раннепалеозойский коллизионный шов; 3 – унаследованные кайнозойские разломы; 4 - современный Приморский разлом; 5 – кайнозойские пул-апарт структуры; 6 – озера (а) и родники (б). Оконтурены группы озер с разной гидрохимической спецификой. І – щелочные, содовые озера; ІІ – пресные озера; ІІІ – минеральные сульфатные озера; ІV – минеральные озера смешенного состава.

Отличительными чертами гидрохимических систем двух рассматриваемых тектонических зон является разница в компонентном составе подземных вод и в накоплении анионов озерными водами с увеличением их солености. Для воды родников Крестовской зоны Приольхонья карбонатная щелочность -  $CO_3^{2-}$  +  $HCO_3^{-}$  >  $2(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ , для Центральной зоны  $CO_3^{2-}$  +  $HCO_3^{-}$  <  $2(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ .

Содержание микроэлементов в озерных водах увеличивается с ростом минерализации, и в зависимости от характера такого изменения выделяются три группы

микроэлементов. Концентрации элементов первой группы (Rb, U, Cu, Mo, W, As) закономерно и линейно возрастают по мере увеличения минерализации воды. Содержания элементов второй группы (Ba, Mn, Fe, V) не зависят от уровня солености озерных вод. Поведение элементов третьей группы (Li, Sr, Sc, Zn, REE) зависит от минерализации озерных вод, однако, в отличие от элементов первой группы, изменение их концентраций не носит линейного характера с ростом солености, что объясняется особенностями форм нахождения элементов и геохимическими свойствами.

В процессе эволюции озер изменение компонентного состава вод при росте минерализации осуществляется по первому типу (рис. 10): Ca,Mg-HCO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Na,Mg-HCO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Na-HCO<sub>3</sub> для Онон-Борзинских озер *Южно-Цасучейская и Торейская группы*, для Приольхонья *озера Крестовской зоны*. Для остальных исследованных озер при испарительном концентрировании вода озер эволюционирует по второму типу: Ca,Mg-HCO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Mg-SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Na,Mg-SO<sub>4</sub>,Cl  $\rightarrow$  Na-Cl.

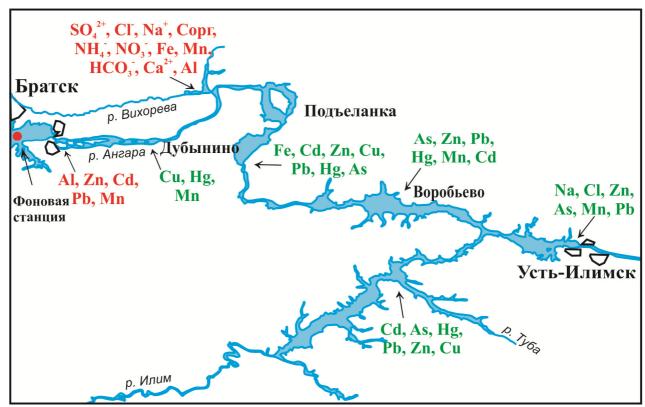


**Рисунок 10.** Схема формирования химического состава щелочных озерных вод Онон-Борзинской системы и озер Приольхонья.

# 3.2 Изучение природных и техногенных источников поступления, накопления и миграции химических элементов в компонентах экосистемы Усть-Илимского водохранилища

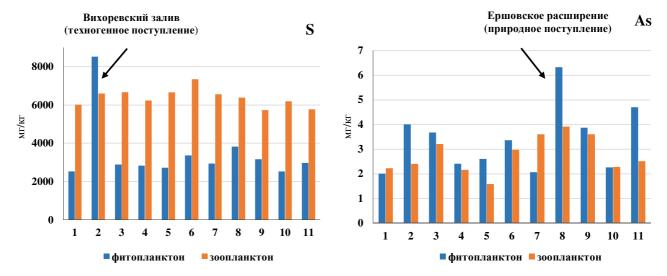
Впервые проведено детальное изучение гидрохимического состава и оценены уровни накопления широкого круга макро- и микроэлементов в фито- и зоопланктоне Усть-Илимского водохранилища. Установлено, что в настоящее время техногенная нагрузка определяется двумя источниками – промышленной зоны г. Братска и сточными водами предприятий химической и деревообрабатывающей промышленности, поступающими в воды р. Вихорева и далее в Вихоревский залив. С первым источником связана эмиссия Al, Mn, Zn, Cd, Pb, со вторым – поступление высоких концентраций SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, оказывающих влияние на всей протяженности водоема, а также соединения азота, Сорг, Fe, Mn и в меньшей степени HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al и As. Влияние загрязнения микроэлементами экосистемы Усть-Илимского водохранилища ограничивается точкой наблюдения в 3.5 км ниже устья Вихоревского залива, в которой фиксируется резкое падение концентраций всех микроэлементов в водной среде. На этом участке микроэлементы техногенного происхождения выводятся из воды в донные осадки (зона седиментационного барьера). На примере распределения концентраций Fe, Al, Mn и As в воде Вихоревского залива и прилегающей русловой части определена роль водных потоков, под воздействием которых происходит перераспределение этих элементов в водной среде. Установлено, что наиболее мощным фактором самоочищения водохранилища является разбавление загрязненных вод большим объемом метаморфизованных в вышележащих водохранилищах байкальских вод.

По акватории водохранилища выделены участки с содержанием микроэлементов в водной среде, превышающим таковое в техногенных зонах. Изучение распределения и взаимосвязи микро- и макроэлементов в водной среде в годы с различным уровневым режимом, а также сравнение полученных результатов с материалами площадной гидрогеохимической зональности [Шенькман, 1975; Овчинников и др., 1999; Кусковский и др., 2000] позволило выделить природные источники поступления химических элементов (рис. 11). В их число входят зоны разрывных нарушений, с разгрузкой подземных вод глубоких водоносных горизонтов (участок между Шаманским и Воробьевским расширением), очаговый вид разгрузки подземных вод (д. Дубынино, Илимская часть водохранилища – устье зал. Туба) и площадь проявления гидрогеохимического купола (устье Илимской части – плотина Усть-Илимской ГЭС).



**Рисунок 11.** Элементы природного (зеленый цвет) и техногенного (красный цвет) генезиса в экосистеме Усть-Илимского водохранилища

Полученные результаты уровней накопления элементов в фито- и зоопланктоне, являющихся надежными биогеохимическими индикаторами состояния водной среды, подтверждают полученный в результате гидрохимических исследований вывод о природных и техногенных источниках поступления элементов в экосистему Усть-Илимского водохранилища (рис. 12).



**Рисунок 12.** Пространственная динамика содержания серы и мышьяка в фито- и зоопланктоне Усть-Илимского водохранилища.

1 – 5 км выше Вихоревского залива; 2 – зал. Вихоревский; 3 – зал. Бурдойский; 4 – устье зал.
 Вихоревский; 5 – 5 км ниже Вихоревского залива; 6 – напротив о. Подъеланский; 7 – Шаманское расширение; 8 – Ершовское расширение; 9 – Воробъевское расширение; 10 – устье Илимской части; 11 – район плотины Усть-Илимской ГЭС.

Наибольшая ассоциация микроэлементов с повышенными концентрациями определена в планктоне района Вихоревского залива, д. Дубынино, Воробьевского расширения, устья Илимской части и плотины Усть-Илимской ГЭС. Установлено, что планктон Вихоревского залива обогащен элементами техногенного генезиса S, Na, Fe, Ca, в то время как для планктона участков с природным поступлением элементов характерно повышенное содержание Cd, Zn, Pb и As (рис. 12).

Сравнение химического состава вод Усть-Илимского водохранилища в годы с различным уровневым режимом показало непосредственную связь гидрологического и химического режимов водоема. Изменение режима уровней водохранилища приводит к увеличению воздействия природных факторов и снижению вклада техногенной составляющей. Таким образом, исследования химического состава вод, фито- и зоопланктона Усть-Илимского водохранилища позволили выделить источники природного и техногенного поступления элементов и оценить их роль в трансформации гидрохимического состава. Установлено, что воздействие природных и техногенных источников поступления элементов на экосистему Усть-Илимского водохранилища локально, вследствие его высокой самоочищающей способности.

## 3.3 Изучение временных изменений содержания тяжелых металлов в экосистеме оз. Байкал по годовым дентиновым кольцам зубов байкальской нерпы.

Байкальская нерпа (*Pusa sibirica* Gmel.), накапливающая наибольшие концентрации металлов по сравнению с другими гидробионтами, может являться хорошим интегральным показателем состояния экосистемы Байкала в целом. Годовые кольца дентина зубов байкальской нерпы — вершины пищевой пелагической цепи оз. Байкал, являются регистрирующими структурами возраста тюленей (рис. 13).

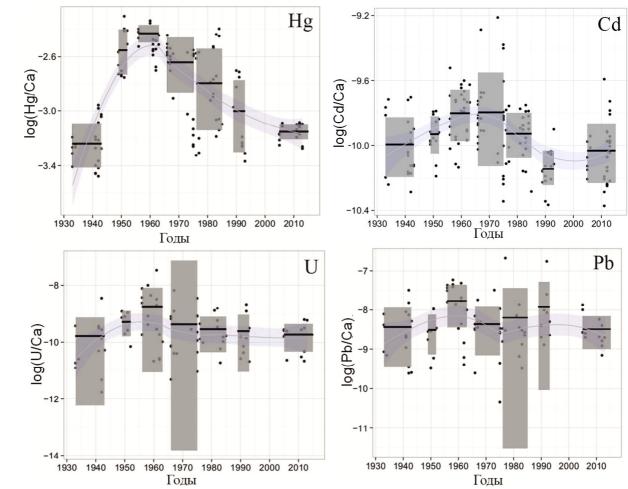


Рисунок 13. Годовые кольца дентина клыка 5-летней самки байкальской нерпы

Впервые, методом лазерной абляции ICP-MS проведен химический анализ годовых дентиновых колец архивных и современных зубов байкальской нерпы, отобранных в

период с 1960 г. по 2013 г. Исследование дентина зубов позволило проследить временные изменения содержания металлов в байкальской нерпе за последние 80 лет. Так как зубы являются кальциевыми структурами, все исследованные химические элементы были нормированы по Са. Также в кольцах дентина зубов нерпы были изучены концентрации стабильных изотопов углерода и азота ( $\delta^{13}$ C,  $\delta^{15}$ N) для выявления возможных изменений в трофическом уровне нерпы, т.е. изменений ее рациона питания за 8 десятилетий.

Исследования стабильных изотопов углерода и азота в слоях дентина показали, что трофический уровень байкальской нерпы остается достаточно стабильным с 1930-х годов прошлого столетия до настоящего времени. Проведенная реконструкция содержания Hg, Cd, U, Pb в слоях дентина захватывает период глобального и регионального промышленного развития и упадок советской индустриальной экономики. В результате исследований установлены существенные изменения концентраций Hg, Cd, U, Pb в зубах байкальской нерпы, с увеличением содержаний в целом с 1930-х до 1960-х годов и последующим снижением до современных уровней, сопоставимых с таковыми первой трети XX века (рис. 14).



**Рисунок 14.** Временная динамика накопления Hg, Cd, U, Pb в годовых слоях дентина зубов байкальской нерпы.

Наиболее выраженный тренд наблюдается для ртути, как элемента обладающего наибольшей мобильностью и бимагнификацией. Наименьшие временные изменения обнаружены для свинца, имеющего низкую мобильность в водной среде по сравнению с другими исследуемыми элементами. Помимо различных этапов в развитии глобальной и региональной промышленности, на изменения содержания металлов в зубах нерпы могут оказывать влияние уровни воды и поверхностного стока в оз. Байкал, сейсмическая активность и др.

Таким образом, проведенные исследования показали, что годовые кольца дентина зубов байкальской нерпы могут служить объективными показателями содержания химических элементов в экосистеме оз. Байкал и применяться как метод для реконструкций изменений состояния окружающей среды.

#### Основные результаты проведённого исследования

Установлено, что природные минеральные частицы твердого осадка снега на территории Иркутско-Шелеховского района представлены в основном кварцем, полевыми шпатами, пироксенами, карбонами, амфиболами, глинистыми минералами и гидроокислами железа. Напротив, техногенные аэрозоли в больших количествах содержат корунд, магнетит, кристобалит, флюорит, фторалюминат, сульфиды и окислы металлов.

Изучены формы соединений тяжелых металлов Pb, Cu, Zn, Co, Ni, Cr и мышьяка в городских почвах с различной степенью загрязнения. Установлено большое значение металлоорганических соединений и преобладание в максимально загрязненных почвах повышенной подвижности в основном для Zn и As, способных поступать в пищевые цепи.

Установлен эффект воздействия ризосферных бактерий на миграционную подвижность тяжелых металлов Pb, Cd, Zn в техногенных почвах за счет образования подвижных металлоорганических соединений с фульвокислотами и процессов хелатообразования. Установлено преобладание процессов иммобилизации Hg в почвах. Биодоступность ртути для растений определяется ртутьорганическими комплексами.

Показано, что расположение озер Приольхонья и Забайкалья контролируется тектонической структурой регионов. Гидрогеохимическая специфика озер носит зональный характер и определяется химическим составом питающих озера подземных вод. Выявлено, что содержание микроэлементов в озерах определяется параметрами конкретного водоема: процессами эвапоритизации, физико-химическим и гидрологическим режимами.

Выделены техногенные (промышленные предприятия г. Братск) и природные источники (подземные воды), влияющие на концентрацию макро- и микроэлементов в воде, донных осадках и планктоне Усть-Илимского водохранилища. Установлено, что как техногенное, так и природное рассеивание для большинства исследованных элементов имеет локальный характер. Природное поступление Mn, Pb, Cd в значительной мере превосходит техногенное, в то время как повышенные концентрации сульфатов, Fe, Na, Cl преимущественно связаны с антропогенными источниками.

Химический анализ архивных и современных зубов байкальской нерпы позволил проследить временные изменения содержания металлов на вершине пищевой сети оз. Байкал за последние 80 лет. Исследования стабильных изотопов  $\delta^{13}$ С и  $\delta^{15}$ N в слоях

дентина показали, что трофический уровень нерпы остается достаточно стабильным с 1930-х годов прошлого столетия. Установлены существенные изменения концентрации Hg, Cd, U в зубах нерпы, с увеличением загрязнения в целом с 1930-х до 1960-х годов и последующим снижением до современных уровней.

#### Список публикаций по теме

- 1. Belogolova G.A., Sokolova M.G., Gordeeva O.N., Vaishlya O.B. Speciation of arsenic and its accumulation by plants from rhizosphere soils under the influence of Azotobacter and Bacillus bacteria // Journal of Geochemical Exploration, 2015, V. 149, P. 52–58.
- 2. Klimenkov I.V., Kurylev A.V., Kositsyn N.S., Sudakov N.P., Pastukhov M.V., Nikiforov S.B., Belykh E.G, Byvaltsev V.A. Dendritic Neurosecretion Phenomenon of Olfactory Receptor Cells // World Neurosurgery News, 2015, V. 83, Is. 3, P. 278-284.
- 3. Sudakov N.P., Klimenkov I.V., Pastukhov M.V., Lake Baikal Endemic Sculpins (Cottoidei): A Promising Model to Study Adaptive Plasticity of Blood Cholesterol Metabolism // Braz. Arch. Biol. Technol, V. 58, № 4, P. 613-616.
- 4. Sklyarov E.V., Sklyarova O.A., Lavrenchuk A.V., Menshagin Yu.V. Natural pollutants of Northern Lake Baikal // Environmental Earth Sciences, 2015, V. 74, № 3, P. 2143-2155.
- 5. Солотчина Э.П., Скляров Е.В., Страховенко В.Д., Солотчин П.А., Склярова О.А. Минералогия и кристаллохимия карбонатов современных осадков малых озер Приольхонья (Байкальский регион) // Доклады Академии наук, 2015, Т. 461, № 5, С. 579-585.
- 6. Солотчин П.А., Скляров Е.В., Солотчина Э.П., Замана Л.В., Склярова О.А., Когарко Л.Н. Новая находка когаркоита Na[3]SO[4]F в Забайкалье // Доклады Академии наук, 2015, Т. 462, № 6, С. 701-705.
- 7. Сизых А.П., Азовский М.Г. Флористический состав растительных сообществ в границах Верхнечонского нефтегазоконденсатного месторождения Иркутской области (виды как индикаторы современного состояния сообществ и основа оценки направленности будущих изменений в растительности в условиях интенсификации газонефтедобычи) // Успехи современного естествознания, 2015, № 4, С. 144-151.
- 8. Полетаева В.И., Пастухов М.В. Оценка заливов Братского водохранилища по микробиологическим и гидрохимическим показателям // Вода: химия и экология, 2015, № 6, С. 86-91.
- 9. Клименков И.В., Пастухов М.В., Судаков Н.П., Косицин Н.С. Цитоскелет в обонятельных рецепторных клетках у глубоководных рыб оз. Байкал при разных функциональных нагрузках // Цитология, 2015, Т. 57, № 9, С. 632-633.
  - 10. Гордеева О.Н., Белоголова Г.А., Пастухов М.В. Формы ртути в почвах при

техногенном загрязнении от различных источников // Вопросы естествознания, 2015, Т. 3 (7), С. 78-84.

- 11. Соколова М.Г., Белоголова Г.А., Акимова Г.П., Верхотуров В.В. Бактериальные технологии в физиологии растений при техногенезе // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, 2015, № 2 (13), С. 76-80.
- 12. Аношко П.Н., Тягун М.Л., Пастухов М.В., Полетаева В.И. Валидность определения возраста и линейно-весовая структура пеляди Братского водохранилища // Вода: химия и экология, 2015, № 12, С. 143-147.

#### Список использованных источников

- 1. Шенькман Б.Н. Гидрохимическая зональность. В кн.: Усть-Илимское водохранилище. Подземные воды и инженерная геология территории / Новосибирск: Наука Сибирское отделение, 1975. 211 с.
- 2. Овчинников Г.И., Павлов С.Х., Тржцинский Ю.Б. Изменение геологической среды в зонах влияния ангаро-енисейских водохранилищ. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. 254 с.
- 3. Кусковский В. С., Овчинников Г. И., Павлов С. Х., Тржцинский Ю. Б., Орехова Е. С., Козырева Е. А. Экологические изменения геологической среды под влиянием крупных водохранилищ Сибири / Сибирский экологический журнал, 2000. № 2. С. 135-148.