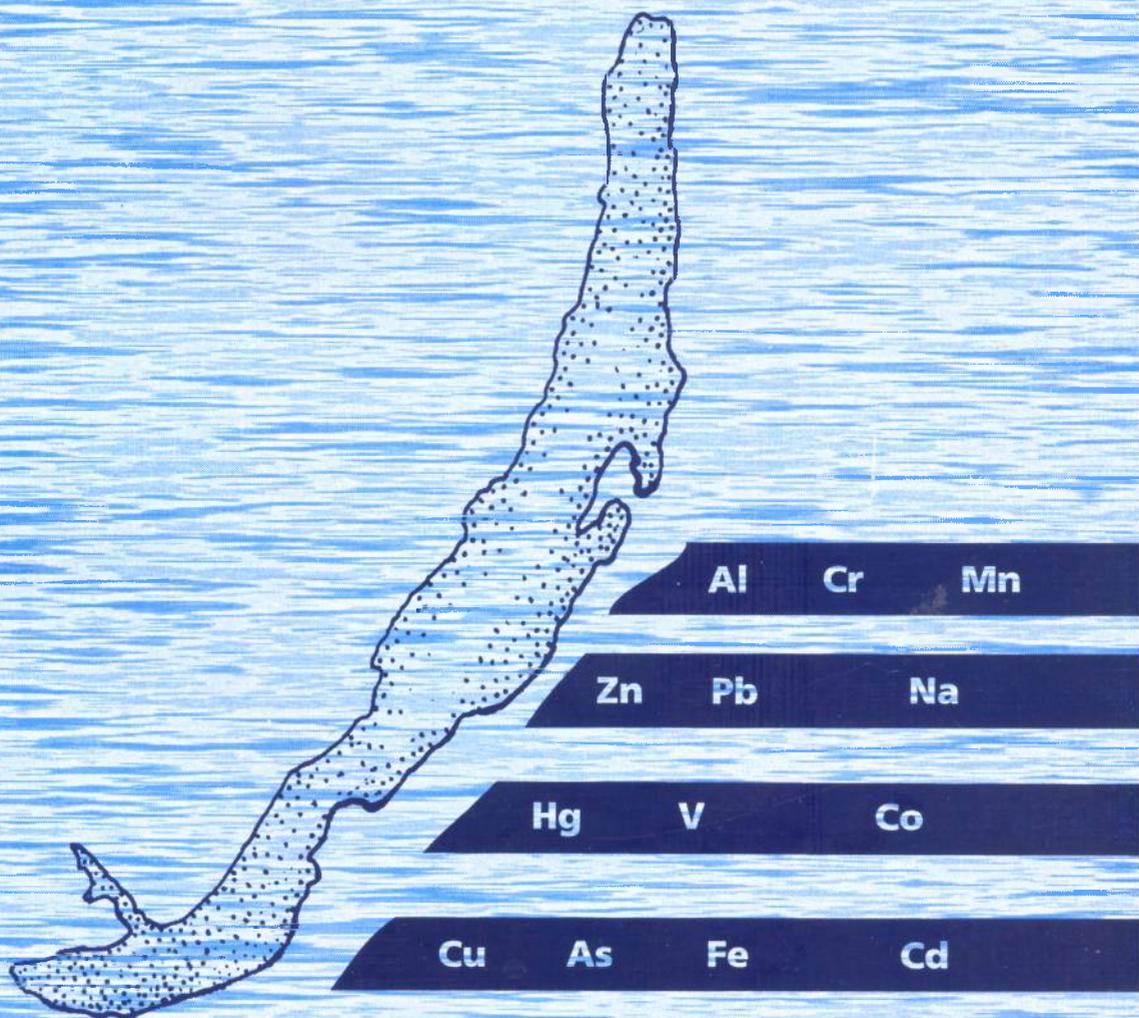


В. А. Ветров, А. И. Кузнецова

Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Институт геохимии имени А. П. Виноградова

В. А. Ветров, А. И. Кузнецова

**МИКРОЭЛЕМЕНТЫ
В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ РЕГИОНА
ОЗЕРА БАЙКАЛ**

Научный редактор чл.-кор. РАН *М. И. Кузьмин*

Новосибирск
Издательство СО РАН
НИЦ ОИГГМ
1997

Ветров В. А., Кузнецова А. И. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал / РАН, Сиб. отд-ние, Ин-т геохимии. Науч. ред. чл.-кор. РАН М. И. Кузьмин. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997. 234 с.

В монографии изложены результаты исследований в области экологической геохимии региона Байкала, выполненных авторами в 1970—1990 гг. Приведено описание и метрологические характеристики используемых аналитических процедур — от отбора проб природных сред до аналитического окончания атомно-эмиссионным, атомно-абсорбционным и нейтронно-активационным методами. Обобщение данных, полученных авторами, вместе с данными других исследователей позволило определить фоновые уровни около 30 элементов (в их числе — Na, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Hg, Pb) в воде озера и его притоков, в атмосферных осадках, донных отложениях, гидробионтах, а также в выбросах Байкальского ЦБК и Селенгинского ЦКК.

Составлен баланс микроэлементов в Байкале, на основе которого сделана оценка современного эколого-геохимического состояния озера и дан прогноз его изменения на ближайшие десятилетия. Предложена концепция и разработаны практические рекомендации к проведению экогеохимического мониторинга в водосборном бассейне Байкала. Разработан подход к нормированию поступления минеральных веществ в озеро в составе промышленных стоков.

Книга рассчитана на специалистов-экологов, а также на широкий круг научных работников, преподавателей и студентов вузов, специализирующихся в области геохимии техногенеза и мониторинга антропогенного загрязнения окружающей среды.

Рецензенты

к. х. н. Г. М. Шпейзер (Иркутский ун-т),
к. г.-м. н. Л. Л. Петров (ИГХ СО РАН)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга посвящена проблемам защиты окружающей среды, оценки ее состояния, основанной на детальном изучении состава различных поверхностных сред, включая воду, почвы, осадки, атмосферу и биосферу.

Несмотря на растущее число обзоров по отдельным природным средам, появившихся в последние двадцать лет, в научной литературе практически отсутствуют работы, в которых бы приводилось системное геохимическое описание отдельных регионов планеты. Особый интерес для геохимиков и специалистов, занимающихся проблемами защиты окружающей среды от техногенных загрязнений, представляет озеро Байкал и окружающие его природные комплексы, которые, с известными оговорками, можно рассматривать как единую геосистему.

Геохимия — раздел наук о Земле, а стало быть и о биосфере. Микроэлементы (или рассеянные элементы), т. е. элементы с низкими кларками — такие же необходимые компоненты живой природы, как и главные элементы (кислород, углерод, азот, водород и др.), из которых состоит живая и неживая природа. На этом представлении строится вся монография, что придаст книге не только научное, но и учебно-воспитательное значение для вступающего в науку поколения. Действительно, среди неспециалистов и широкой публики под влиянием популярных изданий начинает формироваться представление о многих элементах, в особенности металлах, как о нежелательных, вредных и даже опасных загрязнителях окружающей природной среды. Авторам удалось органично сочетать чисто геохимические подходы с относительно новыми в науке тенденциями мониторинга антропогенных загрязнений природных сред, в котором те же металлы могут выступать уже в качестве техногенных загрязнителей.

Особенно важно то, что Байкальский регион, вернее Байкал и прилегающие к нему территории, является в настоящее время наименее загрязненным участком земли в связи с еще малым развитием здесь промышленности. Поэтому перед исследователями геохимии природных сред Байкала стоит задача изучить распределение содержания малых количеств элементов, т. е. определить их природный фон, или кларки, чтобы в дальнейшем оценивать техногенные нагрузки на окружающую среду и допустимые их пределы.

Первые публикации авторов о микроэлементном составе вод озера Байкал появились в середине 1970-х годов, при этом сразу же была поставлена задача определить содержание большого круга химических элементов в Байкале. Заслугой авторов было то, что с самого начала исследований они не ограничились изучением микроэлементов в водах озера, а поставили цель — изучить все основные пути формирования микроэлементного состава байкальских вод. Объектами их изучения стали потоки вещества, привносимые в Байкал многочисленными речными системами, атмосферой, а также состав осадочной толщи, формирование которой способствует очищению байкальских вод. Вполне понятно, что для того, чтобы ответить на возникшие в исследованиях вопросы авторы должны были изучить распределение элементов и в живых организмах Байкала, что позволило понять историю каждого элемента, попадающего в воду озера вплоть до его захоронения в озерных осадках. Именно такой круг исследований необходим для современного мониторинга окружающей среды. Работы авторов настоящей монографии, несомненно, являются пионерскими в этом отношении.

Такие исследования должны были опираться на соответствующую методологию, которая включает проведение правильного отбора природного материала, его обработку и анализ. Эти вопросы авторы детально рассматривают во второй главе монографии. Данный раздел работы показывает большой профессионализм исследователей, что, несомненно, обеспечивает доверие читателей к результатам, а также позволяет по мере появления более совершенных методов уточнять некоторые ранее полученные данные. В этом отношении исследования авторов не ограничиваются только временем их выполнения и являются фундаментом для дальнейшего изучения экологии Байкальского региона.

Изучение глобального воздушного переноса, которому посвящена глава 5, однозначно показывает, что на большой территории Байкала эоловый перенос во многом близок по составу к кларкам земной коры. Только по отношению некоторых элементов (Na, Co) можно отметить роль антропогенного фактора в загрязнении.

Важным разделом монографии является глава 7, посвященная биосфере. Авторы показывают важность для живых организмов, наряду с макрокомпонентами (N, H, O₂, C и др.), также и микроэлементов, необходимых для жизнеобеспечения этих организмов, с другой стороны, живые организмы, поглощая микроэлементы, очищают воду и далее, выпадая в донные осадки, захороняют их. Сравнение содержаний микроэлементов в организмах, обитающих в чистых и загрязненных водах, позволит в дальнейшем сочетать геохимический подход с мониторингом антропогенного загрязнения биосферы.

Наиболее отчетливо процесс техногенного загрязнения фиксируется при изучении искусственных радионуклидов. В главе 9 убедительно показано, что Чернобыльская катастрофа зафиксировалась в природных средах Байкала. Уже более поздними работами при геохимическом картировании на Байкальском полигоне установлено, что ядерные взрывы на Семипалатинском полигоне отразились в повышенном содержании ¹³⁷Cs в почвах некоторых прилегающих к Байкалу районов [223]. Все это свидетельствует о том, что человечество легко может погубить естественные природные ландшафты. Главный вывод авторов о том, что в "последнем десятилетии уходящего 20 века мы все еще имеем дело с доиндустриальными уровнями практически всех элементов таблицы Д. И. Менделеева в водах Байкала", заставляет нас с особым вниманием относиться к Байкалу, как участку мирового наследия и делать все возможное для сохранения этого уникального объекта для будущих поколений.

Основные результаты авторов были получены в 1970—1980-е годы. Уже после этих работ в институтах СО РАН выполняются международные и федеральные программы, в том числе "Геоэкология России", "Исследование оз. Байкал и его бассейна с целью охраны как участка Всемирного наследия и модельной территории устойчивого развития", "Глобальные изменения природной среды и климата" и др., которые продолжают работы этого направления. Но в любом случае проведенные авторами работы являются основой, которую должны учитывать все последующие исследователи.

Директор Института геохимии
им. А. П. Виноградова СО РАН
чл.-кор. РАН

М. И. Кузьмин

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АА(А)	—	атомно-абсорбционный (анализ)
АЭ(А)	—	атомно-эмиссионный (анализ)
БЦБК	—	Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат
ВМ	—	взвешенный материал
ГМО	—	гидрометобсерватория
ДО	—	донные отложения
ЗВ	—	загрязняющее (-ие) вещество (-ва)
ИНА(А)	—	инструментальный нейтронно-активационный (анализ)
МЭ	—	микроэлемент
НА(А)	—	нейтронно-активационный (анализ)
ПА	—	пламенная атомизация (в ААА)
ПДК	—	предельно-допустимая концентрация
ПДС	—	предельно-допустимый сброс
ПО	—	предел обнаружения
РФ	—	растворенные формы
СВ	—	сточные воды
СО	—	сухой остаток
СЦКК	—	Селенгинский целлюлозно-картонный комбинат
ТМ	—	тяжелые металлы
ТРЧ	—	труднорастворимые частицы
ЭТА	—	электротермическая атомизация (в ААА)

ВВЕДЕНИЕ

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ПРОБЛЕМЕ ЗАЩИТЫ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ РЕГИОНА ОЗЕРА БАЙКАЛ ОТ ТЕХНОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

В последние десятилетия заметно повысился интерес к изучению уровней содержания различных химических веществ и элементов в объектах окружающей среды, составляющих в совокупности геохимический и биогеохимический фон биосферы Земли. Причин этому несколько.

Во-первых, с ростом промышленных и иных антропогенных выбросов в окружающую среду неуклонно возрастает влияние человеческой деятельности на круговорот химических веществ, на их природный баланс. В ряде случаев этот баланс уже нарушен, вследствие чего повышаются концентрации отдельных веществ и элементов в почве, в гидросфере и атмосфере в глобальном масштабе [1]. Поэтому определение природных базовых уровней, т. е. ненарушенного, “доиндустриального” геохимического фона, не терпит промедления.

Во-вторых, сами природные и техногенные биогеохимические циклы многих важнейших (в аспекте защиты окружающей среды от загрязнения) веществ и элементов изучены недостаточно подробно и детально. Неуклонно усиливающееся антропогенное воздействие стимулирует интенсивные исследования в области геохимии техногенеза, экологической геохимии и биогеохимии [2, 3, 4].

В-третьих, задачи оценки нынешнего состояния биосферы и прогноза изменения этого состояния на всех уровнях (локальном, региональном и глобальном) не могут решаться без детального знания фоновых геохимических характеристик при разработке соответствующих программ мониторинга и управления качеством окружающей природной среды. В частности, сохранение естественного состава природных вод относится к числу приоритетных задач экологической геохимии [2].

Все сказанное в полной мере относится к изучению содержания микроэлементов в природных средах оз. Байкал.

Микроэлементы вошли в приоритетный список антропогенных загрязняющих веществ относительно недавно. До 1970-х годов важнейшими загрязняющими веществами считались пыль, угарный и углекислый газы, соединения азота, оксиды серы, ядохимикаты, синтетические органические вещества. И лишь в последние два десятилетия сложилось понимание, что микроэлементы, наряду с нефтью и фторорганическими пестицидами, представляют важнейшую проблему в охране окружающей среды [4, 5].

С конца 1960-х годов промышленные страны уделяют все возрастающее внимание разработке национальных и международных правил, регулирующих использование и размещение химических отходов.

В связи с тем что первые известные случаи загрязнения металлами были связаны с элементами, имеющими большой атомный вес (Hg, Pb, Cd), для загрязняющих химических элементов (металлов) стал употребляться термин “тяжелые металлы”. До недавнего времени именно эти металлы фигурировали в перечне наиболее токсичных загрязнителей. Но по мере роста знаний о влиянии химических элементов на жизнедеятельность биологических систем список элементов, подлежащих изучению, постоянно увеличивается и в него кроме “тяжелых металлов” входят многие другие химические элементы, в основном металлы.

Опасность изменения естественных, фоновых, содержаний металлов объясняется тем, что они являются компонентами главнейших физиологических регуляторов — ферментов, гормонов, витаминов. Без участия металлов в биохимической регуляции живых организмов невозможны дыхание, фотосинтез, образование крови, белковый, углеводный и жировой обмен. Причем оптимальные области концентраций элементов, необходимых животным и растениям, достаточно узки и обычно это микроколичества, составляющие пренебрежимо малую весовую часть живого вещества.

Для обозначения рассеянных химических элементов в природной среде используется термин “микроэлемент”, он не имеет строгого определения, поскольку применяется как к элементам, содержащимся в концентрации менее 0,1 %, так и к тем, что присутствуют в веществе на уровне миллионных (10^{-6}) и миллиардных (10^{-9}) весовых долей* [6, 7]. Элементы, присутствующие в природных образованиях в количестве 1 % и выше, иногда называют главными, в десятых долях процента — второстепенными [8]. Все прочие химические элементы, распространенность которых не достигает 0,1 %, относятся к категории рассеянных элементов или микроэлементов [9]. Первые две группы можно отнести к макрокомпонентам природного вещества. Для природных вод термин “микроэлемент” используется для химических элементов, имеющих весовую концентрацию менее 0,001 % [10].

Учитывая роль металлов в жизни биологических систем, следует признать, что термин “тяжелые металлы” в настоящее время несет, чаще всего, историческую нагрузку. Все металлы, содержащиеся в малых количествах в биологических системах, выполняют свою функцию в их жизнедеятельности. Термин “микроэлемент” с этой точки зрения более правомерен. Принятое до настоящего времени разделение металлов на биологически активные, жизненно-необходимые (Na, Mg, K, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Se, Mo) и токсичные (Be, Ga, Cd, Hg, Tl, Pb) постепенно утрачивает содержательный смысл с позиций современной токсикологии [4, 11, 12].

Следует, однако, отметить, что ни один из подходов к классификации микроэлементов по их связям с живым веществом не отражает полностью всех возможных аспектов биогеохимического перераспределения элементов в биосфере. При изучении закономерностей биогеохимической миграции микроэлементов в фоновых экосистемах наиболее привлекательным подходом может быть классификация химиче-

*В настоящей монографии применяются различные обозначения относительных концентраций (весовых долей) элементов в анализируемом веществе, которые приняты в отечественной литературе в зависимости от контекста: миллионная (10^{-6}) — млн⁻¹, мкг/г, мг/кг, г/т, ppm; миллиардная (10^{-9}) — нг/г, мкг/кг, ppb. В зарубежной научной литературе применяются, в основном, ppm и ppb.

ских элементов по степени их биофильности, впервые предложенная В. И. Вернадским.

Содержание элементов (в том числе и микроэлементов), как указывал В. И. Вернадский, “есть видовой признак для каждого организма, т. к. оно определяется его собственными физиологическими потребностями” [1]. Но это положение справедливо лишь для территорий с некоторым средним для биосферы химическим составом среды обитания, который характеризуется средними для биосферы концентрациями элементов в атмосфере, почве и гидросфере (кларками). Для описания геохимических условий в масштабе региона используются средние региональные уровни элементов — ферсмы, а для местных, локальных условий — локальный геохимический фон [4].

Биологическая роль микроэлементов, их промышленные источники и токсичность подробно обсуждаются в многочисленных обзорах на эту тему (см., например, [4, 10—14]).

Важной особенностью металлов является то, что они относятся к классу специфических веществ, которые в “норме” присутствуют в биосфере в отличие от специфических загрязнителей (таких как пестициды или бенз(а)пирен), чуждых геохимическому фону. Природное либо техногенное нарушение региональной (ферсм) либо локальной (фон) “нормы” может вызвать не только прямое токсическое воздействие, но и отдаленные генетические последствия в виде нарушения воспроизводства и биопродуктивности популяции, т. е. проявиться на уровне биоценозов. Впрочем, как вообще все геохимические процессы, ответ биосферы на техногенное повышение уровней рассеянных элементов имеет скрытый характер и сильно растянут во времени [13].

Еще одно отличие микроэлементов от многих других загрязняющих веществ состоит в том, что к ним в принципе не применимо понятие “самоочищения”. Действительно, в итоге всех процессов миграции и рассеяния происходит необратимое увеличение концентраций металлов в воде, почве, воздухе и пище, т. е. происходит загрязнение природных сред и биоты [14]. Для оценки последствий загрязнения природных объектов необходимо комплексное изучение состояния окружающей среды, частью которого должен быть мониторинг уровней химических элементов, в том числе микроэлементов, во всех средах.

В настоящее время при проведении мониторинга прежде всего изучается поведение приоритетных металлов, относящихся к числу наиболее опасных загрязнителей. В то же время список таких элементов непрерывно и быстро увеличивается. Так, в 1980 г. в программе ООН по окружающей среде (ЮНЕП) к числу приоритетных элементов были отнесены Mn, Co, Ni, Cu, As, Cd, Sn, Hg, Pb. По рекомендации ведущих токсикологов в начале 1990-х годов Агентство по защите окружающей среды США (EPA) значительно расширило список химических элементов, представляющих опасность для человека при увеличении их содержания в окружающей среде. В число наиболее токсичных элементов вошли Be, Al, Cr, Ni, As, Se, Cd, Sb, Hg, Pb. В приоритетный список опасных, с точки зрения EPA, элементов были включены также Na, V, Mn, Co, Cu, Zn, Mo, Ag, Ba, Tl [15].

Таким образом, при организации мониторинга микроэлементов в биосфере, с учетом существующей тенденции к непрерывному увеличению списка потенциально опасных элементов, будет разумным определять по возможности “всю таблицу Менделеева” в изучаемых объектах биосферы. Включение возможно большего числа химических элементов в аналитическую процедуру особенно важно при проведении

биогеохимических исследований в таких относительно чистых (“фоновых”) районах, как регион оз. Байкал.

Систематические исследования по определению средних уровней (ферсмов) микроэлементов в атмосфере и природных водах региона оз. Байкал были начаты в начале 1970-х годов в Институте прикладной геофизики Госкомгидромета СССР в связи с расширением работ по оценке и прогнозу влияния хозяйственной деятельности на состояние оз. Байкал (В. А. Ветров и др.). Позднее круг участников программы по изучению микроэлементов расширился за счет группы аналитиков Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН (А. И. Кузнецова и др.) и гидробиологов Лимнологического института СО РАН (Э. Ф. Корнакова). Кроме этих участников к работам были привлечены коллективы аналитических лабораторий нескольких академических институтов России, Казахстана и Украины.

В течение почти двух десятилетий велись целенаправленные исследования по трем направлениям:

- разработка методов определения микроэлементов в природных средах;
- определение содержания микроэлементов в объектах природных сред и биоте в регионе оз. Байкал;
- использование полученных результатов для оценки и прогноза состояния природных сред региона оз. Байкал по геохимическим характеристикам, разработка рекомендаций к проведению мониторинга микроэлементов.

С учетом упомянутых выше тенденций к расширению круга элементов — объектов изучения с позиций экологической геохимии, а также с учетом возможностей применяемых аналитических методов в абиотических и биологических объектах определялись более 30 элементов: Na, Mg, Al, K, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, TR, Hg, Pb, Th, U.

В настоящей монографии обобщены результаты наших исследований по рассматриваемым вопросам в основном по материалам опубликованных в 1970—1990 гг. научных сообщений на совещаниях, конференциях, школах-семинарах и т. п., и в периодической научной печати. Такое обобщенное изложение дает возможность для системного подхода к проблеме оценки и прогноза состояния оз. Байкал по геохимическим показателям. Этот подход основан на двух положениях.

Во-первых, с самого начала исследования велись в предположении, что при изучении фоновых районов озера мы имеем дело с естественным, “доиндустриальным” элементным составом природных объектов; основная цель, таким образом, состояла в определении природных региональных ферсмов микроэлементов.

Во-вторых, для реализации предложенной нами концепции мониторинга состояния относительно открытых природных геосистем типа оз. Байкал в число объектов исследования были включены все основные приходные и расходные статьи баланса (круговорота) вещества, без чего невозможен прогноз геохимической эволюции региона и озера [16]. Здесь уместно подчеркнуть, что речь идет об изучении геохимических циклов в масштабе региона площадью в несколько сотен тысяч квадратных километров, поэтому хорошо развитые подходы и представления ландшафтной геохимии в этом случае вряд ли могут служить надежной методологической базой исследований, поскольку имеют дело с природными объектами гораздо меньшего масштаба.

Авторы далеки от мысли рассматривать эту работу как сколько-нибудь завершенное исследование; скорее всего мы ставили цель наметить основные направления будущих исследований в рамках единого методологического подхода. В этом смысле

публикуемые здесь результаты должны рассматриваться лишь как начальная база на пути от фрагментарных и часто неточных знаний к глубокому пониманию прошлых, современных и будущих природных и антропогенных процессов, формирующих биогеохимический облик уникального природного сокровища России — оз. Байкал.

Хронологический анализ числа публикаций на тему монографии показывает неуклонный рост научного интереса к этой теме, что выражается в расширении круга объектов исследований, применяемых аналитических методов и участвующих научных коллективов.

Так, с начала 1990-х годов в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН (Иркутск) работы в области экологической геохимии получили значительное развитие и поддержку в рамках целевой программы Сибирского отделения РАН “Разработка теории и принципов многоцелевого геохимического картирования и мониторинга”. Изучение и детальное картирование ферсмов микроэлементов в природных средах Восточной Сибири занимает важное место в этой программе.

Авторы надеются, что обобщенные в монографии знания и опыт проведения исследований в регионе Байкала в значительной степени облегчат решение более широких проблем эколого-геохимического мониторинга и управления качеством природной среды в региональном масштабе.

Авторы признательны А. Л. Пословину, Н. И. Беловой, В. И. Фунтиковой и Н. Л. Чумаковой, внесшим большой вклад в выполнение полевых и аналитических работ, а также Л. Л. Петрову, прочитавшему рукопись и сделавшему полезные замечания. Особую благодарность авторы выражают Э. Ф. Корнаковой за многолетнее сотрудничество и помощь в отборе и подготовке к анализам проб биологических материалов. Мы благодарны также С. Е. Леиной, С. Б. Юдинцевой и Н. Б. Шашиной за работу по подготовке рукописи к печати.

Монография издана при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), проект № 95-05-165216, Президиума СО РАН и Иркутского областного экологического фонда.

Глава I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РЕГИОНЕ

Для понимания динамических процессов формирования гидрохимического и геохимического фона в геосистеме региона оз. Байкал необходимо знание основных природных и антропогенных факторов, участвующих в этих процессах или могущих повлиять на них. Все эти геофизические и геосистемные факторы и условия можно разделить на две категории: 1) геологические и физико-географические условия и 2) хозяйственная инфраструктура и антропогенные источники загрязнения окружающей среды.

1.1. Геологическая история и физико-географические условия

1.1.1. Морфометрия и геологическая история

Озеро Байкал, расположенное между $46^{\circ}20'$ и $56^{\circ}40'$ с.ш. и $95^{\circ}50'$ и $114^{\circ}10'$ в.д., лежит в глубокой тектонической впадине и состоит из трех морфологически обособленных глубоководных котловин: Южной, Средней и Северной, границами которых являются Селенгинское мелководье и подводный Академический хребет (рис. 1.1). Площадь Байкала $31,6$ тыс. км², объем около 22 тыс. км³, что составляет примерно 25% воды, содержащейся во всех пресноводных озерах планеты, и около 80% вод пресных рек и озер в границах бывшего СССР. Длина озера 636 км, средняя ширина 48 км, наибольшая глубина 1620 м, средняя — около 700 м (табл. 1.1) [19].

Основные морфометрические характеристики оз. Байкал [19, 23]

Таблица 1.1

Характеристики	Б а й к а л			
	Южный	Средний	Северный	Весь
Площадь, км ²	6900	11400	13300	31600
Объем воды, км ³	5450	9200	7020	21670
Средняя глубина, м	790	807	528	686
Объем приточных вод, км ³	60,9	37,5	13,8	60,9
Условное время водообмена, лет	89	245	509	356

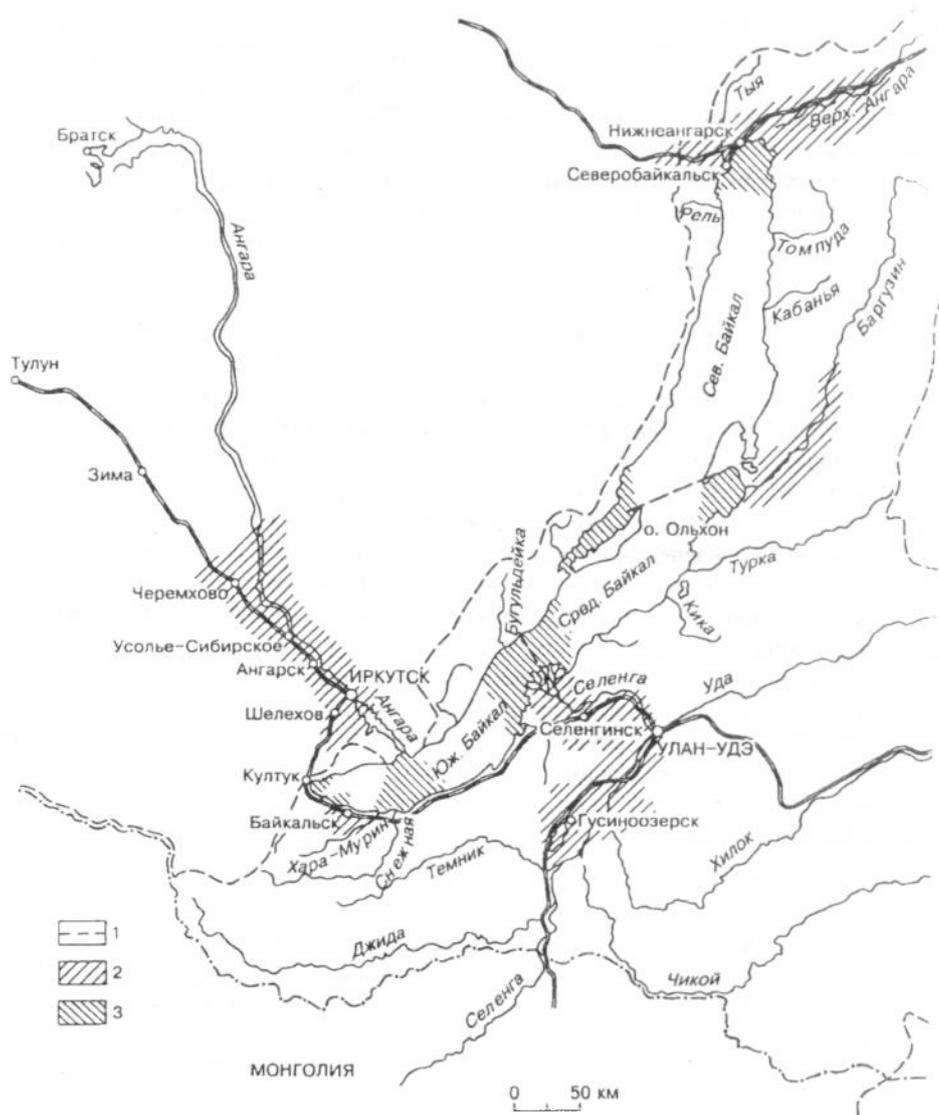


Рис. 1.1. Карта-схема региона оз. Байкал:

1 — граница водосборного бассейна; 2 — районы интенсивных техногенных выбросов; 3 — зоны оз. Байкал, испытывающие прямое антропогенное влияние.

Для геологического строения бассейна озера характерно распространение древних кристаллических пород архейского и протерозойского возраста. Впадине Байкала, ее происхождению и геологическому строению посвящена обширная литература. В частности, обзор геологической истории Байкала содержится в работах [20, 21], выдержки из которых использованы нами для краткого геологического описания региона Прибайкалья.

Исходной для современного рельефа и структуры Прибайкалья явилась эпоха позднего мела — начала палеогена, когда интенсивно протекали процессы выветри-

вания, т. е. химического и биогенного разложения горных пород и их превращения в кору выветривания каолинового и местами латеритного типов. В последующие эпохи (эоцен, ранний олигоцен) в Прибайкалье продолжалось формирование кор выветривания преимущественно каолинового профиля. Начало эоплейстоцена (по другой шкале — верхнего плиоцена) — быстрое углубление впадин и подъем горных хребтов — возвестило наступление рифтовой стадии в геологической истории Прибайкалья. В течение плейстоцена Байкал возник как единое озеро. Растяжение коры привело в действие старые и образовало новые разломы, и впадины приобрели типичные черты “рифтовых долин” или грабенов. В этот же период завершается перестройка речной сети.

Эоплейстоцен характеризует поздний орогенный этап в развитии Прибайкалья, когда сложился близкий к современному горный рельеф. Происхождение современного истока Ангары связано с тектоническими явлениями, удаленными от нашего времени не более, чем на 200—300 тыс. лет. Плейстоцен в Прибайкалье ознаменовался значительным горным оледенением. Следы максимального (самаровского) оледенения в Прибайкалье недостаточно четки как в биостратиграфическом, так и в геоморфологическом отношении. В то же время денудационные и аккумулятивные формы зырянского оледенения широко распространены в прибайкальских горах и не вызывают сомнений. Вещественным наследием плейстоцена в Прибайкалье являются, кроме ледниковых, разнообразные водные и наземные отложения, среди них толща песков различного фациального состава.

Современная эпоха, судя по данным глубинной геофизики и высокой сейсмичности региона, по напряженности геологических процессов должна быть отнесена к позднеорогенному этапу, что свидетельствует о его незавершенности. Современные изменения в морфологии котловины Байкала обусловлены сложно взаимодействующими процессами абразии и аккумуляции осадков, а также возрастающей ролью антропогенных факторов.

1.1.2. Бассейн

Бассейн оз. Байкал укладывается в основном в две геоморфологические области — Саяно-Байкальское Становое нагорье и Забайкальское (Селенгинское) среднегорье [128]. В пределах Саяно-Байкальского Станового нагорья находится вся Байкальская рифтовая зона. Эта область характеризуется резко выраженной контрастностью рельефа с широко представленной ледниковой морфоскульптурой и с активными проявлениями неотектоники. Вторая область — Селенгинское среднегорье, включающая в себя бассейн среднего и верхнего течения Селенги, характеризуется ограниченным распространением ледниковых форм рельефа, меньшей орографической контрастностью и умеренной неотектонической активностью.

Водосборный бассейн Байкала занимает около 540 тыс. км². В Байкал впадает более 300 рек, наиболее крупные из них Селенга, Баргузин, Верх. Ангара, Турка, Снежная. Вытекает из озера одна — Ангара (см. рис. 1.1).

Более 90 % площади бассейна Байкала заняли Селенга, Баргузин, Верх. Ангара и Турка. Эти реки образуют так называемый большой бассейн Байкала. Все остальные притоки составляют малый бассейн, территория которого представлена в основном бортами впадины Байкала и склонами окаймляющих впадину горных хребтов. В целом бассейн Байкала представляет собой сложную терригенно-минералогическую провинцию, питающую озеро минеральными компонентами, входящими в геохимический баланс растворенных и взвешенных веществ в озере.

Средний годовой сток основных притоков оз. Байкал [19]

Река	Средний годовой сток		Процент от среднего годового стока речных вод
	м ³ /с	км ³ /год	
Рель	13,2	0,42	0,7
Тья	40,4	1,3	1,9
Верх. Ангара	254	8,0	13,6
Томпуда	27,8	0,88	1,5
Кабанья	4,3	0,14	0,2
Баргузин	124	3,9	6,6
Турка	46,9	1,47	2,5
Кика	27,1	0,85	1,4
Бол. Сухая	3,7	0,12	0,2
Селенга	935	29,5	50
Бол. Речка	12,6	0,40	0,7
Мантуриха	7,8	0,25	0,4
Снежная	49,1	1,54	2,6
Хара-Мурин	25,4	0,80	1,4
Утулик	16,4	0,52	0,9
Безымянная	5,3	0,17	0,3
Голоустная	9,4	0,30	0,5
Бугульдейка	3,9	0,12	0,2
Сарма	4,8	0,15	0,25
ВСЕГО		50,8	86,5

По условиям стока питающая провинция Байкала состоит из двух территориально разобщенных частей, большой и малой, относящихся к соответствующим частям бассейна [128].

Большая питающая провинция характеризуется активным неотектоническим режимом, присутствием крупных впадин и хребтов, наличием разнообразных горных пород. Во впадинах преобладают осадочные рыхлые породы кайнозойского возраста, в хребтах и других положительных формах рельефа — кристаллические породы.

В состав **малой питающей провинции** входят глубокометаморфизованные породы архея, протерозоя, кембрия, осадочные толщи юры и мела, частично кайнозоя и большой комплекс магматических пород различного состава и возраста.

В табл. 1.2 перечислены 19 наиболее значительных притоков Байкала, каждый из которых вносит более 0,2 % в суммарный водный сток, составляющий более 86 % общего речного стока; остальные 14 % приходятся на долю нескольких сот мелких рек и ручьев. Более 80 % притока речных вод несут 8 наиболее крупных рек (см. табл. 1.2, рис. 1.1); самая большая — р. Селенга (50 % речного стока).

1.1.3. Климат

Современные представления о климатических процессах в регионе отражены в работах [19, 21, 24].

В картине ветровых течений над Байкалом и прилегающими территориями характерны горно-долинные и бризовые ветры на фоне доминирующего западного переноса. Постоянный перенос воздушных масс, начиная с высоты 1,5 км зимой и 3 км летом над уровнем моря, сохраняется до высот 5—7 км. Ниже этого уровня поле

ветра вследствие орографии и термического режима громадной массы вод озера имеет довольно пеструю картину. Необходимо отметить два условия, способствующих распространению атмосферных загрязнений в Байкальской впадине: совмещение (взаимное усиление) механизмов бризовой и горно-долинной циркуляций и наличие устойчивых и мощных температурных инверсий над озером. Одним из следствий этих условий является большая вероятность выноса атмосферных загрязнений по долинам рек Селенги и Ангары (и другим) в озерную впадину, “запертую” инверсионными слоями (см. рис. 1.1).

В течение всего года осадки над регионом оз. Байкал обусловлены в основном циклонами западного происхождения. Осадки, вызываемые местной циркуляцией, составляют незначительную долю и приходятся на летний период. Зимой осадков выпадает мало, в это время над территорией региона господствует область высокого давления (сибирский антициклон). В период с мая по октябрь выпадает 80—90 % годовой суммы осадков. Значительное влияние на выпадение осадков оказывают особенности рельефа. В юго-западной части Байкала уровень осадков достигает 600 мм в год, а на хребте Хамар-Дабан — 1000—1300 мм в год. За этой системой хребтов находятся сухие долины с количеством осадков 200—400 мм в год. Еще меньше осадков — 200—300 мм — выпадает в долине Селенги, Баргузинской котловине и на о-ве Ольхон. Данные о помесечном многолетнем распределении осадков имеются в работах [21, 24, 27].

1.1.4. Водный баланс и водообмен

При решении задач оценки и прогноза гидрохимического состояния озера важное значение имеют характеристики водного баланса и внутреннего водообмена озера.

Приходная часть водного баланса (70,3 км³/год) формируется, в основном, за счет притока вод более 300 рек, ручьев и временных водотоков (83,6 % приходной части) и за счет атмосферных осадков на зеркало озера (13,2 %).

Основными расходными элементами являются сток из озера через Ангару и испарение с поверхности озера. Среднегодовые значения составляющих водного баланса приведены в табл. 1.3.

Оценивая внутригодовую динамику поступления загрязняющих веществ в воды Байкала, можно выделить в его гидрологическом режиме относительно неблагоприятный период с ноября по апрель. Он характеризуется минимальным притоком с повышенной концентрацией загрязняющих веществ, повышением концентрации загрязнений в поверхностном слое (до ледостава) за счет интенсивного испарения, накоплением загрязнений на ледовом покрове озера с последующим интенсивным загрязнением поверхностного слоя воды при таянии.

Таблица 1.3

Среднегодовой водный баланс оз. Байкал за 1901—1971 гг. [19]

Элементы прихода	Объем, км ³ /год	%	Элементы расхода	Объем, км ³ /год	%
Приток вод:					
речных	58,75	83,6	Сток из озера	60,39	85,1
подземных	2,30	3,2			
Осадки	9,29	13,2	Испарение	10,33	14,9
ПРИХОД	70,3	100	РАСХОД	70,72	100

В летний период верхний слой глубоководных зон озера прогревается до 10—13 °С, при этом глубина температурного скачка опускается на несколько десятков метров. В остальные гидрологические сезоны вертикальное распределение температуры незначительное в диапазоне 2—4 °С. При этом дважды в год между летним и подледным периодами устойчивой температурной стратификации отмечаются переходные периоды так называемой гомотермии, когда происходит интенсивное перемешивание водных слоев до глубины 200 м и более.

Во все гидрологические сезоны года система течений в озере сложная, состоит из вихрей разных масштабов вплоть до размера отдельных котловин [26, 28, 29]. Течения имеют большую пространственно-временную неоднородность. Натурные данные позволяют выделить в глубоководных частях озера верхнюю динамически активную зону ($\frac{3}{10}$ глубины), глубинную и придонную зоны (последняя — $\frac{1}{10}$ глубины). За счет циклонических макроциркуляций происходит интенсивный горизонтальный водообмен во всех слоях внутри каждой котловины. Средний условный период циркуляции всей водной массы в каждой котловине — менее года [23].

Проточность Байкала мала. Простой расчет (см. табл. 1.1) показывает, что условное время водообмена в каждой из трех котловин (без учета осадков-испарения и сгонно-нагонных потоков) составляет: в Северном Байкале — 509 лет, Среднем — 245 лет, в Южном — 89 лет [23]. Столь значительная разница в условных периодах означает, что основной вклад в обмен водных масс вносит переток приточных вод из Северной части озера в Среднюю и Южную, а последняя имеет сток в Ангару. Таким образом, имеет место долгопериодный устойчивый перенос химических веществ и примесей из Северной котловины в Среднюю и Южную. Перенос в обратном направлении, с юга на север, представляется маловероятным. Компенсированный водообмен между соседними котловинами за счет сгонно-нагонных явлений также невелик и находится в пределах 10—12 км³/год, что составляет 0,1—0,2 % объема каждой котловины [23]. Очевидно, что химический обмен между соседними котловинами можно в первом приближении охарактеризовать величиной того же порядка, т. е. десятых долей процента в год от всего запаса химических веществ в каждой котловине. Это обстоятельство имеет принципиальное значение для понимания процессов формирования химического режима вод в каждой из трех частей Байкала.

Большой интерес для понимания долгопериодных процессов распространения химических веществ в озере представляет оценка скорости вертикального водообмена. Такая оценка для безледного периода выполнена В. И. Верболовым и М. Н. Шимараевым [23]. Согласно их расчетам, характерные скорости обмена между верхним динамически активным слоем и глубинными слоями за счет механизма вертикальных присклоновых циркуляций составляют 0,1—0,01 см/с, при этом время замещения глубинных вод поверхностными оценивается в 11 лет и более.

1.1.5. Гидрохимический режим

Как известно, гидрохимический состав вод Байкала формируется за счет вод притоков и атмосферных осадков, выпадающих на его зеркало [22].

Воды осадков очень низкоминерализованные (сумма ионов около 10 мг/л), гидрокарбонатно-кальциевые. При том, что их годовой дебит составляет всего около 9 % общего водного стока в Байкал (см. табл. 1.3), в химическом балансе озера доля атмосферных осадков едва достигает 1,4 % (по сумме ионов). Следовательно, химический состав вод Байкала определяется средним химическим составом вод притоков [22, 86].

Воды притоков Байкала принадлежат к группе кальциево-гидрокарбонатного класса [86]. Однако несмотря на эту общность, реки бассейна Байкала обладают разной степенью минерализации вод, химическим составом и гидрохимическим режимом. Последнее объясняется различиями геологического строения (состава пород отдельных участков питающей провинции), почвенного покрова и климатических особенностей отдельных районов (количеством выпадающих атмосферных осадков, их внутригодовым распределением), а также ролью подземного питания в общем водном стоке [104]. Исключение составляют Селенга и Баргузин, имеющие стабильный гидрохимический режим. Большая площадь бассейнов этих рек нивелирует все локальные гидрохимические особенности отдельных их участков.

В то время как воды большой питающей провинции (Селенга, Баргузин, Верх. Ангара) и ряда малых притоков относятся к первому типу гидрокарбонатно-кальциевых вод ($\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), подавляющее большинство рек малого бассейна относится ко второму типу ($\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$). Причинами повышенной роли сульфатов в водах рек второго типа авторы монографии [104] считают: а) загипсованность горных пород бассейна притоков на северо-западном побережье Байкала и б) выщелачивание продуктов окисления сульфидов, вносящее некоторую долю сульфатов в воды притоков других участков побережья.

Другая, весьма существенная черта притоков малого бассейна — кратковременные изменения типа вод, связанные с изменениями в характере водного питания реки (паводки, ливневые дожди, переход рек на летнее или зимнее питание). Изменения химического состава вод бывают более значительными, когда нарушаются обычные соотношения ионов, что приводит к временному переходу воды из одной группы в другую, из группы кальция в группу магния или в группу натрия. Все притоки, в которых происходит изменение типа и группы вод, относятся только к малому бассейну. Крупные реки, образующие большой бассейн Байкала, характеризуются постоянством минерального состава вод.

Большинство притоков Байкала имеет малую минерализацию вод (сумма ионов составляет 50—100, реже 200 мг/л). Всем рекам бассейна Байкала свойственна приуроченность максимальной минерализации вод к зимнему подледному периоду. Разнообразие минерализации вод притоков характерно для рек и речек малого бассейна (от суммы ионов менее 50 до 300 мг/л и более). Для большого бассейна минерализация вод составляет от 50 до 200 мг/л.

Таким образом, средний химический состав вод Байкала близок к среднему составу питающих его вод, но эта близость ограничивается только основными ионами. Что касается содержания биогенных и органических веществ, то для них такого сходства не наблюдается [86]. Поступающие в озеро воды в процессе метаморфизации претерпевают глубокие изменения в своем химическом составе, приводящие к изменению гидрохимической фации. В итоге воды Байкала классифицируются (по О. А. Алекину) как слабоминерализованные мягкие воды карбонатного класса (группа кальция первого типа); приблизительный средний состав главных ионов (мг/л): HCO_3^- — 66,5; SO_4^{2-} — 5,2; Cl^- — 0,6; Ca^{2+} — 15,2; Mg^{2+} — 3,1; Na^+ — 3,8; K^+ — 2; сумма ионов — 96,4 [86].

Одним из важнейших процессов метаморфизации вод Байкала является биогенное извлечение кремния диатомовыми водорослями с последующим захоронением створок отмершего планктона в диатомовых илах. Этот процесс может в принципе

играть важную роль в выведении растворенных форм других химических элементов из водной массы озера в донные отложения.

1.2. Хозяйственная инфраструктура и техногенные источники загрязнения окружающей среды

Хозяйственная инфраструктура региона рассматривается с точки зрения ее возможного влияния на загрязнение окружающей среды различными отходами производства, содержащими микроэлементы.

Основную хозяйственную специализацию региона определяет наличие значительных топливно-энергетических и сырьевых природных ресурсов. Это обусловило развитие энергоемких производств — цветной и черной металлургии, горнодобывающей, химической, целлюлозно-бумажной, лесной, деревообрабатывающей и топливно-энергетической промышленности. С предприятиями перечисленных отраслей связано поступление в окружающую среду таких распространенных загрязнителей, как пыль, сажа, оксиды серы и азота, тяжелые металлы. Кроме того, каждое производство имеет свой специфический перечень загрязняющих компонентов.

Обсуждая возможные источники и зоны антропогенного влияния в регионе, следует учитывать поступление загрязняющих веществ в природные воды в пределах водосборного бассейна и перенос атмосферных выбросов с территории близлежащих Иркутской, Читинской областей и Бурятии. На схеме (см. рис. 1.1) показаны районы интенсивной хозяйственной деятельности в регионе и зоны вероятного антропогенного влияния на качество вод оз. Байкал. К основным распределенным региональным источникам загрязнения Байкала относятся следующие промышленные и сельскохозяйственные районы [30]:

1. Иркутско-Черемховский территориально-производственный комплекс (ТПК): города Иркутск, Шелехов, Ангарск, Усолье-Сибирское, Черемхово, Зима.

2. Бассейн Селенги: промышленный комплекс г. Улан-Удэ и других городов в пределах РФ и на территории Монголии, сельское хозяйство.

3. Район Байкальского целлюлозно-бумажного комбината, г. Байкальск.

4. Примыкающий к Байкалу участок Байкало-Амурской магистрали (порт Северобайкальск, г. Нижнеангарск) и бассейн р. Верх. Ангара.

5. Бассейн р. Баргузин.

Лесоперерабатывающие предприятия и целлюлозно-бумажные комбинаты на территории Иркутской области находятся в Братске и Байкальске. В городах Тулун и Зима, наряду с лесоперерабатывающими предприятиями, действуют гидролизные заводы, в Ангарске — нефтеперерабатывающая, химическая и металлообрабатывающая промышленность, в Черемхово — машиностроение, производство стройматериалов, в Усолье-Сибирском — химическая промышленность, машиностроение, в Шелехове и Братске работают крупные алюминиевые заводы. Сам город Иркутск является крупным промышленным центром.

Воздушные выбросы промышленных предприятий Иркутско-Черемховского ТПК поступают в Байкал вследствие преобладающего северо-западного переноса воздушных масс. В промышленных городах этого ТПК сжигается огромное количество топлива, в результате чего в атмосферу поступают загрязняющие вещества, содержащие тяжелые металлы. Так, по имеющимся данным, только ТЭС Иркутскэнерго в 1979 г. сожгли 15,8 млн т угля, выбросив в атмосферу 216 тыс. т вредных газов и

156,1 тыс. т золы [30]. До 10 % пылегазовых выбросов Иркутска достигают Байкала, включаются во внутрикотловинную атмосферную циркуляцию и выпадают на акваторию озера [31].

Крупные ТЭЦ — источники пылегазовых выбросов — расположены также на территории Улан-Удинского промышленного узла, включающего города Улан-Удэ, Гусиноозерск, Селенгинск. Кроме атмосферных выбросов этих и других предприятий промышленного комплекса в Селенгу — самый крупный приток Байкала — поступают промышленные и коммунальные стоки, в том числе и стоки Селенгинского целлюлозно-картонного комбината (СЦКК). По данным Лимнологического института СО РАН и Госкомгидромета СССР, в 1980-е годы в воды Селенги от антропогенных источников ежегодно поступало 264 тыс. т минеральных веществ, в том числе 70 тыс. т сульфатов, 4,7 тыс. т нефтепродуктов и 0,1 тыс. т фенолов. Загрязняющие вещества попадают и в Селенгинское мелководье, являющееся наиболее продуктивным нерестилищем. Это требует особо тщательного подхода к ведению хозяйства как в бассейне Селенги, так и на всей территории Бурятии [32, 33].

К числу возможных источников загрязнения следует отнести агропромышленный комплекс региона. Основные сельскохозяйственные районы, примыкающие к озеру, — долины рек Селенги и Баргузина. Площадь сельхозугодий на них в 1985 г. составила 3166 тыс. га, из которых 30 % занимала пашня. Из-за распашки эрозионно неустойчивых земель сотни тысяч гектар сельхозугодий выбывают из сельскохозяйственного оборота, а также происходит смыв в реки ядохимикатов и загрязненного почвенного материала. Тем самым нарушается экологическое равновесие, исчезают мелкие реки и речки в водосборном бассейне. По данным, приведенным в работе [33], на территории Бурятии пашни, подверженные ветровой эрозии, составляют 245 тыс. га, водной — 215 тыс. га.

В районе строительства БАМа (между устьями рек Тья и Верх. Ангара по побережью Байкала) увеличение взвешенных наносов в притоках произошло вследствие нарушения почвенно-растительного покрова. Твердый сток наносов с поверхности земли с нарушенным дерновым покровом достиг $2230 \text{ г/м}^2\text{-год}$, в то время как сток с площади с ненарушенным покровом отсутствовал даже в ливневые дожди. В связи с размещением промышленных предприятий в зоне хозяйственного освоения БАМа вероятно влияние и пылегазовых выбросов. Опасность загрязнения вод северной оконечности Байкала усугубляется особенностями гидрологического и гидрохимического режимов. Существующее здесь циркулярное течение и относительно медленный водообмен будут способствовать задержке загрязненных вод в этой котловине.

Заметным источником загрязнения Байкала с самого начала строительства (1956 г.) стал Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат (БЦБК), расположенный непосредственно на берегу озера. Комбинат ежегодно сбрасывает в Байкал от 42 (1967 г.) до 120 (1984 г.) млн м^3 сточных вод; со сточными водами БЦБК, по данным за 1974—1976 гг. в Байкал ежегодно поступало 34 т/год нефтепродуктов, 2,8 т/год летучих фенолов [33, 34].

Крайний юго-западный район озера также подвержен воздействию источников загрязнения, связанных с высокой концентрацией транспортных и мелких промышленных предприятий в населенных пунктах Слюдянка (крупный железнодорожный узел), Култук (портовое хозяйство).

Важным непосредственным источником загрязнения оз. Байкал является водный транспорт. На основании статистических данных [30] в 1976—1978 гг. за периоды навигации все суда на Байкале (не считая маломерных) сжигали около 3000 т

дизельного топлива и 1000 т мазута. Наиболее вероятный путь попадания нефтепродуктов в озеро — сброс подсланневых вод. С учетом всех источников (сброс подсланневых вод, потери нефтепродуктов при заправке судов и транспортировке на танкерах из пос. Култук в г. Северобайкальск) представляется разумной оценка поступления нефтепродуктов в Байкал 500—700 т за навигацию [30].

По оценкам специалистов поступление загрязняющих веществ в озеро к концу 1970-х годов составляло следующий приоритетный ряд: сток р. Селенги, БЦБК, транспортные перевозки по озеру, влияние зоны БАМа, перенос через атмосферу [30, 34]. Но по отдельным химическим соединениям приоритетные ряды могли быть иными. Так, по поступлению серосодержащих соединений на первом месте был БЦБК, по нефтепродуктам — транспортные перевозки, по тяжелым металлам — атмосферный перенос [30].

1.3. Мониторинг состояния природной среды

Мониторинг состояния природной среды в бассейне оз. Байкал начал осуществляться Госкомгидрометом СССР с 1965 г. Система наблюдений включала контроль по химическим показателям водной среды и воздушного бассейна. Контроль за состоянием водной среды Байкала осуществлялся по всей акватории озера на 30 станциях, на каждой из которых измерения выполнялись на нескольких горизонтах по вертикали и в придонном слое. В районах возможного антропогенного влияния плотность точек была выше (район БЦБК, Селенгинское мелководье, юг озера, район БАМа, исток Ангары). Велись также наблюдения за составом вод в устьях рек.

Контроль загрязнения вод озера через атмосферные выпадения выполнялся на семи береговых станциях, в районах БЦБК и Листвянки, а также включал ежегодные съемки снежного покрова на льду озера.

В водных пробах (вода озера и притоков и водная фаза атмосферных осадков) определялось около 20 гидрохимических характеристик (цветность, рН, кислород, сумма ионов, кремний, кальций, гидрокарбонаты и др.), в атмосферном воздухе — 10 характеристик (пыль, сернистый ангидрид, диоксид азота, хлор, сероводород и др.). При этом надежно на фоновом уровне определялись менее половины показателей [30].

Данные наблюдений позволили установить, что в 1970-е годы антропогенное воздействие носило локальный характер, но отдельные крупные части акватории, главным образом в южной части Байкала, испытывали на себе влияние загрязняющих веществ, выпавших с атмосферными осадками [35].

Обобщение данных Иркутского и Забайкальского управлений Госкомгидромета СССР позволило оценить выбросы загрязняющих веществ в атмосферу для городов в целом (табл. 1.4) [30, 31]. Из представленных в этих работах данных следует, что основным источником эмиссий в городах является сжигание топлива, что влечет за собой поступление металлов в атмосферу. Это обстоятельство определяет приоритетность изучения элементного состава промышленных атмосферных выбросов в регионе. Между тем, в 1980-е годы такие данные отсутствовали, хотя они и входят в перечень вредных веществ, подлежащих статистической отчетности. Для промышленных выбросов это суть металлы — V, Cr, Mn, Ni, As, Cd, Hg, Pb.

Систематические данные прямых измерений содержания металлов в промышленных выбросах отсутствуют и в настоящее время. Поэтому в работе [31] оценки поступления металлов в атмосферу региона были сделаны на основе литературных данных о содержании металлов в промышленной и городской пыли (табл. 1.5); точность оценок соответствует разбросу исходных данных приблизительно в 5 раз.

Таблица 1.4

Выбросы вредных веществ в атмосферу по городам региона [30, 31]

Город	Население (тыс. чел.)	Использование топлива (млн т/год)	Объем выброса, т/сут						Всего
			Пыль	Сернистый ангидрид	Оксиды азота	Оксид углерода	Углеводороды	Соединения фтора	
Иркутск	500	7,9	8,0(0,25)	60(0,10)	3,6(0,72)	28(0)	—	—	109
Братск	240	3,6	135(0,32)	42(0,86)	21(0,92)	—	—	12,4(0)	224
Ангарск	250	13,0	369(0,97)	475(0,86)	106(0,99)	325(0)	53(0)	—	1336
Зима	55	2,9	22(0)	6,0(0)	3,7(0)	0,16(0)	1,8(0)	—	34
Черемхово	108	0,15	32(0,05)	9,0(0,14)	0,4(0,03)	—	—	—	41
Шелехов	50	0,26	21(0,04)	6,8(0)	1,6(0)	13,8(0)	—	0,54(0,15)	45
Усолье- Сибирское	100	1,9	140(0,36)	33(1,0)	12,5(1,0)	341(0)	0,36(0)	—	530
Байкальск	16	0,64	50(0,90)	28(0,90)	—	—	—	—	83
Улан-Удэ	300	0,14	790(0,03)	6,0	6,9	130	0,9	—	72

Примечание. Прочерк — отсутствие данных; числа в скобках — доля выброса выше 100 м от поверхности земли (оценка).

Рассчитанные оценки поступления в атмосферу некоторых тяжелых металлов от различных источников, т/год [31]

Населенный пункт	Pb	Cd	Hg	Cu	V	Zn	Ni
Иркутск	25	4	20	10	30	30	20
Ангарск	40	10	50	20	40	60	40
Байкальск	1,5	0,3	2	1	6	10	5
Шелехов	2	0,4	1,6	0,8	9	14	10
Черемхово	1	0,2	1,3	0,7	6	10	5
Улан-Удэ	1	0,2	1,3	0,7	6	10	5
Селенгинск	1	0,2	1,3	0,7	6	10	5
Гусиноозерск	15	3	12	7	10	20	10
Петровск-Забайкальский	1	0,2	1,3	0,7	6	10	5

Согласно перечню загрязняющих веществ в промстоках, по которым должен осуществляться контроль, в число определяемых элементов входили Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, W, Hg [30].

Хотя в большинстве принятых в 1970—1980-х годах программ контроля качества природных и сточных вод и атмосферных осадков предусматривалось определение тяжелых металлов и других поступающих токсичных микроэлементов, эти разделы программ оставались невыполненными из-за аналитических трудностей при определении низких содержаний этих элементов в природных объектах. Предусмотренные существующей системой наблюдений химические показатели определялись по стандартным методикам [36, 37]. При этом определение микроэлементов в большинстве объектов мониторинга, в частности в ультрапресных байкальских водах и водах притоков, по рекомендациям Гидрохимического института [36] было невозможно из-за недостаточных пределов обнаружения аналитических методик. Во многих случаях несоответствие между регламентными методиками и требуемыми пределами обнаружения достигало 2—3 порядков величин [30].

В связи с этим, начиная с 1973 г. нами были развернуты работы по изучению кларков микроэлементов в природных средах Байкала с применением современных по тому времени инструментального нейтронно-активационного (ИНА), атомно-эмиссионного (АЭ) и атомно-абсорбционного (АА) методов анализа.

Глава 2

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ОБЪЕКТАХ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

2.1. Требования к аналитическим методам определения фоновых уровней микроэлементов в природных объектах

Основная проблема при изучении фонового загрязнения природных сред состоит в предельно низком уровне содержания микроэлементов. Некоторые элементы приходится определять на уровне ppm или даже ppb в сложных по химическому составу матрицах. Уровень содержания исследуемых микроэлементов диктует выбор приемов концентрирования, количество анализируемых проб и в конечном счете — точность и стоимость анализа.

Сказанное в полной мере относится к определению концентраций микроэлементов в природных средах региона оз. Байкал, который с некоторыми оговорками можно отнести к относительно “чистым” континентальным районам, сохранившим, в основном, естественные (доиндустриальные) характеристики геохимического фона. Например, как будет показано в гл. 3, химический состав байкальских вод может служить эталоном незагрязненных слабоминерализованных озерных вод. Поэтому определение фоновых уровней микроэлементов в природных объектах байкальского региона требует применения наиболее чувствительных аналитических методик. В число этих объектов входят воды озера и его притоков, атмосферный аэрозоль и осадки, донные отложения, почвы, биологические материалы животного и растительного происхождения.

Важными объектами анализа являются также возможные источники загрязнения природной среды, такие как сточные воды и атмосферные выбросы промышленных предприятий, расположенных в водосборном бассейне озера. Концентрации некоторых элементов в пробах, отобранных в потоках загрязняющих выбросов, на несколько порядков превышают фоновые концентрации в природных водах или в атмосфере.

Таким образом, комплексное изучение микроэлементного состава различных объектов и источников загрязняющих примесей в регионе оз. Байкал требует использования довольно сложных схем анализа, позволяющих получить информацию о содержании элементов как на фоновом уровне (как правило в широком диапазоне концентраций), так и в промышленных выбросах.

Достоверное знание фоновых (базовых) уровней микроэлементов является принципиальным условием для выявления техногенного загрязнения и важнейшим условием правильной оценки состояния природной среды по геохимическому фону. В то же время международный опыт мониторинговых исследований свидетельствует, что во многих случаях сопоставление и, тем более, сравнение результатов определения базовых уровней, полученных разными группами исследователей в разных районах, затруднено или вообще невозможно из-за различия в условиях пробоотбора, хранения и пробоподготовки, а также в инструментальных методах анализа конечных препаратов (аналитическое окончание).

Настоятельная потребность в получении надежных и сопоставимых данных вызвала необходимость составления специальных руководств с целью улучшения общего состояния анализа объектов окружающей среды. В частности, в 1980—1983 гг. Комитетом по улучшению окружающей среды (CEI) Американского химического общества опубликованы рекомендации по выбору методов и выполнению аналитических измерений [38], регламентирующие основные этапы аналитического процесса при изучении микроэлементного состава природных объектов:

- планирование общей программы исследований и аналитических измерений;
- контроль качества аналитических измерений;
- условия пробоотбора, пробоподготовки и количество анализируемых проб;
- условия выполнения аналитических измерений и оценки метрологических характеристик применяемых методик анализа (пределов обнаружения, воспроизводимости, уровня контрольного опыта и др.);
- документация и представление результатов.

Важнейшим элементом планирования программы является выбор рациональной схемы анализа, учитывающей чувствительность (пределы обнаружения элементов) методов, точность, скорость и стоимость анализа. Не менее важным является условие надежной воспроизводимости всех процедур и доступности применяемых методик, приборов и реактивов. Эти условия необходимы для регулярных программ наблюдений типа мониторинга, рассчитанных на десятки лет, т. е. на смену нескольких поколений аналитиков. Их выполнение призвано сохранить единообразие методических процедур, а стало быть, сопоставимость результатов на всех этапах многолетней программы мониторинга. Наконец, при организации наблюдений следует учитывать, что перечень приоритетных элементов постоянно увеличивается, и нужно, по возможности, включать в аналитическую процедуру как можно большее их число. Как показал наш опыт, решение названных аналитических задач возможно лишь при использовании комплекса инструментальных методов, так как ни один из существующих методов в отдельности не удовлетворяет всем требованиям к пределам обнаружения, селективности и экспрессности. Сочетание разных методов при проведении мониторинга позволяет рационализировать общую схему анализа, а сравнение их метрологических характеристик дает возможность составить перечень наиболее эффективно определяемых элементов в изучаемых объектах с помощью данного метода анализа.

Сочетание равных методов является также основой для решения важнейшей задачи при определении микроколичеств веществ — обеспечения правильности результатов. Известно, что при анализе низких концентраций элементов все методы подвержены систематическим ошибкам, основным источником которых является влияние матрицы. В настоящее время общепризнано, что при анализе микроэлементов наиболее надежным способом выявления систематических погрешностей, контроля

надежности метода и увеличения достоверности данных является межлабораторное сравнение результатов, полученных разными аналитическими методами. Удовлетворительная сходимость результатов двух различных по природе методов, для которых эффекты матрицы в принципе не совпадают, дает основание для высокой оценки надежности и точности применяемой методики.

В программах по изучению состояния окружающей среды в настоящее время используются различные высокочувствительные методы анализа. Причем в программах мониторинга предпочтение обычно отдается многоэлементным инструментальным методам как более экономичным.

При микроэлементном анализе природной среды используются методы атомно-эмиссионного анализа (АЭА) с дуговым и плазменным (ICP-AES) возбуждением; атомно-абсорбционного (ААА) с пламенной и электротермической атомизацией (ПА и ЭТА); инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) и масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Эти методы в наибольшей степени отвечают требованиям к пределам обнаружения, точности, скорости и экономичности.

Нами разработаны рациональные по критериям чувствительности, точности, скорости и стоимости схемы многоэлементного анализа проб различных природных объектов в регионе Байкала. Схемы включают три метода анализа — атомно-эмиссионный с дуговым возбуждением, атомно-абсорбционный с пламенной и электротермической атомизацией и инструментальный нейтронно-активационный. Кроме этого, было выполнено ограниченное число контрольных анализов природных вод с использованием ICP-AES и ICP-MS методов. Перечень аналитических лабораторий и групп, выполнявших анализы на содержание микроэлементов, приводится в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Перечень аналитических лабораторий, выполнявших анализы проб природных объектов в регионе оз. Байкал

Лаборатория	Метод анализа	Аналитик	Вид проб	Время выполнения анализа, год
Институт геохимии СО РАН, лаб. оптического спектрального анализа и стандартных образцов, г. Иркутск	АЭ	А. И. Кузнецова	Природные и сточные воды, донные отложения, атмосферные выбросы промышленных предприятий, гидробионты	1976—1992
Институт геохимии СО РАН, химико-аналитическая лаборатория, г. Иркутск	АА ₁	О. А. Пройдакова, Н. Н. Пахомова	Природные и сточные воды, донные отложения	1978—1985
Институт прикладной геофизики, г. Москва	НА ₁	В. А. Ветров, А. Л. Пословин	Природные и сточные воды, снег, донные отложения	1974—1979
Институт экспериментальной метеорологии, г. Обнинск	АА ₂	Л. Г. Коробейникова	Донные отложения, гидробионты	1983
НИИ ядерной физики при Томском политехническом институте, г. Томск	НА ₂	В. И. Резчиков	Вода, донные отложения, гидробионты	1979—1989
Институт геологии и геофизики СО РАН, г. Новосибирск	НА ₃	В. А. Бобров	Вода, донные отложения, гидробионты	1981—1983
Институт ядерной физики АН Казахстана, г. Алма-Ата	НА ₄	И. В. Казачевский	Вода и гидробионты	1981—1983
Институт ядерных исследований АН Украины, г. Киев	НА ₅	В. В. Трушин	Донные отложения р. Селенги	1989

В целом разработанные нами методики отвечают изложенной выше концепции Американского химического общества [38], в которой сформулированы наиболее передовые идеи и подходы к решению проблемы аналитического обеспечения мониторинга микроэлементов. Практическая реализация этой концепции в виде набора конкретных методик отражена в последующих разделах этой главы. Более подробно вопросы аналитического обеспечения наших исследований изложены в аналитическом обзоре [39], подготовленном в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН.

2.2. Отбор и подготовка проб к анализу

2.2.1. Общий подход

Отбор, хранение, транспортировка и предварительная подготовка проб являются начальными и важнейшими этапами микроэлементного анализа природных объектов. Именно на этих этапах могут возникать большие погрешности, делающие бессмысленной завершающую аналитическую процедуру измерения концентраций. Основное требование к методам отбора и подготовки проб состоит в том, чтобы суммарная погрешность конечного результата, обусловленная влиянием мешающих факторов на этих этапах, не превышала погрешности самого анализа.

К числу погрешностей отбора и пробоподготовки относятся непредставительность пробы, а также загрязнение микроэлементами или их потери в процессе хранения и концентрирования.

Представительность результата анализа пробы зависит, в основном, от массы отбираемого материала и вариабильности концентрации элементов внутри случайной выборки аналитических препаратов из отобранной пробы. В принципе оценка представительности результатов анализа единичных проб является серьезной проблемой мониторинга уровней микроэлементов в природных средах.

Главными источниками загрязнения проб микроэлементами на этапах хранения и пробоподготовки являются инструменты, применяемые при отборе, посуда, пыль лабораторных помещений и сам персонал. Рекомендуется использовать посуду из материалов, не вызывающих загрязнения металлами (полиэтилен, кварц, агат и др.), и принимать все возможные меры предосторожности. Но и в этом случае полностью загрязнений не всегда удается избежать. Поэтому обязательным этапом анализа является контроль загрязнений и учет контрольного опыта.

Особую опасность с этой точки зрения представляет загрязнение при отборе, хранении и подготовке чистых природных вод [40]. Имеются данные, что при выпаривании в кварцевых чашах воды, подкисленной соляной кислотой, возможно загрязнение Al, Mn, Fe, Cu, Pb на уровне 0,1 и 1 мкг/л [41]. При хранении подкисленной воды в полиэтиленовой посуде происходит загрязнение Zn, а в тефлоновых емкостях — Pb. Из-за пыли в лабораторном помещении наиболее вероятно загрязнение Cr, Mn и Pb.

Потери микроэлементов возникают в процессе хранения водных проб вследствие адсорбции на стенках посуды. В меньшей степени это происходит при использовании посуды из кварца, тефлона или высокочистого полиэтилена. Для снижения величины потерь при хранении водных проб применяется подкисление, что, в свою очередь, может приводить к загрязнению в случае недостаточной очистки кислот.

Для незагрязненных природных вод рекомендуется предназначенные для отбора емкости предварительно выдерживать заполненными водой в течение 1—2 сут для насыщения сорбции [40].

В связи с тем, что опасность загрязнения или потерь возможна на всех этапах микроэлементного анализа, общей рекомендацией для ее уменьшения является сокращение до минимума всех операций с пробой.

Основная операция при анализе слабоминерализованных природных вод состоит в предварительном концентрировании, так как прямой анализ в большинстве случаев невозможен. Способ концентрирования зависит от применяемого метода анализа и перечня определяемых элементов. Например, при АЭ-анализе с дуговым возбуждением и ИНА-анализе основным методом концентрирования водных и биологических проб в большинстве случаев является выпаривание до сухого остатка, высушивание и озоление.

Выпаривание — это наиболее простой способ многоэлементного концентрирования. Основное преимущество его состоит в отсутствии химических реактивов, и при правильном выполнении этой операции загрязнение можно свести к минимуму. Недостаток способа — в его длительности, кроме того, микроэлементы не отделяются от матрицы сухого остатка. Потери микроэлементов при выпаривании маломинерализованных природных вод также незначительны. Вследствие улетучивания могут быть потери Hg, в меньшей степени As и Sb [42]. Потери при выпаривании водных проб до сухого остатка изучались с применением радиоиндикаторов [43, 44]. Было установлено, что потери при выпаривании для большинства металлов (Be, Ca, Cu, Fe, Co, Zn, Mo, Cd, W, Pb, Bi и др.) при $T = 90\text{—}95\text{ }^{\circ}\text{C}$ не превышают 2—5 %, за исключением легколетучих элементов (As, Sb, Te, Hg), для которых они достигают 15—30 %.

Более сложной является проблема потерь при высушивании и озолении биологических материалов. Обзор многочисленных и часто противоречивых публикаций, посвященных этой проблеме, позволяет сделать вывод, что возможность потерь зависит от элемента и биологического материала. При этом признано, что в процессе высушивания при температуре, не превышающей $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, улетучиваются только Hg и Se [45], а в случае сухого озоления при температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ возможны существенные потери As, Hg, Cr. Особенно противоречивы данные о потерях Cr [45—47]. Способы озоления различных биологических материалов подробно рассмотрены в работах [48, 49].

2.2.2. Водные пробы

Основной принцип, принятый нами при разработке методических процедур отбора и анализа проб воды оз. Байкал и других природных вод (притоки, дождевые осадки), состоял в отказе от применения любых химических реактивов, чтобы избежать загрязнения на всем пути от отбора пробы до аналитического окончания. Основные операции при анализе водных проб в начале исследований (1974—1978 гг.) показаны на рис. 2.1. Краткие пояснения к процедуре пробоподготовки:

“Отбор пробы” — отбор проводился в полиэтиленовые бутылки емкостью 1 л, предварительно (за 2—3 сут) заполненные озерной водой для насыщения сорбции на стенках; 1) фильтрование через мембранный фильтр 0,45 мкм; 2) выпаривание 3 л фильтрата в кварцевых чашах без кипения; 3) взвешивание чаш для определения веса сухого остатка (СО); 4) удаление СО из чаши; 5) прокаливание СО при $180\text{ }^{\circ}\text{C}$;

б) высушивание и взвешивание фильтра, определение веса взвешенного материала (ВМ); 7) озонирование фильтров из нескольких проб; 8) консервирование 1 л пробы (после отбора) добавлением концентрированной HCl ("осч") до pH = 1; 9) обработка хлором с целью разрушения ртутных органических соединений; 10) пропускание через ионообменную колонку (1 мл анионита).

При интерпретации результатов основная трудность заключалась в учете фона фильтров и анионита. Подробные сведения о процедурах отбора и подготовки проб к анализу в этот период исследований изложены в работах [16, 50—54].

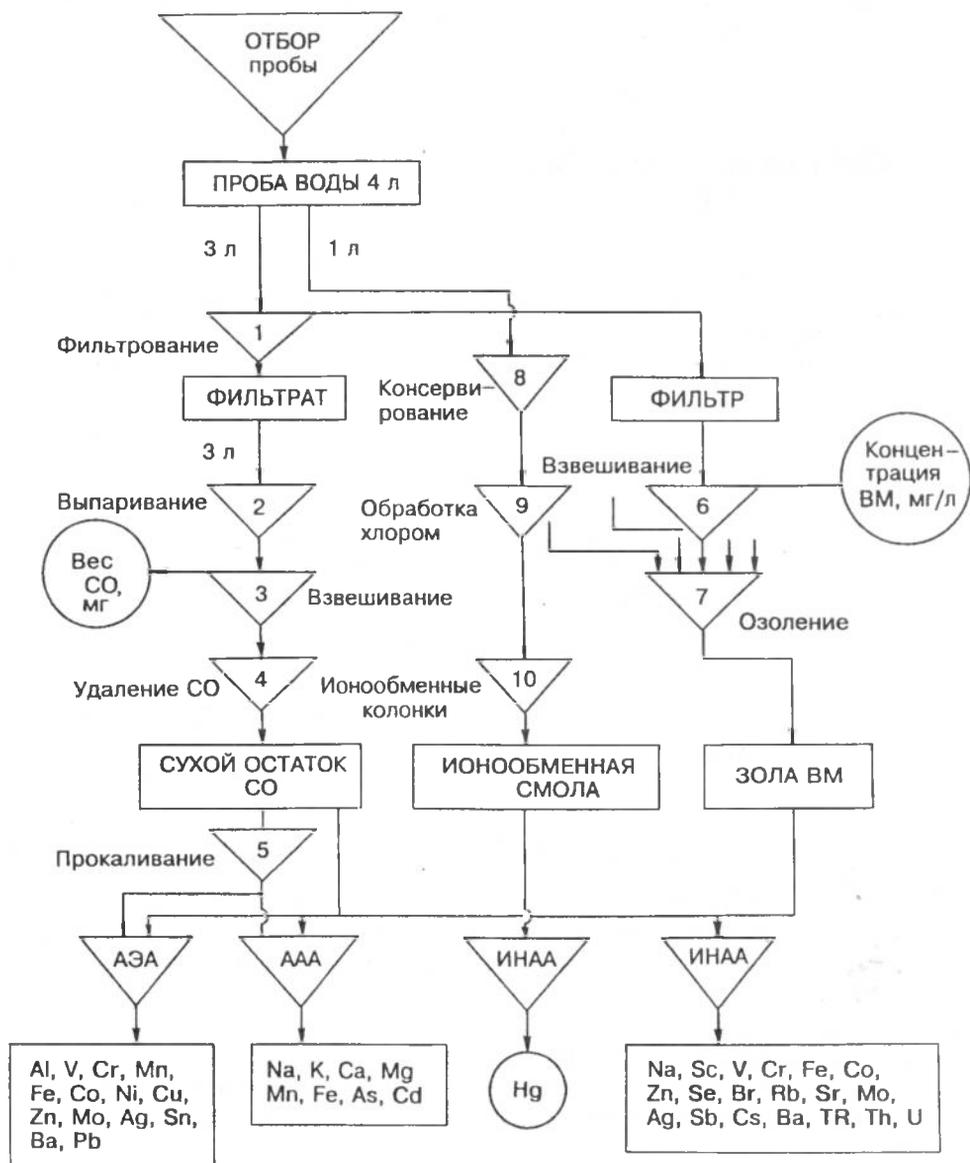


Рис. 2.1. Схема анализа проб воды из оз. Байкал и притоков в 1974—1978 гг. (пояснения см. в тексте).

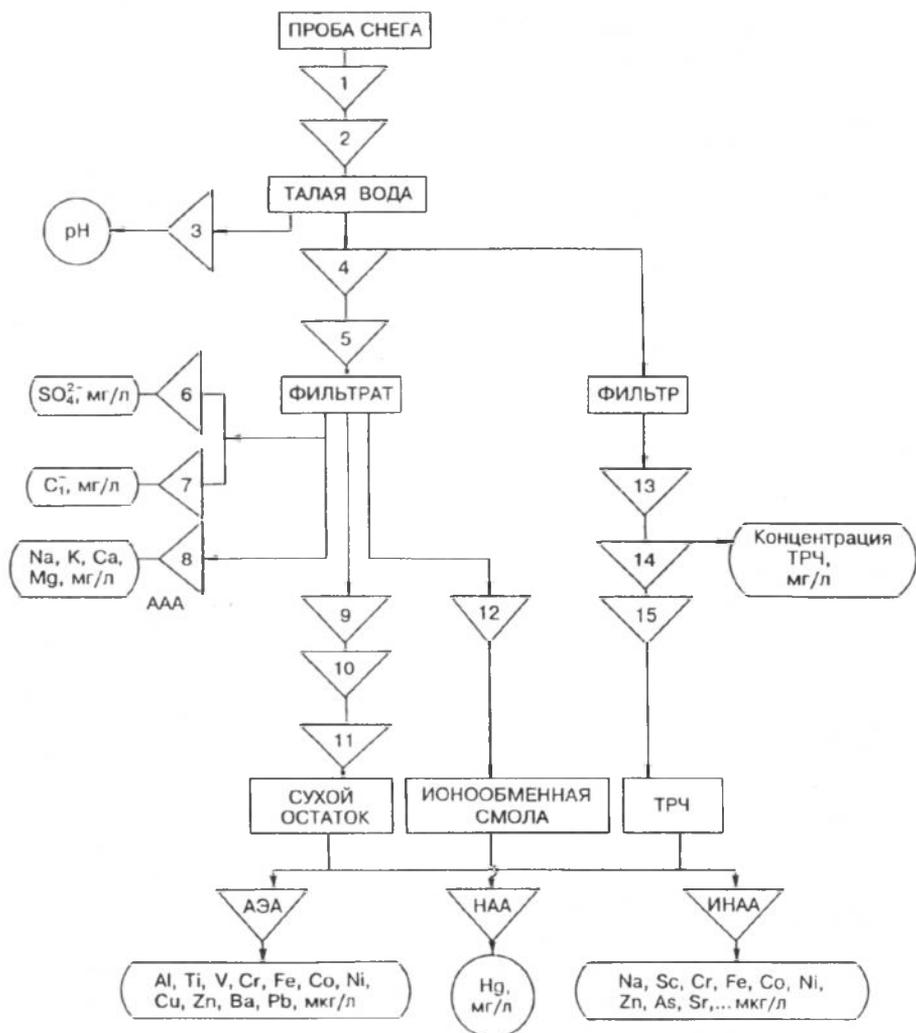


Рис. 2.2. Схема анализа снежных проб для определения состава макро- и микрокомпонент атмосферных осадков (пояснения см. в тексте).

В 1978 г. операция фильтрования была исключена. Во всех дальнейших работах анализировались сухие остатки нефильтрованных вод методами ИНА-, АЭ- и АА-анализа [17, 55—60].

Для уменьшения потерь микроэлементов вследствие сорбции на стенках сосудов, кроме предварительного хранения “буферной” воды в пробоотборных склянках, стремились по возможности уменьшить время транспортировки и хранения водных проб; это время составляло 1—5 сут в зависимости от удаленности места отбора от лаборатории.

При выпаривании проб принимались все меры против загрязнения препарата микроэлементами. Операция выполнялась в чистом помещении, кварцевые чаши прикрывались стеклами.

Варианты обработки и концентрирования проб речной воды в целом были теми же, что и для вод оз. Байкал. Аналитические программы по речному стоку включали определение макрокомпонентов гидрохимического состава для изучения динамики общих гидрохимических характеристик, в особенности взвешенного материала. По этой причине наиболее полная схема анализа речных вод включает определение рН, анализ на основные гидрохимические показатели (сумма ионов, SO_4^{2-} , Cl^- , Na, Mg, K, Ca).

К рассматриваемому классу проб слабоминерализованных природных вод, помимо вод из озера Байкал и притоков, принадлежат также пробы жидких атмосферных осадков, которые в наших исследованиях были представлены, в основном, пробами снега.

Полная схема анализа снежных проб представлена на рис. 2.2. Содержание аналитических операций (обозначены треугольниками) следующее:

1) определение полного веса пробы; 2) протаивание; 3) определение рН талого снега; 4) фильтрование через бумажный или мембранный (0,3 мкм) фильтр; 5) измерение объема фильтрата; 6, 7) определение SO_4^{2-} и Cl^- в фильтрате; 8) определение Na, Mg, Ca, K методом АА-анализа; 9) выпаривание оставшейся части фильтрата в кварцевой чаше; 10) определение веса сухого остатка; 11) удаление сухого остатка из кварцевой чаши; 12) пропускание фильтрата через ионообменную смолу для определения ртути методом НА-анализа; 13) высушивание фильтра до постоянного веса; 14) определение веса труднорастворимых частиц (ТРЧ) на фильтре; 15) озонение фильтра при $T = 450^\circ\text{C}$.

2.2.3. Донные отложения

Образцы глубоководных донных отложений Байкала отбирались в период 1969—1982 гг. с помощью поршневой трубки, обеспечивающей захват верхних 10 см поверхностного слоя осадков (образцы были предоставлены Г. С. Голдыревым). На анализ поступала верхняя часть керна 1—5 см в воздушно-сухом виде.

Пробоподготовка показана на схеме (рис. 2.3). Пробы после отбора помещают в пластиковые мешки, из которых их удаляют в лабораторных условиях и высушивают при температуре $60\text{--}80^\circ\text{C}$, затем истирают в агатовых ступках и квартуют для полу-



Рис. 2.3. Подготовка проб донных отложений к анализу.

чения средней. Перед выполнением анализа пробы прокаливают в муфельной печи при 500 °С в течение 2 ч. Если необходимо определение ртути, то процедуры истирания и прокаливания исключаются.

Образцы речных отложений после отбора высушивают и разделяют на фракции, просеивая их через пластиковые сита.

2.2.4. Биологические материалы

Основные операции аналитической схемы показаны на рис. 2.4. Отобранные пробы биомассы гидробионтов (> 10 г) замораживались и доставлялись в лабораторию, где выполнялись все операции по аналитической подготовке с помощью инструментов из оргстекла. Пробы планктона отбирались сетью Джели; для удаления воды они помещались в лоскут из “газа” между слоями фильтровальной бумаги. Губки отмывались от частичек грунта струей проточной воды. Далее сырые пробы взвешивались, высушивались при $t = 105\text{ °C}$ или (в случае определения As и Hg АА-методом) при $t = 40\text{—}60\text{ °C}$ гомогенизировались и подвергались мокрому или сухому озолению. В некоторых случаях готовились объединенные пробы. Например, составлялись сборные пробы мышечной ткани, жабер, печени, кожи и гонад от нескольких особей рыб.

Сухое озоление выполнялось в кварцевых или керамических чашах в муфельной печи путем ступенчатого нагревания до 450 °С в течение 10—12 ч. Зольный остаток взвешивался и хранился в эксикаторе до анализа. В случае мокрого озоления пробы разлагались смесью концентрированных серной, азотной и хлорной кислот. Детали аналитических операций для отдельных видов проб подробно изложены в работах [18, 60—63].

При подготовке растений образцы (лишайники) высушивались при комнатной температуре в условиях, исключающих внешнее загрязнение. Высушенные растения истирались в агатовой ступке. Образцы хвои кедра и пихты отмывались от поверхностного загрязнения водным раствором ацетона, высушивались при температуре 70—80 °С в течение 2—3 сут и измельчались. Далее препараты поступали на нейтронно-активационный анализ [64].



Рис. 2.4. Подготовка биологических проб к анализу.

Процедура пробоподготовки и предварительного концентрирования при анализе тканей рыб методом НАА состояла в мокром озолении в растворе длительным кипячением в концентрированной HNO_3 марки "осч" во фторопластовом стакане с последующим концентрированием на сульфиде висмута. В результате получали два препарата — кислую и щелочную фракции. В кислой фракции происходило соосаждение Cu, As, Se, Mo, Sb, Hg, в щелочной — Cr, Fe, Co, Zn, Cd [60].

2.3. Методы анализа проб

2.3.1. Атомно-эмиссионный анализ

Атомно-эмиссионный анализ (АЭА) с дуговым возбуждением — наиболее "старый" среди методов многоэлементного эмиссионного анализа, получил широкое применение благодаря относительной простоте операций, экономичности и доступности. Он до сих пор сохраняет определенное место в ряду более новых и совершенных методов анализа объектов окружающей среды. Теоретические аспекты и практические методы применения АЭА для решения наших задач обсуждаются в работах [17, 18, 39, 61, 63].

Основным достоинством АЭА является возможность одновременного определения с довольно высокой чувствительностью большого числа элементов. В оптимальных условиях при количественном анализе обычно определяются 10—15 элементов.

Пределы обнаружения (ПО) АЭ-анализа для разных элементов изменяются в интервале 10^{-5} — 10^{-3} % (0,1—10 ppm). Для снижения ПО используют предварительное концентрирование с последующим АЭ-анализом концентратов. При анализе водных проб и биологических объектов это обычно выпаривание и озоление для получения сухого остатка.

Недостатком метода является сравнительно плохая воспроизводимость результатов, обусловленная нестабильностью дугового источника. Воспроизводимость, которая определяется как относительное стандартное отклонение единичного определения, обычно составляет 0,10—0,15 и увеличивается до 0,3—0,5 при измерениях концентраций, близких к пределу обнаружения.

Характеристики методик АЭ-анализа, разработанных в Институте геохимии им. А. П. Виноградова, изложены в публикациях [18, 39, 61, 65]. Основная особенность методик состоит в использовании унифицированных условий при анализе различных по химическому составу объектов — сухих остатков выпаривания природных и сточных вод, взвесей на фильтрах, донных отложений, аэрозольных выбросов промышленных предприятий, золы гидробионтов и т. п.

Специальные исследования выполнены для снижения матричных влияний, возникающих при испарении в канале дугового электрода. Исследовались условия применения способа внутреннего стандарта для улучшения правильности многоэлементного анализа [65, 66]. Экспериментальные и расчетные измерения массопереноса в канале дугового угольного электрода позволили разработать способы, улучшающие корреляцию между интенсивностью аналитических линий и линий сравнения при анализе проб переменного состава. При этом было показано, что влияние состава может быть уменьшено до уровня относительной стандартной ошибки $S_r = 0,15$ — $0,35$, характеризующей воспроизводимость результатов [65, 66].

При анализе природных объектов основной методической задачей было достижение возможно более низких пределов обнаружения и экспериментальная оценка их величины. При оценке ПО элементов в природных водах мы исходили из рекомендаций Комитета по улучшению окружающей среды Американского химического общества [38, 67], согласно которым рассчитывались два варианта ПО: 1) предел количественного определения с учетом $10s$ -критерия (s — абсолютное стандартное отклонение) для контрольного опыта и 2) собственно предел обнаружения по $3s$ -критерию. Если сигнал от пробы превышает $10s$ -критерий, то измерения находятся в области количественного определения, если же он превышает $3s$ -критерий, но меньше $10s$ -критерия, то измерения проводятся в области обнаружения. Использование $10s$ -критерия обеспечивает высокую вероятность того, что случайные флуктуации холостого опыта не будут приняты за истинный сигнал даже при значительных отклонениях сигнала от среднего уровня холостого опыта. Этот уровень может рассматриваться как суммарное загрязнение контрольного опыта, которое может возникать на всех этапах анализа от отбора и концентрирования проб до аналитического окончания (анализ препарата). Например, уровень загрязнения контрольного опыта при анализе природных вод определялся путем сравнения результатов АЭ-анализа сухих остатков выпаривания и результатов прямого АА-анализа с непламенным возбуждением. Было установлено отсутствие загрязнения при выпаривании природных вод такими “опасными” элементами, как Cu, Zn, Pb (см. раздел 2.4). Дополнительно, методом нейтронно-активационного анализа было установлено отсутствие загрязнения препаратов элементами Cr, Ni, Fe, Co и Mo. В связи с этим мы полагали, что при соблюдении принятых условий концентрирования на этом этапе не происходит загрязнения препаратов и величина сигнала контрольного опыта определяется операциями самого анализа, включающими разбавление рабочей смесью, перемешивание и спектрографирование. Поэтому в качестве холостой пробы использовалась матрица градуировочных стандартов, соответствующая по составу сухим остаткам выпаривания природных вод региона, а также золе большинства биологических объектов. Холостая проба многократно (20—25 раз) спектрографировалась в условиях методики и по результатам анализа определяли среднее значение сигнала (X) и величину стандартного отклонения (S). Далее по градуировочным графикам рассчитывались значения ($X + 3S$) или ($X + 10S$), соответствующие пределу обнаружения или пределу количественного анализа. Результаты этих оценок приведены в табл. 2.2.

Оценивая возможности используемых методик АЭ-анализа при определении металлов в водах оз. Байкал и его притоках (вес сухого остатка < 100 мг/л), можно заключить, что метод позволяет количественно определять до 14 элементов: В, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Ba; Pb (см. табл. 2.2).

Пределы обнаружения металлов в биологических материалах зависят от коэффициента обогащения при озолении проб и, следовательно, от вида проб. В качестве примера в табл. 2.3 приводятся значения пределов обнаружения в тканях байкальского омуля и в зоопланктоне.

Водные пробы и биологические ткани являются наиболее сложными объектами АЭ-анализа в смысле достижения достаточно низких пределов обнаружения. Это объясняется составом матрицы препаратов, содержащих в высоких концентрациях соединения кальция, излучение которого увеличивает уровень контрольного опыта. Пределы обнаружения для проб с меньшим содержанием кальция обычно ниже указанных в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Пределы обнаружения элементов в применяемых методиках АЭ-анализа

Элемент	Сухие остатки выпаривания водных проб, зола гидробионтов		Донные грунты, почвы, взвеси на фильтрах, атмосферные выбросы промышленных предприятий, г/т
	в концентрате, г/т (3—10s)-критерий	в воде, мкг/л* (3—10s)-критерий	
B	2—5	0,2—0,5	1
Al	80—100	9—10	—
Sc	—	—	1
Ti	10—30	1—3	—
V	2—4	0,2—0,3	2
Cr	3—7	0,3—0,7	1
Mn	3—6	0,3—0,7	—
Fe	60—100	6—10	—
Co	1—2	0,1—0,2	1
Ni	1—2	0,1—0,2	1
Cu	5—7	0,5—0,7	5
Zn	20—50	2—5	10
Ge	1—3	0,1—0,3	1
Mo	0,5—3	0,05—0,3	0,3
Ag	0,01—0,1	0,001—0,01	0,01
Sn	2—4	0,2—0,3	2
Ba	20—60	0,2—6	10
Pb	1—7	0,1—0,7	2

Примечание. Прочерк — элемент не определялся.

* Расчет для сухого остатка 100 мг/л.

Таблица 2.3

Пределы обнаружения элементов в гидробионтах (мг/кг сухого веса) атомно-эмиссионным (АЭ) и нейтронно-активационным (НА₂) методами

Элемент	Рыбы								Мезопланктон (макрогектопус)	
	мышцы		кожа		жабры		печень			
	АЭ	НА ₂	АЭ	НА ₂						
Cr	0,2	0,3	0,3	0,5	0,6	0,4	0,2	0,5	0,7	0,5
Zn	1	3	2	2	3	2	1	1	4	0,6
Fe	4	20	4	10	8	15	4	14	10	17
Mn	0,2	0,2	0,2	0,9	0,4	0,8	0,2	0,9	0,5	3
Ni	0,2	10	0,3	8	0,6	5	0,2	20	0,7	16
Ag	$2 \cdot 10^{-3}$	0,05	$3 \cdot 10^{-3}$	0,05	$2 \cdot 10^{-3}$	0,05	$2 \cdot 10^{-3}$	0,3	$2 \cdot 10^{-3}$	0,1
Co	0,3	0,02	0,4	0,02	0,7	0,02	0,3	0,05	0,9	0,01
Ba	2	3	2	5	4	4	2	4	5	1

Как отмечалось выше, воспроизводимость результатов АЭ-анализа, характеризующаяся величиной относительного стандартного отклонения S_r , обычно не превышает 0,15—0,27. Для водных проб с учетом ошибки определения веса сухого остатка воспроизводимость была на уровне $S_r = 0,25—0,40$ для концентраций, близких к пределу обнаружения, что соответствует требованиям к определению металлов в природных водах ($S_r < 0,5$) [74].

Правильность результатов АЭ-анализа подтверждалась, с одной стороны, применением стандартных образцов различного состава (в том числе выпущенных в Институте геохимии СО РАН, а также зарубежными и международными организациями [68—70]), с другой — результатами межлабораторного сравнения (см. раздел 2.4).

2.3.2. Атомно-абсорбционный анализ

Результаты АА-анализа, обсуждаемые в данной работе, получены в двух лабораториях (см. табл. 2.1).

В химико-аналитической лаборатории Института геохимии СО РАН объектами атомно-абсорбционного (АА₁) анализа были природные воды, очищенные стоки целлюлозных предприятий и донные отложения [39, 71]. В работе использовали атомно-абсорбционные спектрометры моделей 403 и 503 фирмы Перкин-Элмер с электротермическими атомизаторами ХГА-72 и печь-пламя (лабораторного изготовления). Применяли пламенный (ПА) и электротермический (ЭТА) способы атомизации вещества с пламенем ацетилен-воздух и ацетилен-закись азота с различными соотношениями горючего газа и окислителя. В зависимости от задачи и свойств анализируемого материала использовались разные схемы анализа, для устранения помех применяли различные модификаторы. Перечень определяемых элементов и пределы обнаружения указаны в табл. 2.4. Воспроизводимость результатов характеризуется величиной относительной стандартной ошибки $S_r = 0,05—0,30$. Градуирование и контроль правильности осуществлялись с помощью стандартных образцов [70].

Таблица 2.4

Пределы количественного определения элементов в пробах воды и донных отложений в вариантах АА₁-методики [39]

Элемент	Методика анализа	Предел количественного определения	
		в водных пробах, мкг/л	в твердом в-ве, г/т
Al	С пламенной атомизацией (АА ₁ —ПА)	2000	200
Ca		1000	100
Cr		1000	100
Mn		1000	100
Fe		5000	500
Co		1000	100
Ni		1000	100
Cu		1000	100
Zn		300	30
Cr		С электротермической атомизацией (АА ₁ —ЭТА)	7
Mn	0,5		0,05
Co	5		0,5
Ni	4		0,4
Cu	0,5		0,05
Zn	0,2		0,02
Cd	0,1		0,01

В Институте экспериментальной метеорологии Росгидромета (г. Обнинск) методом атомно-абсорбционного анализа определялось содержание Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb в донных отложениях, а также в сухих и сырых пробах мышечной ткани и органов рыб [62]. Пробы разлагались смесью серной, азотной и хлорной кислот. Концентрации элементов в полученных кислотных растворах измерялись на спектрометрах "Hitachi-308" и "MAS-50". Использовались пламенная и непламенная атомизация. Чувствительность (ПО) и воспроизводимость этого варианта АА₂-анализа не оценивались.

Результаты межлабораторного сравнения правильности обоих вариантов АА-анализа обсуждаются ниже (см. раздел 2.4).

2.3.3. Нейтронно-активационный анализ

Достоинства инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) с применением германиевых гамма-спектрометров признаны аналитическим сообществом. Это суть низкие пределы обнаружения для большого числа элементов, высокая избирательность, возможность одновременного определения многих (до 30) элементов, простота пробоподготовки, снижающая вероятность загрязнения, в основном за счет отсутствия этапа химического разложения пробы в процедуре анализа (недеструктивность). Недостаток метода — необходимость дорогостоящего оборудования для облучения и измерения образцов.

На практике обычно применяется относительный вариант ИНАА, при котором вместе с анализируемым образцом облучается образец сравнения (так называемый "стандарт") с аттестованным содержанием определяемых элементов. Процедура вычисления сводится к сравнению активностей радионуклида, наведенного на ядра определяемого элемента, в измеряемом образце и в "стандарте".

В наших исследованиях на разных этапах участвовали несколько лабораторий нейтронно-активационного анализа (см. табл. 2.1).

В 1974—1978 гг. анализы выполнялись в Институте прикладной геофизики (НА₁). Объектами анализа служили пробы атмосферного аэрозоля, снега, природных вод, донных отложений. Методика и результаты этих исследований изложены в работах [16, 50—53]. Процедура анализа состояла в облучении препаратов в виде сухого порошка анализируемого вещества в интегральном потоке тепловых нейтронов $F = (3—5) \cdot 10^{17}$ нейтр./см² (10—20 ч). После "остывания" облученного образца в течение 5—7, 10—12, 30—40 дней он измерялся на полупроводниковом Ge(Li)-гамма-спектрометре. Расчет концентраций выполнялся вручную по абсолютной активности наведенных изотопов (абсолютный вариант ИНАА). Пределы обнаружения указаны в табл. 2.5.

Воспроизводимость результатов соответствует величине относительной стандартной ошибки $S_r = 0,15—0,30$ для концентраций, в несколько раз превышающих предел обнаружения. Для определений на уровне предела обнаружения величина относительного стандартного отклонения в этом способе ИНАА не лучше 0,5. Что касается возможности систематических ошибок, то относительные пределы доверительного интервала результата оценивались нами как $(0,5—2) \bar{x}$ для элементов с атомным номером больше 59. Сравнительно невысокие значения метрологических характеристик в данном варианте ИНАА связаны со сложной процедурой учета помех.

В 1979—1989 гг. в НИИ ядерной физики при Томском политехническом институте выполнялись анализы сухих остатков нефилтрованных проб воды оз. Байкал, донных отложений и гидробионтов, а также очищенных стоков БЦБК (НА₂) [58, 60].

Пределы обнаружения элементов в природных водах в применяемых вариантах инструментального нейтронно-активационного анализа

Элемент	НА ₁ [51]		НА ₂ [58]		НА ₃ [60]	
	г/т	мкг/л	г/т	мкг/л	г/т	мкг/л
Na	20	1	—	—	—	—
Ca	2000	120	—	—	—	—
Sc	0,02	0,001	0,02	0,001	0,01	0,5·10 ⁻³
Cr	1	0,05	3	0,2	2	0,1
Fe	70	4	60	4	60	4
Co	0,1	0,005	0,02	0,001	0,02	1·10 ⁻³
Zn	—	—	8	0,5	8	0,5
Se	—	—	—	—	0,5	0,03
As	7	—	—	—	—	—
Br	2	—	—	—	2	0,1
Rb	—	—	0,5	0,03	0,5	0,03
Sr	—	—	—	—	500	30
Mo	—	—	—	—	2	0,1
Ag	—	—	—	—	1	0,05
Sb	—	—	0,02	0,001	0,02	0,001
Cs	—	—	0,02	0,001	0,01	0,5·10 ⁻³
Ba	—	—	—	—	2	0,1
La	0,08	0,005	—	—	0,6	0,04
Ce	0,6	0,04	0,02	0,001	0,1	0,005
Sm	0,2	0,01	—	—	—	—
Eu	0,03	0,002	0,01	0,005	0,01	0,5·10 ⁻³
Yb	0,06	0,004	—	—	—	—
Hf	0,1	0,006	—	—	—	—
Hg	0,2	0,01	—	—	—	—
Th	0,1	0,005	—	—	0,2	0,01
U	—	—	—	—	0,2	0,01

Примечание: г/т — в сухом остатке, мкг/л — в воде.

Процедура ИНАА была, в основном, такой же, как и в предыдущем цикле, но определение концентраций проводилось относительным методом. Пробы облучались в каналах ядерного реактора при интегральном потоке нейтронов $5 \cdot 10^{17}$ нейтр./см².

После выдержки в течение 10—15 дней измерялись гамма-спектры образцов на Ge(Li)-детекторе объемом 60 см³ с анализатором NTA-512В. Обработка спектров проводилась на ЭВМ "Наири-К". Для увеличения количества определяемых элементов повторный гамма-спектрометрический анализ проводился спустя 30—40 дней после облучения. При этом в препаратах биологических проб определялись Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Se, Br, Rb, Ag, Sb, Cs, La, Eu. Пределы обнаружения оценивались по 3s-критерию превышения полезного сигнала над фоном (см. табл. 2.5).

В 1981—1983 гг. сухие остатки водных проб, донные отложения и препараты гидробионтов анализировались в Институте геологии и геофизики СО РАН (НА₃). Облучение проводилось в два этапа — с использованием пневмопочты и при длительном облучении потоком нейтронов ($n \cdot 10^{18}$ нейтр./см²). Гамма-спектрометрический анализ проводился с помощью высокочувствительного германиевого детектора. В качестве эталонов сравнения использовались геохимические стандарты [70] и отдельные эталоны Ni, Zn, As, Sb, Au. Пределы обнаружения элементов этого варианта ИНАА приведены в табл. 2.5 (НА₃).

В Институте ядерной физики АН Казахстана (г. Алма-Ата) НА₄-методом определялись микроэлементы в тканях байкальских рыб и в растительных пробах

(лишайники и хвоя ели и пихты) [60, 64]. Основные трудности ИНА-анализа биологических объектов связаны с радиационным разрушением образца большими потоками нейтронов, а также с помехами от относительно большой наведенной активности ^{24}Na и ^{82}Br . Помехи, связанные с Na, в определенной мере могут быть устранены с помощью предварительного концентрирования. В варианте HA_4 использовалось предварительное концентрирование микроэлементов на сульфиде висмута. Препараты сульфида висмута облучались в потоке нейтронов $F = 10^{17}$ нейтр./см². Через 2—3 сут после облучения проводилась первая серия измерений, в которой определялись Cu, As, Mo. Через 20—25 сут проводилась основная серия измерений для определения Cr, Fe, Co, Zn, Se и Hg. Такая схема применялась при анализе мышечной ткани рыб. При анализе растительных проб использовали два варианта HA_4 -методики — инструментальной и с предварительным концентрированием на сульфиде висмута. В инструментальном варианте HA_4 для измерений использовался полупроводниковый Ge(Li)-гамма-спектрометр, измерение облученных образцов начиналось через 2—3 сут для определения Na, K, Cu, As. Образцами сравнения служили высушенные соли растворов соответствующих элементов и стандартные образцы горных пород. Воспроизводимость результатов в большинстве определений характеризовалась относительным стандартным отклонением $S_r = 0,1—0,3$.

2.4. Межлабораторное сравнение результатов анализа

Использование комплекса аналитических методов при определении металлов в природных средах позволяет решать важнейшую задачу контроля правильности аналитических данных. Этот принцип был использован нами в самом начале изучения элементного состава природных сред региона оз. Байкал. Межлабораторное сравнение результатов разных методов выполнялось в течение всего периода исследований.

Необходимость межлабораторного сравнения связана прежде всего с тем, что во многих случаях использование стандартных образцов невозможно из-за отсутствия аналитических стандартов, адекватных изучаемым природным объектам (пробам) как по исходной субстанции, так и по химическому составу и концентрациям микроэлементов.

Обычно это объясняется трудностями аттестации микроэлементов в стандартах, приготовленных из природного вещества; это прежде всего относится к природным водам и биологическим материалам. Отсутствие стандартных образцов этих объектов, аттестованных на необходимый набор микроэлементов, обусловлено проблемами анализа и консервации. Количество их ограничено даже на международном уровне и в отечественной практике они обычно недоступны. Ситуацию на начало 1990-х годов иллюстрирует содержание табл. 2.6, 2.7, в которых перечислены стандартные образцы биоматериалов и природных вод, выпускаемые ведущими зарубежными и отечественными организациями [69, 70, 72, 73]. Микроэлементный анализ почв, донных отложений и горных пород достаточно хорошо обеспечен стандартными образцами как отечественного, так и зарубежного производства [69, 70].

В тех случаях, когда при анализе требуется предварительное концентрирование, особые сложности связаны с контролем правильности окончательных результатов, т. е. концентрации в исходной пробе. Здесь необходимо сопоставление с прямыми (без концентрирования) методами анализа или использование разных приемов

Стандартные образцы биологических материалов и природных вод [72, 73]

Страна-изготовитель	Индекс стандартного образца	Состав	Аттестованные элементы
Стандартные образцы биологических материалов			
Международное агентство по атомной энергии (IAEA), Вена, Австрия	A-13	Кровь животных, высушенная вымораживанием	Br, Ca, Cu, Fe, K, Na, Rb, S, Se, Zn
	A-12	Кости животных	Ca, Cl, K, Mg, P, Ba, Br, Cr, Fe, Zn, Sr
	V-10	Волосы	Ba, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mo, Ni, P, Pb, Rb
	A-11 IAEA-153	Сухое молоко	As, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, I, K, Mg, Mn, Mo, Na, F, Pb, Rb, Se, Zn, K, Na
	V-8 IAEA-155	Мука ржаная Сыворотка, порошок	Br, Ca Br, Cd, Cl, Co, Cr, Cs, Hg, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Se, Zn
	MA-A-1/TM	Копеподы, сухое вещество	Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Zn
	MA-A-2/TM	Рыба	Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Zn
	MA-B-3/TM	Мышцы рыб	As, Br, Ca, Cl, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, Rb, Se, Sr, Zn
Национальное бюро стандартов (NBS или NIST), Вашингтон, США	SRM-1567	Мука пшеничная	Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Se, Zn
	SRM-1568	Рисовая мука	As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Se, Zn
	SRM-1572	Листья цитрусовых	Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, I, Mn, Mo, Pb, Ni, Rb, Sr, Zn
	SRM-1573	Листья томатов	As, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Rb, Sr, Th, U, Zn
	SRM-1575	Иглы сосны	Al, As, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Rb, Sr, Th, U
	SRM-1577	Бычья печень	Ag, As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Pb, Rb, Se
Марийский университет, Центральный институт агрохимического обслуживания сельского хозяйства, Свердловский филиал ВНИИМ	СБМК-01	Клубни картофеля	Al, B, Ba, Be, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, I, K
	СБМТ-01	Злаковая травосмесь	La, Li, Mg, Mn, Mo, N, Na, Ni, P, Rb, S, Si, Sn, Sr
	СБМП-01	Зерно пшеницы	Ti, V, Zn, Zr
Комиссия по стандартам Европейского экономического сообщества, Брюссель, Бельгия	BCR-60	Водные растения	Cd, Cu, Hg, Mn, Pb, Zn
	BCR-61		
	BCR-62		
Стандартные образцы природных вод			
Национальное бюро стандартов (NBS или NIST), Вашингтон, США	SRM-1643c	Пресная вода	Нет данных
	SRM-2694a		
Национальное исследовательское бюро (NRCC), Канада	SLRS-2	Соленые природные воды	Нет данных
	CaSS-2		
	SLeW-2		
	SLeW-1		
	ORMS-1		

Перечень стандартных образцов Института геохимии СО РАН, используемых при контроле правильности результатов анализа

Метод анализа	Объект анализа	Стандартные образцы
АЭ	Донные отложения, сухие остатки выпаривания водных проб, биологические материалы	СГХ-1, 3, 5; СДО-1, 2, 3; СГХМ-1, 2, 3, 4; СП-1, 2, 3; СА-1; СИ-1; ЗУК-1; БИЛ-1; СБМП-01; СБМК-01; СБМТ-01; СОВБ-1; GXR-2, 3, 5, 6; GSD-9, 10, 11, 12; GSS-1-8; SDO-1; BSK-1; STM-1; SCO-1
AA ₁ ; AA ₂	Донные отложения, сухие остатки выпаривания водных проб	СГ-1А; СГД-1А; СП-1; СП-2; СП-3; СДО-1; СДО-2
НА ₂ ; НА ₃ ; НА ₄	Донные отложения, сухие остатки выпаривания водных проб, биологические материалы	СГ-1; СГД-1А; СТ-1А; СИ-1; СЗР

концентрирования. Контроль при этом распадается на два этапа: контроль правильности анализа концентрата и правильности процедуры концентрирования, т. е. отсутствия потерь и(или) загрязнений. Единственный выход — использование нескольких инструментальных методов с различными способами концентрирования и последующим сравнением результатов.

Использованное в нашей работе сочетание разных методов и приемов концентрирования (см. рис. 2.1—2.3) позволяло выявить ошибки методов при определении отдельных элементов. При обнаружении систематического расхождения между двумя методами более предпочтительны результаты, удовлетворяющие следующим условиям:

- более низкий предел обнаружения одного из методов;
- хорошее согласие с данными третьего (арбитражного) метода анализа;
- хорошее согласие с литературными данными для аналогичных объектов в других фоновых регионах.

Из числа анализируемых природных объектов более простыми (с точки зрения организации межлабораторного сравнения результатов) являются донные отложения, при анализе которых использовались три метода: АЭ, НА и АА-ПА (см. рис. 2.3). Содержание многих элементов в донных отложениях достаточно высокое для их уверенного определения этими методами. Кроме того, результаты могут контролироваться с помощью стандартных образцов.

В межлабораторном сравнении анализ донных отложений периодически проводился в разных лабораториях (АЭ, НА₂, НА₃, АА₂, см. табл. 2.1). В большинстве случаев сходимость результатов была удовлетворительной, если измерения выполнялись в определенных для данного метода условиях. В то же время в ряде серий анализов были обнаружены систематические расхождения, причины которых выявлялись путем экспертного анализа результатов, полученных разными методами.

Для оценки систематических расхождений использовалась схема расчета, применяемая при межлабораторном контроле результатов анализа горных пород [75]. Согласно этой схеме, по результатам анализа проб рассчитывается среднее относительное систематическое расхождение d_r между значениями концентраций C_{i1} и C_{i2} в пробе, установленными двумя методами анализа:

$$d_r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{i1}}{C_{i2}} - 1 \right). \quad (2.1)$$

При доверительной вероятности, равной 0,95, систематическое расхождение d_r признается незначительным, если выполняется условие

$$\frac{|\bar{d}_r| \sqrt{n}}{S_{\text{доп.}}} \leq 1,96,$$

где $S_{\text{доп.}}$ — допустимое относительное стандартное отклонение для данного интервала концентраций. Значения $S_{\text{доп.}}$ обычно соответствуют среднему уровню аналитических определений; для большинства микроэлементов $S_{\text{доп.}} = 0,3$ [75].

В табл. 2.8 в качестве примера приводятся типичные результаты межлабораторного сравнения при анализе донных отложений Байкала и Селенги. Сравнение выполнялось для всех элементов, которые определялись данными методами. Анализ результатов позволяет сделать вывод, что использование комплекса методов дает возможность в итоге получать правильные значения содержания микроэлементов в донных отложениях. Так, сравнение результатов трех методов (АЭ, HA_3 , AA_1) свидетельствует, что систематическое расхождение, установленное для V и Ni, между результатами АЭ- и HA_3 -методов обусловлено, скорее всего, занижением результатов HA_3 -метода, т. к. результаты АЭ- и AA_1 -методов при определении этих элементов хорошо согласуются. Возможной причиной занижения результатов HA_3 -метода при определении V может быть мешающее излучение ^{28}Al при гамма-спектрометрическом анализе излучения наведенного ^{51}V .

Таблица 2.8

Данные межлабораторного сравнения результатов нейтронно-активационного, атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализов донных отложений

Метод анализа	Элемент	$C_{\text{min}} - C_{\text{max}}$	\bar{d}_r	$\frac{ \bar{d}_r \sqrt{n}}{S_{\text{доп.}}}$	
Донные отложения оз. Байкал, n = 30					
АЭ- HA_3	Mn	500—1500	0,04	1,30*	
	Co	5—20	0,09	1,17	
	V	80—200	0,68	16,3	
	Ni	30—100	0,25	5,83	
	Cr	30—100	-0,08	1,57	
АЭ- AA_1	Ba	500—2200	0,10	1,63	
	Pb	15—20	0,05	0,56	
	Zn	30—100	0,02	0,25	
	Ni	50—100	0,02	0,27	
	Co	50—100	0,08	1,06	
АЭ- AA_1	Co	10—30	-0,08	0,70	
	V	60—120	0,09	1,4	
	Донные отложения р. Селенги, n = 15				
	АЭ- HA_2	Co	8—19	0,48	6,2
		Cr	39—110	1,85	26,6
Sc		12—18	0,28	3,3	
АЭ- AA_1	Pb	12—32	0,096	1,16	
	Zn	41—82	-0,24	3,18	
	Cu	12—28	0,085	1,0	
	Ni	17—46	0,20	2,8	
	V	63—120	0,11	1,54	
	Cr	39—110	0,12	2,99	
	Ag	0,06—0,24	-0,24	2,88	

* Критерий значимости систематического расхождения $\frac{|\bar{d}_r| \sqrt{n}}{S_{\text{доп.}}} \leq 1,96.$

При межлабораторном сравнении результатов анализа донных отложений Селенги НА₂-методика имела неудовлетворительные характеристики при анализе Ni, Zn и Ag из-за мешающего влияния Sc, Fe и Co. Для Sc, Cr и Co установлено значимое систематическое расхождение результатов АЭ- и НА₂-анализов. Учитывая, что правильность АЭ-определения Cr и Co подтверждается сравнением с результатами НА₃-метода для донных отложений Байкала, а для Sc, Cr и Co — также и анализом нескольких стандартных образцов, расхождение результатов в данном сравнении мы связали с погрешностями НА₂-анализа. Экспертный анализ НА₂-методики показал, что эти погрешности обусловлены недостатками программы автоматической обработки гамма-спектров, которые проявляются при плохих условиях стабильности и разрешающей способности спектрометра [58].

Значимые систематические расхождения между результатами АА₁- и АЭ-методами анализа донных отложений Селенги установлены для Cr, Ni, Zn и Ag (см. табл. 2.8). Возможной причиной расхождения данных по Ag была неоднородность распределений низких концентраций элемента, что проявляется в большой величине относительного стандартного отклонения результатов: $S_r \gg 0,5$. Для Cr и Ni отдано предпочтение результатам АЭ-метода, имеющего более низкие пределы обнаружения, а для Zn по этой же причине — результатам АА₁-метода. Сравнительно небольшие (d_r не более 0,24), но значимые систематические расхождения между результатами АЭ- и АА₁-методов обусловлены погрешностями градуирования. Возможность таких случайных расхождений для разных партий проб проявляется на фоне стабильных результатов анализа донных отложений Байкала, где для этих же элементов систематические расхождения отсутствуют. Более тщательное градуирование с использованием одинаковых образцов сравнения привело к устранению систематических ошибок.

Выполненные межлабораторные сравнения результатов свидетельствуют о том, что многоэлементный АЭ-анализ дает вполне надежные результаты при определении большой группы элементов в донных отложениях (см. табл. 2.2). Надежность результатов НА-метода при определении отдельных элементов (V, Mn, Cr, Ag) зависит от конкретных характеристик используемой методики (см. табл. 2.5).

Правильность АЭ-анализа сухих остатков выпаривания и зола биологических проб также не вызывает сомнения, так как она контролировалась анализом достаточно большого числа стандартных образцов донных грунтов, почв, зола растений, а также сопоставлением с результатами АА- и НА-методов. В качестве примера в табл. 2.9 приведены результаты параллельных определений элементов в сухих остатках, полученных выпариванием

Таблица 2.9

Сравнение результатов АЭ- и НА₃-методов при анализе воды оз. Байкал (n = 12), мкг/л

Элемент	АЭ		НА ₃	
	\bar{C}	S_r	\bar{C}	S_r
V	0,51	0,07	0,43	0,14
Cr	0,15	0,12	0,46	0,38
Fe	11	8	12	9,6
Ag	0,035	0,014	0,032	0,017
Ba	4,6	1,9	10	2,8

12 аликвот одной пробы воды оз. Байкал [63]. Здесь указаны среднее содержание (\bar{C}) и значения стандартных отклонений (S_r) для выборки. Результаты свидетельствуют о достаточно хорошем совпадении средних значений для V, Fe, Ag и Ba. Для Cr результаты НА₃-метода превышают данные АЭ-анализа. Возможной причиной этого может быть недостаточная чувствительность НА₃-анализа при оп-

ределении Cr в байкальской воде (см. табл. 2.5). Действительно, при определении более высоких концентраций Cr в донных грунтах Байкала в результатах АЭ- и НА₃-методов не отмечается систематического расхождения (см. табл. 2.8). Эти данные и сопоставление средних концентраций элементов в незагрязненных природных водах с пределами обнаружения элементов для АЭ- и НА₃-методов показывают, что АЭ-анализ дает более надежные результаты при определении Al, Cr, Mn, Ni, Ba в сухих остатках выпаривания байкальской воды. В то же время определение Sc, Co, Zn, Rb, Mo лучше проводить ИНА-методом, а V, Fe и Ag одинаково успешно определяются обоими методами.

Доказательство правильности анализа концентратов водных проб и биологических материалов обеспечивает надежность лишь конечного этапа аналитической процедуры — собственно инструментального анализа. Поэтому для контроля правильности окончательных результатов всей процедуры анализа проб воды оз. Байкал и его притоков и биологических тканей нами привлекались как методы прямого анализа, так и другие приемы концентрирования.

В качестве примера в табл. 2.10 приведены результаты АЭ-анализа сухих остатков выпаривания в сравнении с результатами прямого АА-анализа в лабораториях А и В с атомизацией в кювете. Эти данные получены в специальном межлабораторном эксперименте, участникам которого передавались в зашифрованном виде аликвоты одной пробы, отобранной в истоке Ангары. Анализируя данные табл. 2.10, обнаруживаем хорошее совпадение результатов обоих методов для большинства элементов. В то же время концентрация Pb, установленная АА-методом в лаборатории В, явно завышена. Это еще раз подтверждает необходимость проведения текущего межлабораторного контроля всех применяемых аналитических методик. В целом этот эксперимент послужил подтверждением правильности АЭ-анализа байкальской воды, основанного на концентрировании проб слабоминерализованных природных вод путем выпаривания до сухого остатка без консервирования кислотами. Как показывает опыт, подкисление почти неизбежно сопровождается загрязнением проб. В частности, в приведенном опыте с водой Ангары подкисленные пробы загрязняются Zn и Cu (см. табл. 2.10, колонка 2).

Еще один пример проверки правильности методики АЭ-анализа сухих остатков выпаривания проб воды р. Ангара (Братское вдхр.) арбитражным ICP-MS методом прямого анализа приведен в табл. 2.11. За исключением Sn и Cu, совпадение (в пределах ожидаемых методических погрешностей) результатов обоих методов подтверждает надежность методики АЭ-анализа.

Хорошим способом проверки результатов анализа природных вод является сопоставление их с литературными данными, полученными для аналогичных природных объектов в других регионах, особенно с использованием таких прямых методов, как ICP-MS, ICP-AES и АА с непламенной атомизацией или их вариантов в сочетании с разнообразными способами концентрирования. Такое сопоставление нами постоянно выполнялось, его результаты приводятся при обсуждении конкретных данных в следующих главах.

Особую сложность представляет контроль правильности результатов микроэлементного анализа биологических материалов. Это связано не только с низким уровнем концентраций, но прежде всего с необходимостью разрушения органической основы и возможными потерями при концентрировании микроэлементов.

Для различных видов проб байкальских гидробионтов (рыбы, планктон, губки и др.) межлабораторное сравнение проводилось по результатам АЭ-, НА₂-, НА₄-, АА₂-методик анализа сырых, сухих и озоленных биологических тканей. АЭ-метод исполь-

Таблица 2.10

Сравнение результатов анализа проб воды р. Ангары выполненного разными методами
спектрального анализа, мкг/л

Элемент	АЭ-анализ сухого остатка,		Прямой АА ₁ -анализ воды			
	n = 12		А, n = 2		В, n = 5	
	\bar{C}	S_r	1	2	\bar{C}	S_r
B	1,51	0,23	—	—	—	—
V	1,33	0,32	—	—	—	—
Cr	0,21	0,48	—	—	<0,5	—
Co	<0,05	—	<0,1	<0,1	<1	—
Ni	0,12	0,50	0,20	0,21	<2	—
Cu	0,55	0,25	0,55	1,2	—	—
Zn	4,6	0,27	2,6	4,3	3,9	0,44
Sr	87	0,31	112	103	114	0,13
Mo	0,95	0,27	—	—	—	—
Ag	0,059	0,68	0,088	1,08	0,062	0,24
Sn	<0,05	—	—	—	—	—
Ba	12,5	0,45	11	14,2	—	—
Pb	0,18	0,39	<0,1	0,40	0,95	0,32

Примечание: А — ИРГИРЕДМЕТ, прибор Перкин-Элмер, Зесман-30-30, аналитик Е. И. Кудряшова: 1 — неконсервированные пробы; 2 — консервированные подкисленные пробы. В — Институт геохимии, прибор Перкин-Элмер, ХГА-72, аналитик О. А. Пройдакова.

Таблица 2.11

Сравнение результатов анализа проб воды Братского водохранилища

Элемент	Интервал концентраций (n = 5), мкг/л	
	ICP-MS* прямой анализ воды	АЭА сухого остатка
V	0,63—0,91	0,69—1,4
Cr	0,58—<2,1	0,30—1,0
Fe	14—35	27—59
Mn	0,57—2,19	<0,6—1,1
Co	0,06—<0,38	<0,18
Ni	0,10—<1,69	0,21—0,60
Cu	0,76—3,42	5—8,2
Zn	11,6—30,7	10—29
Mo	0,92—1,88	0,35—1,3
Ag	<0,18—7,7	0,20—3,4
Sn	0,02—0,34	1,4—4,1
Ba	13,4—15	8,2—17
Pb	<0,51	0,33—1,1

*Институт аналитического приборостроения РАН (Санкт-Петербург), прибор VG-Plasmaguard.

зовался только для озоленных проб, НА-метод применялся в двух вариантах — инструментальном и с предварительным концентрированием. С помощью инструментальных методик НА-анализа (НА₂ и НА₃) определялись элементы в воздушно-сухих пробах, а вариант НА₄ с предварительным концентрированием применялся при анализе биопроб после мокрого озоления. С помощью АА₂-методики анализировались сырые и воздушно-сухие препараты.

Сравнительные результаты определения элементов в тканях байкальского омуля представлены в табл. 2.12. Анализ результатов прежде всего свидетельствует о большом разбросе данных — стандартное отклонение имеет тот же порядок величины, что и среднее значение. Наблюдаемый разброс концентраций выходит за пределы погрешности методов и отражает природную изменчивость содержаний металлов. Поэтому при сравнении результатов АЭ- и НА₂-методов анализа для достаточно большой выборки однотипных проб (n > 10) мы полагали результаты совпадающими, если средние значения различались не более, чем на величину стандартного отклонения. При небольшом объеме выборки учитывалось совпадение интервалов изменения концентраций. Исходя из этого, можно принять, что для четырех элементов — Cr, Mn, Fe, Zn — в большинстве случаев результаты, полученные и тем и другим методами совпадают; при этом результаты анализа отдельных объектов значительно расходятся: концентрация Mn в мышцах, Zn в коже, Fe в печени. Более надежными были

Таблица 2.12

Содержание металлов в тканях байкальского омуля по результатам атомно-эмиссионного (АЭ) и нейтронно-активационного (НА₂) методов анализа, мг/кг сухого веса

Вид ткани	Метод анализа	Cr	Zn	Fe
Мышцы	АЭ	0,76± 0,49 (43)	28± 7 (43)	35± 10 (43)
	НА ₂	1,13± 0,54 (31)	13± 3 (48)	22± 9 (47)
Кожа	АЭ	0,78± 0,51 (25)	88± 24 (23)	62± 31 (26)
	НА ₂	1,56± 0,78 (33)	260± 18 (47)	48± 27 (38)
Жабры	АЭ	0,95± 0,53 (27)	106± 21 (27)	290± 85 (24)
	НА ₂	1,3± 0,7 (24)	68± 45 (24)	164± 64 (46)
Печень	АЭ	0,38– 0,48 (2)	78–87 (2)	330–340 (2)
	НА ₂	1,06± 0,62 (29)	94± 53 (31)	149± 62 (31)
Вид ткани	Метод анализа	Mn	Ni	Ag
Мышцы	АЭ	0,35± 0,09 (42)	0,32± 0,11 (35)	0,025± 0,006 (39)
	НА ₂	1,0± 0,3 (49)	9–18 (2)	0,14± 0,04 (12)
Кожа	АЭ	3,7± 1,6 (26)	0,48± 0,31 (25)	0,006± 0,004 (25)
	НА ₂	3,2± 2,0 (38)	10–37 (2)	0,58± 0,65 (10)
Жабры	АЭ	6,9± 3,2 (27)	0,36± 0,12 (26)	0,021± 0,011 (27)
	НА ₂	5,0± 2,2 (44)	5,3–13 (2)	0,05–0,11 (2)
Печень	АЭ	6,7–7,2 (2)	0,23–0,27 (2)	0,086–0,10 (2)
	НА ₂	10,1± 1,9 (31)	19–24 (2)	0,52± 0,24 (11)

Примечание. В скобках — количество анализов (n). При n = 2 приведены оба результата; при n > 2 — средняя концентрация и стандартное отклонение: $\bar{C} \pm S$.

Межлабораторное сравнение результатов АЭ- и АА₂-методов анализа органов плотвы [62]

Элемент	Метод анализа	Средняя концентрация, мкг/кг сухого веса			
		мышцы	кожа	скелет	жабры
Mn	АЭ	Не опр.	26	20	20
	АА ₂ *	1,8	25	17	19
Ni	АЭ	0,8	0,34	0,3	0,5
	АА ₂	2,8	14,4	21	15
Cu	АЭ	3,8	2,6	2,2	5,5
	АА ₂ *	3,2	2,6	2,4	3,0
Zn	АЭ	41	185	250	217
	АА ₂ *	42	114	114	121
Pb	АЭ	4,0	4,6	0,7	1,9
	АА ₂ *	4,1	18,5	18,5	13,4

* АА₂ — анализ сухих препаратов тканей.

принять результаты определения Mn и Zn, полученные АЭ-методом, поскольку правильность результатов АЭ-анализа для Mn и Zn подтверждается сравнением с результатами АА₂-анализа воздушно-сухих препаратов органов плотвы (табл. 2.13).

Данные НА₂-методики для Ni и Ag в 10—100 раз выше результатов АЭ-анализа (см. табл. 2.12). С учетом более высокой чувствительности АЭ-метода полученные с его использованием результаты были приняты более правильными.

Это же соображение принято во внимание при сравнении результатов АЭ- и АА₂-анализа органов плотвы (см. табл. 2.13). Концентрации Pb в мышцах и органах рыб из различных незагрязненных водоемов мало различаются между собой и не превышают сотых или десятых долей мкг/кг сырого веса, или 0,1–1 мкг/кг в сухих препаратах [12]. Поэтому результаты АА₂-анализа для Ni и Pb в органах плотвы были признаны завышенными, что связано с недостаточно низкими пределами обнаружения и возможными загрязнениями при мокром разложении.

По итогам выполнения программ межлабораторного сравнения результатов был установлен список элементов, надежно определяемых каждым из методов в байкальских гидробионтах: АЭ — Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ba, Pb; АА₂ — Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Hg; НА₂ и НА₃ — Cr, Fe, Co, Zn, Se, Sb, Hg [39].

Анализ межлабораторных определений с использованием трех методов позволяет сделать вывод, что аналитические методики, основанные на мокром озолении, имеют более высокие пределы обнаружения из-за практически неизбежных загрязнений, вносимых при химическом разложении биоматериалов. При концентрировании путем соосаждения на коллекторы (вариант НА₄-метода с мокрым озолением) возможны потери за счет неполноты соосаждения. Возможность использования сухого озоления и отсутствие потерь микроэлементов в процессе этой операции подтверждены при определении Cr, Ni, Mn, Zn, Cu, Pb в губках и в органах различных байкальских рыб при межлабораторном сравнении с результатами анализа сухих проб [60].

Следует подчеркнуть, что приведенный в этой главе анализ применяемых нами в 1970—1980-х годах аналитических методик выполнен для подтверждения правиль-

ности и оценки воспроизводимости результатов определений микроэлементов. С появлением в конце 1980-х — начале 1990-х годов высокочувствительных лабораторных методов прямого определения элементов в растворах и природных водах (например, ICP-MS) надежность и массовость определений микроэлементов в природных средах резко повысились. Однако межлабораторное (в смысле участия разных методов анализа) сравнение по-прежнему должно оставаться необходимым условием подтверждения правильности данных, полученных тем или иным методом, в особенности, при определении микроэлементов в таких сложных для анализа объектах, как природные воды и гидробионты.

Глава 3

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВОДНОЙ МАССЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Одной из наиболее сложных задач мониторинга содержания элементов в природных водах является выделение так называемых базовых уровней на фоне природной пространственно-временной изменчивости концентраций. Общий подход к решению этой задачи основан на представлении о стохастической природе полей концентраций микроэлементов и, как следствие, на статистической интерпретации данных наблюдений [76]. Оценка базовых уровней должна проводиться по регулярным выборкам, объем и повторяемость которых будут зависеть от характеристик природного статистического распределения, уровня значимости оценки и от совокупности природных факторов, влияющих на параметры распределения.

Ко времени начала наших исследований короткую сводку данных о микроэлементном составе вод Южного Байкала можно было найти в монографии К. К. Востинцева [22], где приведены результаты нескольких определений Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu в одном районе Южного Байкала. Некоторые полуколичественные оценки содержания V, Mn, Fe, Ni, Cu и Mo в воде озера были сделаны также А. А. Матвеевым и А. М. Аникановым [77].

Изучение элементного состава вод Байкала нами началось в 1974 г. [16, 50]. В период 1974—1983 гг. отбор проб проводился регулярно в основные гидрологические фазы (подледный период, весенне-летняя гомотермия, летний термоклин, осенняя гомотермия) от поверхности до глубин 600—800 м в трех морфологически обособленных частях озера: южной, средней и северной (рис. 3.1). Для отбора использовался специально разработанный для целей изучения микропримесей батометр из оргстекла емкостью 10 л.

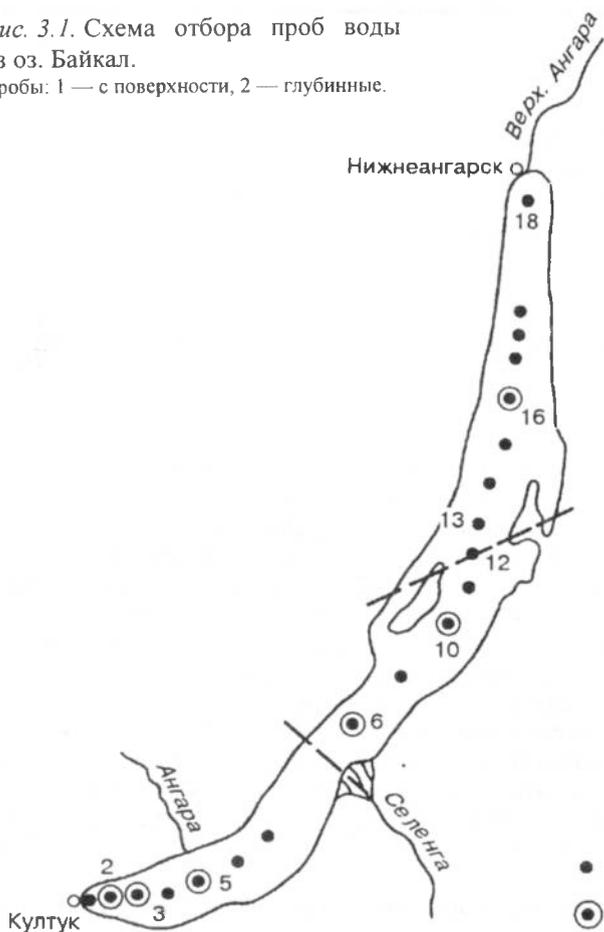
Основными задачами исследований были: 1) определение вертикального профиля концентраций элементов; 2) выяснение различий в микроэлементном составе вод между частями озера; 3) определение основных характеристик природного статистического распределения элементов.

3.1. Определение микроэлементов в воде озера

При анализе всех результатов, полученных в разное время и в разных лабораториях, основная методическая задача состояла в сравнительной оценке различных серий данных, выявлении погрешностей, отбраковке ненадежных и явно ошибочных результатов (см. раздел 2.4).

Рис. 3.1. Схема отбора проб воды из оз. Байкал.

Пробы: 1 — с поверхности, 2 — глубинные.



В итоге были получены выборки наиболее достоверных данных о распределении концентраций изучаемых элементов во времени и пространстве водной массы озера. Эта база данных использовалась для определения параметров статистического распределения микроэлементов в разных частях озера.

Основные результаты трех серий ИНА-анализа, выполненных в трех аналитических лабораториях, представлены в табл. 3.1 в виде средних значений \bar{C} по выборкам и среднеквадратичных отклонений S для каждой из трех частей оз. Байкал.

Общим свойством приведенных в табл. 3.1 данных является большой разброс концентраций, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициентов вариации S/\bar{C} ,

часто близкие к единице. Это свойство концентраций микроэлементов в байкальских водах отмечалось еще в наших первых публикациях [50, 54, 78]. Близость S/\bar{C} , к единице свидетельствует обычно о правосторонней асимметрии распределения концентраций. Проверка по критерию χ^2 показала отсутствие в большинстве случаев близости эмпирических распределений к логнормальному закону. Основным препятствием при определении вида распределения был, как правило, небольшой объем выборки.

Следует отметить, что воспроизводимость ИНА-анализа при определении большинства элементов характеризовалась коэффициентом вариации в пределах S/\bar{C} , $\sim 0,2-0,3$, в то время как максимальные значения концентраций большинства элементов в несколько раз превыщали средние значения. Это замечание, а также приведенные в табл. 2.5 пределы обнаружения послужили основанием для вывода о том, что наблюдаемый разброс результатов определений в большей степени обусловлен естественными (природными) вариациями концентраций в анализируемых пробах, а не методическими ошибками [54, 56].

Таблица 3.1

Содержание микроэлементов в оз. Байкал по результатам ИНАА, полученным в разных лабораториях, мкг/л [50, 53, 56—58, 60]

Элемент	Южный Байкал						Средний Байкал				Северный Байкал			
	НА ₁ (20)		НА ₂ (65)		НА ₃ (17)		НА ₁ (6)		НА ₂ (25)		НА ₁ (20)		НА ₂ (30)	
	\bar{C}	S	\bar{C}	S	\bar{C}	\bar{C}	\bar{C}	S	\bar{C}	S	\bar{C}	S	\bar{C}	S
Al	—	—	—	—	28	17	—	—	—	—	—	—	—	—
Sc($\cdot 10^{-3}$)	3,8	1,7	5,0	4,1	16	18	5,1	0,8	4,1	2,5	5,4	2,6	4,2	2,5
V	—	—	—	—	0,35	0,19	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	0,58	0,2	3,0	2,1	0,53	0,33	0,66	0,23	3,6	3,0	0,53	0,24	2,5	0,9
Fe	32	27	98	70	44	27	41	39	105	65	38	41	86	49
Co($\cdot 10^{-3}$)	35	20	78	77	64	57	40	40	40	23	32	13	37	33
Zn	8,9	8,0	9,0	3,2	6,0	4,0	7,1	6,9	6,7	3,0	4,5	3,6	5,2	4,5
As	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,3	0,2	—	—
Se	0,06	—	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Br	12	5,0	32	19	—	—	17	3,3	38	6,0	26	14	31	14
Rb	0,36	0,13	0,36	0,17	—	—	0,5	0,24	0,31	0,1	0,48	—	0,4	0,24
Sr	410	110	—	—	53	31	430	80	—	—	400	50	—	—
Mo	0,57	0,21	—	—	—	—	0,64	0,6	—	—	0,65	0,12	—	—
Ag	—	—	0,1	0,1	—	—	—	—	0,13	0,14	—	—	0,17	0,15
Sb	0,36	0,26	0,32	0,29	—	—	0,17	—	0,21	0,11	0,19	0,06	0,13	0,10
Cs($\cdot 10^{-3}$)	3,4	—	7,0	3,5	11	9	(1)	—	7,4	2,6	1,2	—	4,6	0,8
Ba	11	12	—	—	13	5	7,5	—	—	—	7,8	—	—	—
La	0,055	—	—	—	0,07	0,06	—	—	—	—	—	—	—	—
Ce	0,2	0,12	0,039	0,03	0,14	0,09	0,18	—	0,032	0,04	0,24	0,08	0,015	0,02
Eu($\cdot 10^{-3}$)	2,3	1,6	4,3	3,5	6,0	5,0	—	—	2,9	2,6	2,6	1,7	2,6	2,1
Au($\cdot 10^{-3}$)	3,0	3,2	—	—	—	—	4,7	3,8	—	—	2,5	2,7	—	—
Th($\cdot 10^{-3}$)	(4)	—	—	—	22	19	5,0	—	—	—	—	—	—	—
U	0,82	0,39	—	—	0,37	0,09	0,7	0,56	—	—	0,47	0,34	—	—

Примечание: \bar{C} — среднее, S — среднеквадратичное отклонение выборки. В скобках — число проб.

По степени сходимости результатов анализов разных лабораторий (серий) следует выделить случаи “благополучные” (хорошее согласие данных) и неудовлетворительные (явное отсутствие сходимости). С учетом большой изменчивости концентраций и небольшого объема выборок к первой категории можно отнести Sc, Co, Zn, Rb, Sb, Ba, Eu. Надежность определения V, Mo, Ba подтверждается хорошей сходимостью данных, полученных НА₁- и НА₃-методиками, с результатами АЭ-анализа нескольких десятков водных проб из каждой котловины, опубликованными в статье [59] (см. табл. 2.9 и табл. 3.4). Результаты АЭ-анализа подтверждают также правильность определения содержаний Cr и Fe с помощью НА₁- и НА₃-метода, с которыми сильно расходятся результаты анализа этих элементов НА₂-методом. В остальных случаях при расхождении результатов разных серий НА-анализа предпочтение отдавалось результатам метода НА₂ перед НА₁ (Se, Br) либо НА₃ перед НА₁ и НА₂ (Sr, Cs, Ce, Th, U). Основными причинами расхождений были, вероятнее всего, недостатки абсолютного варианта НА₁-метода (без применения стандартов сравнения), а также погрешности внутрилабораторных стандартов и автоматической обработки гамма-спектров при недостаточном разрешении спектрометра (НА₂-метод, см. раздел 2.4).

В начальной стадии исследований (1973—1974 гг.) в нескольких пробах воды Юж. Байкала НА₁-методом было проведено раздельное определение ряда микроэлементов во взвешенном материале (ВМ) и в растворенных формах (РФ). Отделение ВМ выполнялось с помощью мембранных фильтров с диаметром пор 0,3—0,4 мкм. В табл. 3.2 приведены результаты этих определений в виде отношений концентраций во ВМ и РФ для тех элементов, для которых удалось получить достоверные данные об их содержании во ВМ [50].

Для Fe и Zn доля ВМ в общей концентрации может составлять около 30—40 %, в то время как доля РФ всех остальных элементов, определенных НА-методом (см. табл. 3.1), была более 90 % от полной концентрации в водах Юж. Байкала.

Особое место в программе НА₁-анализа занимала ртуть, как один из приоритетных загрязнителей окружающей среды [78, 79].

Относительно грубая чувствительность НА₁-методики (0,02 мкг/л по критерию 2S холостого опыта) в сочетании с трудоемкой процедурой многоступенчатого концентрирования (см. рис. 2.1) послужили основанием для критической оценки правильности результатов, представленных в работах [78, 79]. Основной источник аналитических ошибок — вероятное загрязнение проб и препаратов при использовании обычной полиэтиленовой и стеклянной посуды, недостаточно чистые химические реактивы и загрязненный воздух лабораторных помещений. Сомнение в правильности результата НА₁-методики вызывает также расхождение со средними концентрациями, полученными Е. В. Хицкой методом АА-анализа в тот же период отбора: 0,04, 0,04 и 0,06 мкг/л соответственно для Южной, Средней и Северной котловин [57].

Таблица 3.2

Отношение концентраций микроэлементов во взвешенном материале и в растворенных формах (Юж. Байкал, 1973—1974 гг.) [50]

Элемент	Sc	Cr	Fe	Zn	Br	Sb	Ba	Ce
ВМ/РФ	0,01—0,06	0,02—1	0,04—0,4	~ 0,6	0,3—0,4	~ 0,04	0,005	0,2

Таблица 3.3

Содержание ртути в незагрязненных пресных водах суши и в океане в 1970—1990 гг.

Объект	Среднее ($X_{\min} - X_{\max}$), мкг/л	Литературный источник
Незагрязненные реки и озера	0,03(0,01—0,1)	[12]
р. Коннектикут (США)	0,045	[80]
Озерные воды (США)	(0,054—1,0)	[80]
Реки и озера (Япония)	(0,001—0,05)	[81]
Реки (Австралия)	(0,01—0,31)	[81]
Японское море	0,005(0,004—0,005)	[81]
Гренландское море	0,125(0,016—0,364)	[81]
Северо-Западная Атлантика (поверхностные воды)	0,007(0,002—0,011)	[12]
Северо-Восточная часть Тихого океана (0—5000 м)	0,024(0,012—0,037)	[12]
Срединно-Атлантический хребет (придонные воды)	1,09(0,87—1,42)	[81]
Воды притоков Юж. и Сред. Байкала	0,16(0,02—0,9)	[82]
Байкал	0,27(0,04—0,4)	[79]
	0,04—0,06	[57]
Озера лесной зоны Швеции	0,002—0,008	[83]

Сравнение с данными, опубликованными другими исследователями, и с последними обзорами по содержанию ртути в незагрязненных пресных водах и в океане (табл. 3.3) лишь усиливают эти сомнения.

В работе А. В. Сапрыкина [156] приведена сводка данных, показывающая резкое снижение средних концентраций Hg в морской воде за последние 20—30 лет; средние рассчитывались по результатам исследований в период с конца 1960-х до конца 1980-х годов. Прогресс в разработке чувствительных аналитических методик привел к снижению оценок базовых уровней Hg в Мировом океане в десятки раз — с 80 нг/л до единиц нг/л. С помощью высокочувствительной аналитической процедуры А. В. Сапрыкин в 1992 г. определил ртуть в пробах воды, отобранных в районе Селенгинского мелководья и в основных протоках дельты Селенги [156]. Во всех пробах концентрация растворенных форм Hg оказалась ниже 10 нг/л (предел обнаружения методики), а на взвешенных частицах — 2—8 нг/л. Сравнивая эти данные с результатами наших определений Hg в воде озера, автор приходит к выводу, что полученные нами концентрации Hg систематически завышались за счет загрязнения проб воды на стадии пробоотбора, консервации, хранения и анализа.

Таким образом, вопрос о надежном определении базовых уровней Hg в Байкале остается открытым. Он может быть решен путем применения современных высокочувствительных методик, основанных на сложной процедуре отбора и подготовки проб к анализу, исключающей загрязнение препарата на всех стадиях анализа проб. Примеры применения таких методик описаны в работах [84, 156].

Для удобства проведения балансовых расчетов в качестве условного базового уровня Hg в воде Байкала мы принимаем значение 1/2 от предела обнаружения, указанного в работе [156], т. е. 5 нг/л (см. табл. 3.7).

С 1978 г. в основную рабочую схему анализов (см. рис. 2.1) был включен метод АЭ - анализа (см. раздел 2.3.1). Этим методом было определено содержание микроэлементов более чем в 200 пробах байкальской воды, отобранных на той же сети пробоотбора (см. рис. 3.1). Результаты сгруппированы по пространственным параметрам, поскольку ни в одной из точек отбора проб не было достаточно плотного ряда наблюдений, позволяющих выявить сезонные закономерности изменения кон-

Таблица 3.4

Средние концентрации металлов в котловинах оз. Байкал, мкг/л [59]

Место отбора проб	Статистические параметры	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	Ba	Pb
Северный Байкал	\bar{C}	54	0,46	0,55	1,2	27	0,32	1,20	0,89	6,9	0,39
	S	49	0,24	0,56	0,8	25	0,36	0,84	0,63	3,3	0,36
	n	49	54	48	22	48	39	36	30	19	56
Средний Байкал	\bar{C}	92	0,41	0,58	1,2	34	0,42	0,98	0,63	5,7	0,38
	S	60	0,29	0,71	0,57	26	0,34	0,85	0,58	6,8	0,22
	n	24	24	25	8	26	16	24	13	9	25
Южный Байкал	\bar{C}	66	0,43	0,46	1,5	28	0,38	0,85	0,71	7,4	0,42
	S	60	0,23	0,51	0,98	24	0,22	0,57	0,55	1,4	0,39
	n	45	56	46	23	61	40	46	33	23	60

Примечание: \bar{C} — среднее значение; S — среднеквадратичное отклонение выборки; n — число проб.

Таблица 3.5

Распределение элементов по слоям водной массы оз. Байкал, мкг/л [59]

Место отбора проб	Статистические параметры	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	Ba	Pb
Поверхность, 0,5 м	\bar{C}	63	0,42	0,43	1,45	25	0,31	0,87	0,83	7,1	0,31
	S	54	0,30	0,52	0,95	18	0,09	0,57	0,52	2,4	0,29
	n	53	57	56	16	60	38	49	24	26	61
Трофогенный слой, 0,5—100 м	\bar{C}	64	0,42	0,49	1,4	27	0,36	1,1	0,76	6,9	0,37
	S	54	0,28	0,61	0,91	21	0,26	0,8	0,56	3,4	0,34
	n	92	101	92	37	104	72	84	55	35	109
Глубинные слои, 100 м	\bar{C}	72	0,55	0,56	1,2	34	0,38	0,84	0,80	6,9	0,46
	S	69	0,40	0,76	0,79	36	0,23	0,56	0,72	4,7	0,45
	n	27	33	27	16	32	24	22	21	16	33
Вся водная масса озера	\bar{C}	66	0,44	0,51	1,3	29	0,36	1,0	0,77	6,9	0,40
	S	57	0,28	1,0	0,87	27	0,31	0,75	0,6	3,8	0,37
	n	119	134	119	53	136	96	106	76	51	142

Примечание. См. табл. 3.4.

центраций элементов. Результаты статистической обработки данных АЭ-анализа по трем котловинам озера представлены в табл. 3.4 [59]. В каждую выборку вошли результаты АЭ-анализа нефилтрованных проб, отобранных в соответствующей части озера с июля 1978 г. по октябрь 1981 г. независимо от сезона года и горизонта отбора. В табл. 3.5 приведены эти же данные, сгруппированные по горизонтам отбора (слоям водной массы) независимо от времени и места отбора [59].

Сравнивая содержание табл. 3.1, 3.4 и 3.5 следует прежде всего отметить хорошее совпадение результатов, полученных НА₁-, НА₃- и АЭ-методами для V, Cr, Fe, Mo и Ba. Содержание Co во всех пробах было ниже предела обнаружения АЭ-метода (0,05 мкг/л), что также согласуется с результатами НА-анализа.

3.2. Статистические характеристики и базовые уровни микроэлементов в водной массе озера

3.2.1. Статистические распределения результатов анализа

Накопленные к 1986 г. данные АЭ- и НА-анализа были статистически обработаны для определения основных параметров частотного распределения концентраций, а именно: медианного значения \bar{X}_{50} , квантилей 90- и 95-процентной обеспеченности, т. е. значений концентраций X_{90} , X_{95} , ниже которых лежат, соответственно, 90 и 95 % всех данных в ранжированной (порядковой) статистике. Для обработки использовались выборки данных, удовлетворяющих двум основным требованиям: 1) постоянство аналитической процедуры либо близость результатов, полученных в разных вариантах одного метода анализа; 2) более высокий (по сравнению с альтернативной выборкой) объем выборки. Обоим требованиям удовлетворяли данные АЭ-анализа на Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Mo, Ba, Pb и совокупные данные НА-анализа на Sc, Co, Zn, Br, Rb, Sb, Cs, Eu (см. табл. 3.1).

Результаты статистической обработки однородных выборок данных для трех котловин озера представлены в табл. 3.6. При расчетах в общую порядковую статистику включались результаты ниже предела обнаружения, которые ранее не принимались в расчет средних концентраций и дисперсий. Всем результатам ниже ПО присваивалось значение 0,5-ПО, как это уже делалось ранее при расчете статистических параметров распределения данных АЭ-анализа (см. табл. 3.4, 3.5) [59]. Во всех случаях число таких результатов было меньше 25 % от общего числа определений в выборке. Как показано в статье [85], этот прием дает хорошее приближение к параметрам истинного распределения. Этим объясняется некоторое снижение средних значений для данных НА-метода, представленных в табл. 3.6, по сравнению с данными предварительной обработки (см. табл. 3.1).

С учетом большой дисперсии распределений ($S/\bar{C} > 1$) для каждой котловины следует признать, что данные в табл. 3.6 в целом достаточно убедительно свидетельствуют об относительной однородности содержания микроэлементов в озере. Этот вывод вполне согласуется с общепринятым к началу 1990-х годов представлением об однородности гидрохимического состава глубоководных частей водной массы озера по минеральному (ионному) составу [22, 86, 87].

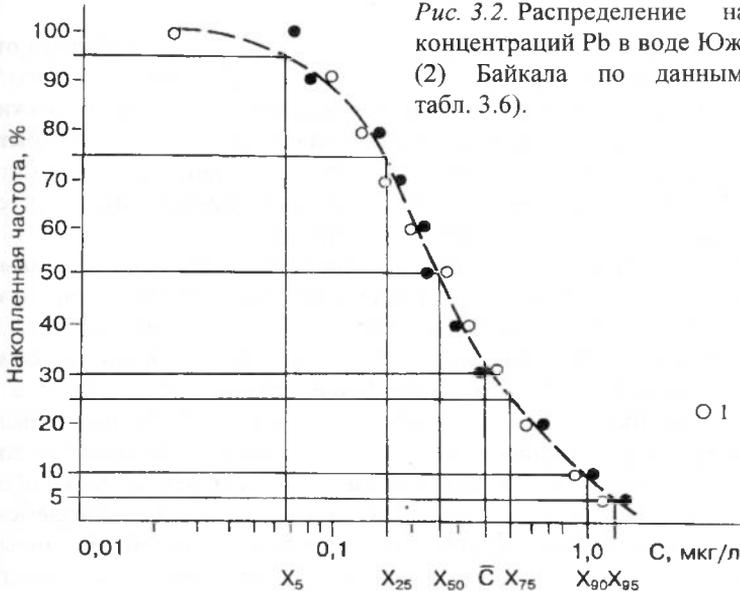
Таблица 3.6

Статистические характеристики распределения результатов анализа микроэлементов
в водах глубоководных зон в котловинах оз. Байкал, мкг/л

Котловина	n	X ₅₀	X ₉₀	X ₉₅	\bar{C}	S
1	2	3	4	5	6	7
Алюминий (АЭ)						
Северная	53	21	120	150	48	49
Средняя	24	99	215	—	95	60
Южная	59	16	150	—	51	59
Скандий (HA ₂)·10 ⁻³						
Северная	36	3,7	6,2	8,8	3,8	2,2
Средняя	30	2,8	7,4	9,8	3,7	2,4
Южная	67	3,1	8,5	11	4,2	3,2
Ванадий (АЭ)						
Северная	61	0,46	0,93	1,3	0,53	0,35
Средняя	25	0,35	1,50	—	0,49	0,47
Южная	88	0,37	0,67	0,78	0,38	0,19
Хром (АЭ)						
Северная	54	0,28	1,7	1,9	0,55	0,56
Средняя	25	0,25	2,3	—	0,61	0,68
Южная	72	0,18	1,2	1,6	0,37	0,50
Марганец (АЭ)						
Северная	29	1,3	3,7	—	2,0	2,4
Средняя	8	0,81	—	—	1,2	8,8
Южная	42	0,75	3,3	—	1,2	1,0
Железо (АЭ)						
Северная	62	17	80	150	32	40
Средняя	26	25	100	—	35	35
Южная	78	15	61	79	22	20
Кобальт (HA ₂)						
Северная	32	0,025	0,16	0,25	0,050	0,081
Средняя	20	0,027	0,080	0,087	0,038	0,027
Южная	76	0,027	0,15	0,20	0,057	0,077
Никель (АЭ)						
Северная	54	0,26	1,5	3	0,55	0,73
Средняя	16	0,35	—	—	0,53	0,51
Южная	68	0,35	0,62	0,72	0,38	0,19
Медь (АЭ)						
Северная	38	0,76	2,5	—	1,1	0,8
Средняя	23	0,72	1,9	—	1,0	0,9
Южная	46	0,70	2,4	—	1,1	1,1
Цинк (HA ₂)						
Северная	34	2,5	14	25	6,2	11
Средняя	23	4,1	7,8	13	6,1	8,2
Южная	68	4,7	18	33	7,4	11
Бром (HA ₂)						
Северная	20	13	42	44	19	13
Средняя	16	18	48	49	24	15
Южная	40	11	55	86	22	25
Рубидий (HA ₂)						
Северная	16	0,33	0,59	0,70	0,39	0,21
Средняя	15	0,33	0,46	0,48	0,32	0,10
Южная	45	0,33	0,50	0,56	0,34	0,17

1	2	3	4	5	6	7
Молибден (АЭ)						
Северная	29	0,7	2	—	0,89	0,64
Средняя	12	0,44	—	—	0,64	0,60
Южная	42	0,71	1,7	—	0,81	0,56
Серебро (НА ₂)						
Северная	12	0,10	0,38	0,43	0,15	0,14
Средняя	8	0,048	0,29	0,29	0,095	0,095
Южная	17	0,064	0,24	0,34	0,081	0,090
Сурьма (НА _{1,2})						
Северная	40	0,15	0,44	0,60	0,16	0,10
Средняя	26	0,16	0,39	0,70	0,16	0,11
Южная	88	0,19	0,70	0,81	0,19	0,10
Цезий (НА ₂) · 10 ⁻³						
Северная	9	5,4	72	72	16,5	23,2
Средняя	6	9,0	44	44	16,4	15,4
Южная	20	7,5	12,5	13,5	7,6	3,4
Барий (АЭ)						
Северная	34	5,5	9,8	—	5,9	2,6
Средняя	9	4,8	—	—	5,7	2,6
Южная	54	6,1	9,7	—	6,4	2,4
Европий (НА ₂) · 10 ⁻³						
Северная	10	2,8	5,5	6,2	3,2	1,5
Средняя	7	2,2	7,8	7,8	3,2	2,4
Южная	22	2,9	8,7	9,2	4,2	3,3
Свинец (АЭ)						
Северная	60	0,26	1,1	1,5	0,41	0,41
Средняя	26	0,27	1,7	—	0,55	0,69
Южная	86	0,23	0,87	1,2	0,38	0,40

Примечание. См. табл. 3.4.



Накопленные частоты концентраций Pb в воде Южного и Северного Байкала (рис. 3.2) иллюстрируют степень представительности среднего \bar{C} и квантилей X для характеристики содержания того или иного элемента в воде озера. Действительно, достаточно широкая форма распределения концентраций микроэлементов наилучшим образом будет характеризоваться не одним значением \bar{C} , а набором параметров, отражающих форму распределения: среднее квадратичное отклонение S, квантили X_5 , X_{25} , X_{50} , X_{75} , X_{90} , X_{95} (см. рис. 3.2). При этом попытки определить истинную форму природного распределения при относительно высоких уровнях случайных аналитических ошибок заранее обречены на неудачу хотя бы потому, что дисперсия результатов анализа, обусловленная аналитическими ошибками, увеличивается при уменьшении концентрации определяемого элемента. Эта закономерность была отмечена при элементном анализе горных пород [88]. На рис. 3.3 показана корреляция между коэффициентом вариации S/\bar{C} статистических распределений результатов определения макро- и микрокомпонент элементного состава горной породы и средними значениями \bar{C} этих компонент [88].

Практически та же зависимость имеет место и для коэффициента вариации результатов определения концентраций макро- и микрокомпонент минерального состава вод оз. Байкал (рис. 3.4). Данные, по которым строились показанные на рис. 3.4 зависимости, были взяты из табл. 3.6 (микроэлементы) и из работ [87, 89] (макрокомпоненты ионного состава); для микроэлементов указаны диапазоны изменения коэффициента вариации для каждого элемента (вертикальные отрезки), рассчитанные по данным, приведенным в табл. 3.6.

Зависимости, показанные на рис. 3.3 и 3.4, имеют две важные особенности:

— во-первых, вся совокупность данных, по которым строятся корреляции в обоих случаях, довольно отчетливо разделяется на две группы — макро- и микрокомпоненты;

— во-вторых, если для макрокомпонент наблюдается быстрый рост дисперсии с уменьшением концентрации, то в группе микроэлементов эта зависимость выражена намного слабее.

Эти особенности становятся понятными, если предположить, что в области относительно высоких концентраций (выше 10^3 мкг/г для горной породы и 10^2 мкг/л для воды) основной вклад в дисперсию результатов вносят случайные аналитические ошибки. Но в этом случае форма распределения результатов анализов должна быть близка к нормальному распределению. Это и имеет место в действительности, на что указывают авторы работ [87, 90], изучавшие статистические распределения гидрогеохимических данных в водах Байкала и в природных водах Урала.

С другой стороны, в области низких концентраций вещества (ниже указанных пределов) при довольно значительных, но ограниченных относительных ошибках анализа (воспроизводимость в большинстве методик до 20—30 %, см. раздел 2.3) увеличение коэффициента вариации распределений в среднем до 0,7—0,8 имеет естественное объяснение в виде изменчивости самих концентраций микроэлементов в анализируемых пробах. Это весьма неудобное для аналитиков свойство ранее было отмечено при исследованиях содержания микроэлементов в морских водах, а для вод Байкала — В. А. Ветровым и др. [50, 78]. При низком уровне аналитических ошибок мы, вероятнее всего, имели бы дело с распределением концентраций микроэлементов, близким к логнормальному [89]. Однако дисперсия полученных нами данных отражает, по-видимому, как аналитические ошибки, так и природную изменчивость

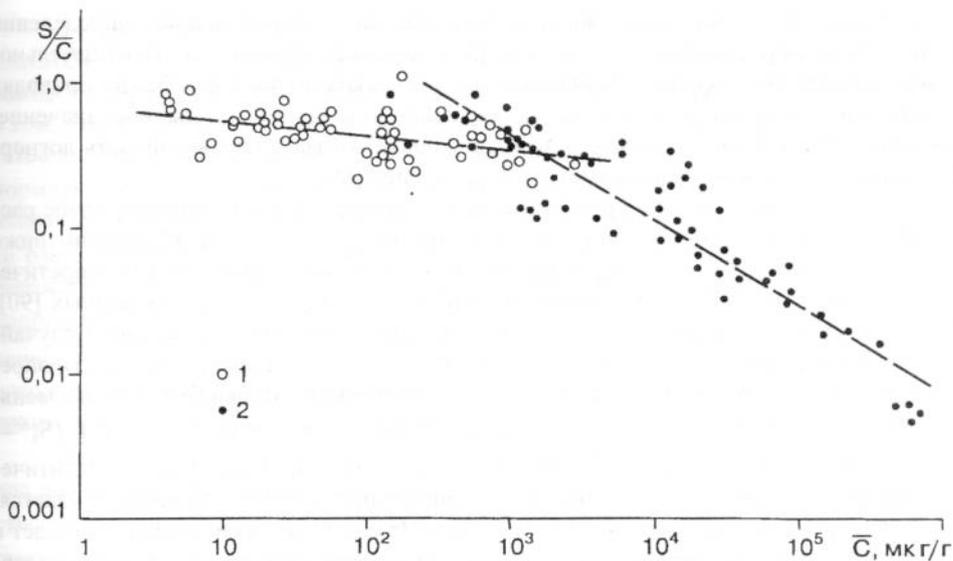


Рис. 3.3. Зависимость коэффициента вариации S/\bar{C} от средней концентрации \bar{C} компонент химического состава геологической пробы [88]:
 1 — микроэлементы; 2 — главные компоненты.

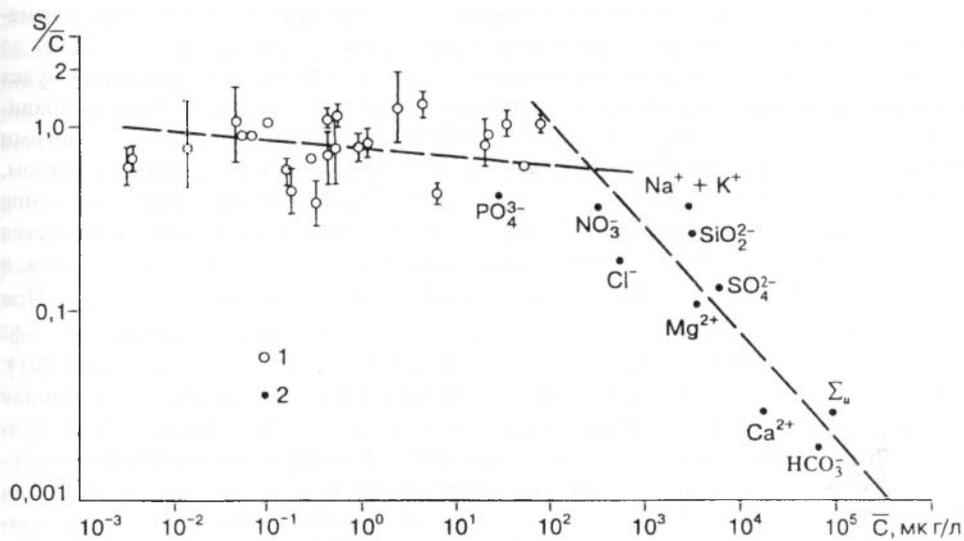


Рис. 3.4. Зависимость коэффициента вариации S/\bar{C} от средней концентрации \bar{C} химических веществ в водах оз. Байкал:
 1 — микроэлементы; 2 — основные компоненты ионного состава.

концентраций. Попытки использовать неоднородные выборки данных определения микроэлементов (разные методы анализа, разные лаборатории и т. п.) без тщательного анализа систематических и случайных аналитических ошибок неизбежно приводят к большому разбросу статистических параметров (среднее, медианное значение, квантили и т. п.) и, как следствие, к невозможности доказать справедливость логнормальной модели для описания самого распределения [89].

Тем не менее в качестве рабочей гипотезы можно принять, что природное распределение микропримесей (т. е. химических веществ с концентрациями ниже 100 мкг/л) будет близко к логнормальному. К этому выводу приводят как теоретическое рассмотрение [91], так и статистический анализ гидрохимических данных [90]. При этом следует отметить, что истинный вид распределения, отражающий случайные вариации содержания микропримеси в анализируемых пробах, может быть определен лишь в том случае, когда случайные аналитические ошибки будут много меньше вариаций количества вещества в самих пробах, т. е. когда $S_a / \bar{C} \ll 1$ (S_a — стандартная ошибка анализа). К сожалению, особенности современных аналитических методов таковы, что увеличение чувствительности методики сопровождается, как правило, уменьшением анализируемого объема воды, что, в свою очередь, ведет к ухудшению воспроизводимости анализа аликвот за счет увеличения вариаций содержания микропримесей в пробе. Проще говоря, чем больший объем воды используется для подготовки анализируемого препарата (сухого минерального остатка, ионообменной смолы, осадка при экстракции и т. п.), тем меньше будет коэффициент вариации результатов анализа. Отсюда следует, в частности, что параметры статистического распределения результатов анализа микропримесей в принципе должны зависеть от объема анализируемой пробы. Из общих соображений понятно, что при увеличении объема пробы (т. е. при увеличении количества определяемого вещества в измеряемом препарате) дисперсия результатов анализа будет уменьшаться (в пределе) до дисперсии собственно аналитических ошибок S_a , а сама форма распределения будет приближаться к нормальному закону, отражающему распределение случайных аналитических ошибок. Эта закономерность в действительности наблюдалась многими исследователями и была сформулирована А. И. Гавришиным [90]. Таким образом, корреляции, показанные на рис. 3.3 и 3.4, в самом общем виде отражают увеличение общей дисперсии результатов при уменьшении количества анализируемого вещества в пробе. При этом коэффициент вариации в области макрокомпонент определяется, в основном, собственно аналитическими ошибками методики: $S / \bar{C} \approx S_a / \bar{C}$. При низких концентрациях примеси значительный вклад в дисперсию будет вносить эффект “дробления”, возникающий при анализе микропримесей в малых аликвотах [91]. Прямая оценка влияния этого феномена на общую дисперсию аналитических данных выполнена по результатам специального методического исследования А. И. Кузнецовой и Н. Л. Чумаковой [92]. Они установили, что воспроизводимость применяемой авторами методики атомно-эмиссионного анализа не превышает 0,10—0,15 для концентраций 12 металлов в горных породах разного состава в случае, если эти концентрации выше предела обнаружения. В то же время общая величина относительного стандартного отклонения для всей совокупности результатов анализа образца горной породы может достигать 0,6—1,4, что однозначно обусловлено неоднородностью распределения микроконцентраций металлов в анализируемом образце. Простым приемом снижения дисперсии результатов анализа является увеличение массы аналитической навески.

Таким образом, из рассмотрения особенностей статистического распределения данных по концентрациям микроэлементов в глубоководных зонах Байкала следует важный вывод, относящийся к мониторингу содержания микропримесей. Он состоит в том, что при концентрациях микропримесей менее 100 мкг/л распределение результатов анализа имеет большую положительную асимметрию и по форме близко к логнормальному распределению; при этом коэффициент вариации распределения S/\bar{C} близок к единице. Для объективной оценки содержания микропримеси в водной массе озера в число контролируемых параметров, помимо \bar{C} и S , необходимо ввести параметры, в самом общем виде характеризующие статистическое распределение концентраций, как то: медианное значение \bar{X}_{50} , квантили различной степени обеспеченности ($X_5, X_{25}, X_{75}, X_{90}, X_{95}$, см. рис. 3.2) [76]. При этом степень близости вида распределения к логнормальному либо к какому-то другому закону не имеет особого практического значения.

Действительно, простое среднее арифметическое (\bar{C}) и стандартное отклонение выборки (S) результатов анализа явно не лучшим образом характеризуют статистическое распределение микропримеси. Средняя концентрация \bar{C} сильно сдвинута в сторону высоких значений: только 25—30 % результатов превышают \bar{C} (см. рис. 3.2). На практике это означает иногда, что добавление или изъятие всего лишь одного высокого значения концентрации может сильно повлиять на значение \bar{C} . В такой ситуации для объективной оценки содержания микропримеси в водной массе озера предпочтительнее было бы дополнить \bar{C} либо вышеуказанным набором квантилей, либо интервалом концентраций с заданной обеспеченностью, например 50 % ($X_{25} — X_{75}$, так называемый “интерквартиль-диапазон”) [85]. “Интерквартиль-диапазон” (IQR, interquartile range) в случае положительно асимметричного распределения обычно гораздо уже стандартного отклонения (см. рис. 3.2); в случае нормального распределения $IQR = 1,35 S$. К тому же IQR устойчив по отношению к изменению объема выборки либо к добавлению/изъятию экстремальных значений концентраций [85].

К сожалению, не существует строго обоснованных критериев для суждения о статистической значимости различий между параметрами двух статистических выборок, близких по форме к логнормальному распределению. Использование авторами работы [91] критериев Стьюдента и Фишера для проверки статистической гипотезы о равенстве средних значений логнормальных распределений не имеет достаточных теоретических доказательств. В такой ситуации мы вынуждены пользоваться эмпирическим критерием, а именно: различие средних значений \bar{C}_1 и \bar{C}_2 двух выборок данных о концентрациях микроэлементов (с типичным широким распределением, $S/\bar{C} \sim 1$) считается статистически незначимым, если $|\bar{C}_1 - \bar{C}_2| \leq S_a$, где S_a — стандартная ошибка (воспроизводимость) аналитического окончания, т. е. метода анализа. Именно на этом критерии основывается вывод об однородности распределения микроэлементов в водной массе озера, полученный при анализе данных табл. 3.4—3.6.

3.2.2. Базовые уровни

Базовый уровень (base-line level) — термин, заимствованный нами из работ по изучению элементного состава вод мирового океана. В обзорных работах 1970-х годов он обозначал генеральное среднее содержание элемента в морской воде, кото-

рое рассчитывалось по достаточно большим выборкам разнородных данных, полученных независимыми коллективами исследователей в океанах и морях. В более общем смысле базовый уровень элемента должен соответствовать его кларку в океанской воде.

Тот же смысл мы придаем термину “базовый уровень” в отношении как вод озера Байкал в целом, так и отдельных частей водной массы. Физический смысл базового уровня — это концентрация элемента, полученная путем усреднения имеющихся данных по объему водной массы. Таким образом, произведение базового уровня на водный объем дает величину общего содержания (запаса) элемента в соответствующей водной массе. В этом смысле базовый уровень, строго говоря, отличается от средней концентрации, которая в общем случае рассчитывается как среднее арифметическое некоторой произвольной выборки данных.

Другая функция термина “базовый уровень” состоит в использовании его для обозначения естественного, природного уровня химического вещества в незагрязненных водах. Эти так называемые доиндустриальные уровни химических веществ служат точкой отсчета (“базой”) при мониторинге антропогенных изменений гидрохимического фона.

Значения средних концентраций \bar{C} для элементов в водной массе Байкала, рекомендуемые нами в качестве базовых уровней в указанном выше смысле, приведены в табл. 3.7 в колонке “наши данные”. Для каждого элемента обозначен метод анализа, с помощью которого получены наиболее достоверные данные (см. разделы 2.4 и 3.1). Для элементов, перечисленных в табл. 3.1 и 3.6, значения базовых уровней получены путем усреднения средних концентраций по котловинам с весовыми коэффициентами, учитывающими объем воды в каждой котловине. В число элементов, для которых оценивали базовые уровни, были включены также As (по данным Е. В. Хицкой [57]), Ag (по данным А. И. Кузнецовой, АЭ-анализ), Cd (по данным В. А. Виженского [127]) и Hg (наша оценка на основе данных А. В. Сапрыкина [156], см. выше). Стандартные отклонения и другие характеристики статистического распределения данных по отдельным котловинам указаны в табл. 3.1 и 3.6.

Также в табл. 3.7 приведены данные элементного состава байкальских вод, полученные другими исследователями и известные авторам к 1994 г. Здесь же для сравнения представлены обобщенные данные о фоновых уровнях элементов в пресных поверхностных водах, содержащиеся в обзорах [12, 49, 80, 93, 94].

Первые данные о содержании микроэлементов в Байкале, полученные К. К. Вотинцевым в 1940—1950-х годах [22], соответствуют нашим по Al, Mn и Fe, по другим элементам (Cr, Co, Ni, Cu) концентрации на порядок и более превышают полученные нами, что можно объяснить недостаточной чувствительностью применявшегося К. К. Вотинцевым колориметрического метода.

Полуколичественные оценки, опубликованные А. А. Матвеевым и А. М. Аникановым [77], хорошо совпадают с нашими данными во всех случаях, кроме Mn и Fe, содержание которых в Байкале, по приведенным в названной статье данным, в 6—7 раз ниже полученных нами значений. О правильности этих результатов трудно судить, поскольку в работе [77] нет описания аналитической процедуры и не указаны параметры выборки.

В диссертации Н. И. Беловой [103] также приведены оценки средних концентраций Sc, Fe, Co, Zn, Se, Mo, Sb, Cd, Hg, Pb и U по трем котловинам Байкала. За исключением Cd и Pb, данные по которым были получены АА-методом, средние концентрации остальных металлов определены по результатам NH_4 -метода, полученным совместно с В. А. Ветровым и А. Л. Пословиным в 1974—1979 гг. [16, 50, 53, 56,

78, 79]; они практически совпадают с нашими оценками, выполненными с использованием тех же выборок данных (см. табл. 3.1, данные HA_1). Приведенные в работе [103] средние концентрации Pb в различных частях водной массы Байкала лежат в пределах 0,9—1,1 мкг/л, что удовлетворительно согласуется с нашими результатами (0,4—0,7 мкг/л, см. табл. 3.6).

Авторы статьи [95] приводят данные о содержании нескольких металлов в водах Байкала, полученные ими по результатам анализа нескольких фильтрованных проб методами ICP-MS и GAAS с использованием различных приемов концентрирования. Результаты удовлетворительно согласуются с полученными нами базовыми уровнями для Rb, Sr, Ba и U (см. табл. 3.7). По другим элементам (Al, Ni, Cu, Zn, Ag) приведенные в [95] средние концентрации намного ниже наших оценок базовых уровней. Возможной причиной занижения результатов для этих элементов, как отмечают авторы статьи, может быть адсорбция на стенках полиэтиленовой посуды за время (около двух месяцев) между отбором и преданалитической обработкой в лабораторных условиях (фильтрование и подкисление). Можно также предположить, что полученные нами более высокие концентрации Al соответствуют полному содержанию (раствор + взвесь) в нефилтрованных пробах. С другой стороны, контрольные определения Zn в нескольких пробах байкальской воды, выполненные АА-методом с атомизацией в кювете (см. табл. 2.10), показали, что концентрация Zn была в пределах 2—5 мкг/л, что соответствует нашим результатам, но на порядок выше той, что приводится в статье [95].

Для сопоставления концентраций элементов в водах Байкала с концентрациями в незагрязненных водах озер и рек мира мы использовали обзоры [12, 49, 80], а также обобщенные данные о содержании металлов в водах 170 маломинерализованных озер Калифорнии [93] и в озерах Норвегии [94] (см. табл. 3.7). В работе [94] использовался НА-анализ без предварительного концентрирования с хорошими метрологическими характеристиками.

Сравнение наших оценок базовых уровней микроэлементов с концентрациями в незагрязненных реках и озерах планеты свидетельствует об относительно низком содержании металлов в водах Байкала: практически во всех случаях средние концентрации для Байкала располагаются в нижней части диапазона концентраций этих металлов по опубликованным данным.

Содержательные выводы можно получить также из сравнения наших оценок базовых уровней микроэлементов в Байкале с кларками элементов в морских и речных водах [96, 102] (см. табл. 3.7). Следует заметить, что за немногими понятными исключениями (Br, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs, Au, U) кларки элементов в морских водах ниже кларков в речных. Базовые уровни для байкальских вод большинства из приведенных в табл. 3.7 элементов лежат в диапазоне значений кларков морских и речных вод. За пределы этого диапазона в сторону превышения кларков речных вод выходят базовые уровни Al, Zn, Pb и лантаноидов (La, Ce, Eu). Это указывает на возможное завышение результатов анализов, в частности, за счет большого вклада взвешенных частиц в общую концентрацию (см. табл. 3.2, Zn и Ce). С другой стороны, базовые уровни V, As, Se, Rb, Mo, Cs, Ba и Th в водах Байкала лежат ниже кларков морских и речных вод. Можно сделать вывод, что по содержанию микроэлементов воды Байкала занимают промежуточное положение между морскими и речными.

Сравнение средних концентраций элементов в озере с литературными данными по оз. Байкал и

Элемент	Озеро Байкал			
	Наши данные (метод анализа)	К. К. Вотинцев, [22], колориметрич. метод	А. А. Матвеев, А. М. Анников [77], АА-метод	К. Falkner et al. [95], ICP-MS,GAAS
Al	68 (АЭ)	47		0,35—3,8
Sc(10^{-3})	3,9 (НА ₂)			
V	0,46 (АЭ)		0,5	
Cr	0,53 (АЭ)	5,5		
Mn	1,5 (АЭ)	2	0,3	
Fe	30 (АЭ)	35	5	
Co	0,047 (НА ₂)	2,3		
Ni	0,51 (АЭ)	3—5	0,3	0,08—0,18
Cu	1,1 (АЭ)	4,6—6	1	0,15—0,25
Zn	4,3 (НА ₂)			0,45—1,3
As	0,3 (АА ₁)			
Se	0,06 (НА ₁)			
Br	20 (НА ₂)			
Rb	0,34 (НА ₂)			0,607±0,028
Sr	53 (НА ₃)			118±3
Mo	0,78 (АЭ)			
Ag	0,001 ²⁾ (АЭ)			0,0025—0,034
Cd	(0,03) ¹⁾			0,0025—0,035
Sn	(0,04) ²⁾ (АЭ)			
Sb	0,17 (НА _{1,2})			
Cs(10^{-3})	14 (НА _{2,3})			2,7
Ba	5,8 (АЭ)			10,26±0,36
La	0,07 (НА ₃)			
Ce	0,19 (НА _{1,3})			
Eu(10^{-3})	3,4 (НА ₂)			
Au(10^{-3})	3,4 (НА ₁)			
Hg	(0,005) ³⁾			
Pb	0,45 (АЭ)			
Th(10^{-3})	22 (НА ₃)			
U	0,4 (НА ₃)			0,42±0,028

¹⁾ Оценка по данным В. А. Виженского [127].

²⁾ Оценка по неопубликованным данным АЭ-анализа (см. текст).

³⁾ Оценка по данным А. В. Сапрыкина [156] (см. текст).

Таблица 3.7

по незагрязненным пресным водам суши и водам океана, мкг/л

Незагрязненные пресные озера и реки мира					Кларк гидросферы	
В. А. Ветров, Н. И. Белова [80]	Дж. В. Мур, С. Рамма- мурти, [12]	А. М. Никаноров, А. В. Жулидов [49]	G. Bradford et al. [93] (АЭ)	B. Salby, E. Steinnes [94] (НА)	Морские во- ды [96,102]	Речные воды [96, 102]
		10—7900		116	1	50
10—200		1—40		15	0,8	4
		0,16—18,6	0,3—1,7	0,08	2	1
0,2—10	1—2	0,10—500		1,4	0,25	1
		0,40—1700	0,3—21,7	34,7	0,1	10
80—500		3—1560	0,5—30	71	5	40
0,1—6		0,06—20		0,09	0,002	0,1
	1—3	0,8—135	0,3—1,8		0,5	0,5
	0,5—1	0,01—400	0,4—5		0,3	7
5—300	0,5—15	0,002—4840	0,3—100	6,4	0,4	2
0,4—5	0,15—0,45	0,02—40		0,26	2	2
0,1—0,8		0,02—1800			0,1	0,2
2—40		6—22		5,4	6700	20
0,1—2		0,04—2,0		1,1	120	2
20—500		21—480	5,12		7600	50
0,3—2,5		0,2—10,5	0,3—100		10	1
0,1—0,3		0,004—0,3	0,03—6,0	0,43	0,1	0,2
					0,07	0,01
					5×10^{-4}	0,04
0,1—1		0,02—670		0,23	0,003	0,07
1—30		0,7—35		98	300	20
10—100		6—60		12,1	14	20
0,02—1		0,06—0,2		0,33	0,003	0,05
0,3—2		0,08—2,0		0,17	0,003	0,08
3—40		1—30		9	0,15	1
3—30		0,6—6,0		15	4	2
0,03—0,5	0,02—0,1	0,001—9		0,10	0,001	0,07
1—10		0,02—5000	0,3—4		0,002	1
5—100		1—100	0,4—4	18,5	0,1	100
0,2—2,5		0,0013—1,14			3	0,4

3.3. Концепция и задачи экогеохимического мониторинга

3.3.1. Концепция

Термином экологическая геохимия с недавнего времени определяется область науки, объединяющая знания геохимии, биологии, экологии и промышленной технологии для описания содержания и миграции химических элементов в биосфере в условиях возрастающей антропогенной нагрузки [4].

Мониторинг уровней микроэлементов в оз. Байкал может рассматриваться как часть экогеохимического мониторинга в регионе, т. е. должен строиться на общих с ним концептуальных принципах и методологических подходах. Уместно кратко изложить эти принципы, сопроводив их определением основных понятий и терминов, чтобы ограничить анализ в основном рамками практических задач контроля и защиты природной среды от антропогенных загрязнений.

Одно из первых определений понятия мониторинга антропогенного загрязнения окружающей среды в отечественной литературе дано Ю. А. Израэлем в начале 1970-х годов; оно включает три основных взаимосвязанных направления деятельности: наблюдение, оценку и прогноз [5]. При этом управление качеством окружающей природной среды остается за рамками общей концепции мониторинга, хотя признается, что организация мониторинга является совершенно необходимым условием управления.

Недостатком такого определения, на наш взгляд, было неоправданное отделение мониторинга, как информационной системы, от проблем управления, при всех оговорках о необходимости использования данных мониторинга для управленческих решений. Такая “автономность” мониторинга часто приводит к необоснованному расширению объектов и параметров наблюдений во времени и пространстве, в результате чего само целевое назначение мониторинга становится неопределенным и теряет практическую направленность.

Этот недостаток легко устраняется, если принять концептуальное определение мониторинга антропогенных изменений природной среды как систему наблюдений, оценки и прогноза состояния окружающей природной среды с целью научного информационного обеспечения управления качеством среды обитания человека и состоянием биосферы в целом. Это определение не противоречит ранее предложенному Ю. А. Израэлем [5], однако ставит мониторинг в строго подчиненное положение по отношению к практическим задачам контроля и управления во всей сфере взаимоотношений общества и природы. На практике это уточнение дает возможность использовать определенные критерии для установления приоритетов при выборе объектов и планировании пространственно-временной сети наблюдений, т. е. оптимизировать систему в условиях заведомо ограниченных затрат на ее функционирование.

Концептуальная схема мониторинга в принципе пригодна для любого вида антропогенного загрязнения окружающей среды (рис. 3.5). В самом общем виде можно обозначить основные задачи и направления деятельности в рамках функционального блока “управление”:

- разработка стратегии сохранения и улучшения качества среды и концепции управления;
- создание экспертной системы научно-информационной поддержки (обеспечения) управленческих решений;



Рис. 3.5. Концептуальная схема мониторинга антропогенного загрязнения окружающей среды для решения задач управления качеством среды.

— разработка кратко- и среднесрочных программ ограничения загрязнения и реабилитации загрязненных и деградированных территорий.

Очевидно, что методология и практические методы решения этих задач лежат в основе предлагаемой концепции мониторинга и должны быть предметом специального рассмотрения, лежащего вне темы наших исследований.

Деятельность в рамках блока “источники загрязнения” предполагает регулярный сбор информации о выбросах загрязняющих веществ промышленными и иными региональными объектами хозяйственной деятельности в окружающую среду, включая организованные и распределенные источники (например, сельское хозяйство).

Наконец, в рамках собственно мониторинга антропогенного загрязнения рассматриваются указанные три направления деятельности: наблюдение, оценка и прогноз (см. рис. 3.5).

Следует подчеркнуть, что исследования в рамках программы мониторинга имеют прикладной характер, т. е. изначально ограничены утилитарными целями и задачами, которые ставит перед информационной системой проблема управления качеством среды. Это означает, например, что область мониторинга микроэлементов лишь частично может перекрываться чисто научными исследованиями по таким разделам, как общая гидрохимия, геохимия, биогеохимия, литология и т. п. На деле исследования в аспекте мониторинга должны проводиться на иных методологических принципах, чем исследования в указанных традиционных разделах науки. С другой стороны, научное обоснование программы мониторинга может опираться только на уже известные научные знания об объекте мониторинга. Такая тесная системная взаимосвязь часто приводит к смысловой и терминологической путанице, когда результаты традиционно научных исследований выдаются за данные мониторинга, а режимные (систематические) наблюдения в аспекте мониторинга претендуют на научную глубину.

В этом разделе, помимо общих подходов к проблеме мониторинга, мы попытались сформулировать методологические принципы и рекомендации, которые могли

бы служить научной основой для мониторинга содержания металлов и микроэлементов в водах Байкала. Те сведения о содержании и закономерностях распределения химических элементов в природных средах Байкала, которые занимают основной объем настоящей работы, представляют, на наш взгляд, вполне достаточную базу научных знаний для решения этой задачи.

Общая цель мониторинга химических элементов в озере и регионе может быть определена как получение необходимых и достаточных знаний для оценки в реальном времени и в обозримом будущем степени антропогенного влияния на естественные (фоновые, доиндустриальные) уровни элементов (ферсмы) в природных средах геосистемы Байкала.

Проектирование рациональной системы мониторинга химических элементов начинается с формулирования основных задач, которые следует решать в рамках каждого из блоков концептуальной схемы мониторинга (см. рис. 3.5).

Мониторинг источников:

— периодическая инвентаризация выбросов в атмосферу и сбросов в природные воды из организованных источников промышленных выбросов;

— слежение за импортом химической продукции в регион для оценки поступления элементов на водосборный бассейн Байкала через распределенные источники антропогенного загрязнения, такие как сельское хозяйство (минеральные удобрения), автомобильный транспорт (этилированное топливо), теплоэнергетика (ископаемое топливо), муниципальные отходы и т. п.

Мониторинг состояния окружающей природной среды.

Наблюдение: Программы регулярных наблюдений для основных природных сред и объектов, к которым относятся:

- водная масса озера;
- притоки;
- атмосферные осадки на водную поверхность озера и на водосборный бассейн;
- донные отложения;
- гидробионты.

Программы наблюдений для каждой из этих компонент природного круговорота веществ (природных сред), составляющих балансовую схему (модель) миграции и распределения изучаемых химических элементов, должны быть сформированы в виде четырехмерных матриц в координатах “пространство — время — объект пробоотбора (измерения) — определяемый элемент”. В программах должны быть также указаны унифицированные (официально одобренные) либо рекомендуемые методики отбора и анализа проб, а также методы обработки и представления результатов наблюдений (условия пробоотбора, координаты, единицы измерения, сопутствующие данные и т. п.). Эти условия исключительно важны для обеспечения надежности и сопоставимости данных мониторинга с данными предыдущих и последующих измерений с тем, чтобы сохранить непрерывность мониторинга в обозримом будущем (в частности, при переходе к более совершенным и чувствительным методам анализа).

Упрощенная схема круговорота химических элементов в регионе Байкала показана на рис. 3.6. Она может быть использована в качестве основы для построения простой модели для прогнозных оценок изменения уровней изучаемых элементов в водной массе озера.

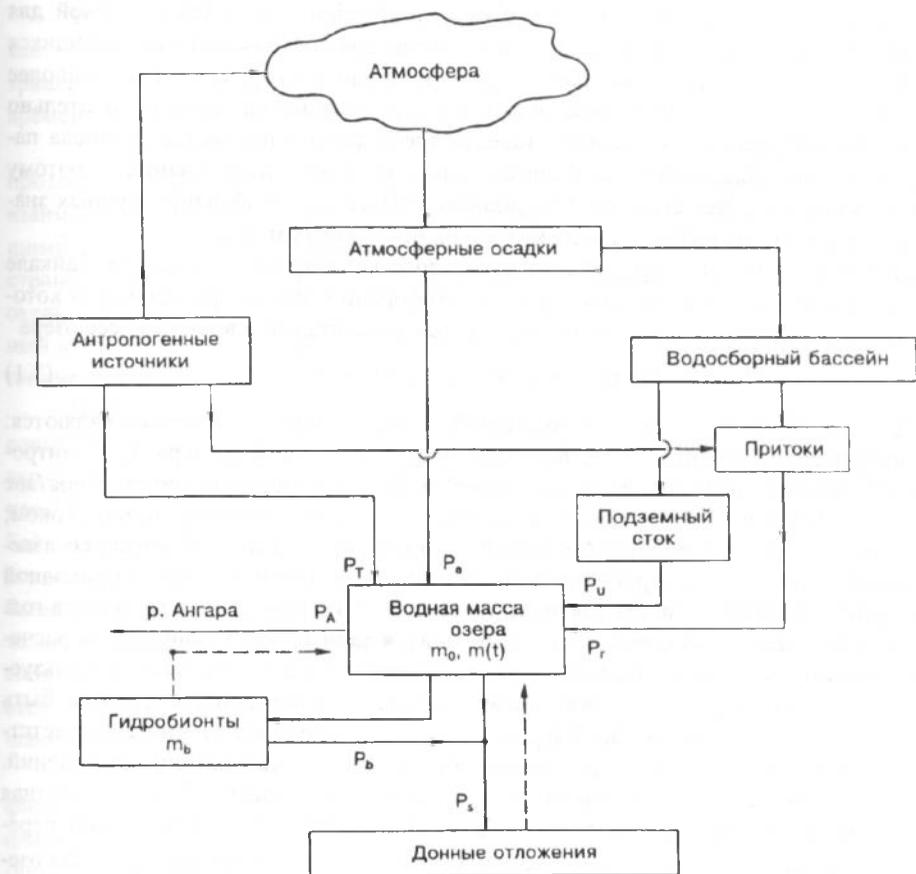


Рис. 3.6. Схема основных путей миграции химических элементов в водосборном бассейне оз. Байкал.

Оценка: Необходимо иметь четкую систему критериев для оценки трендов изменения наблюдаемых уровней элементов. В основном это относится к знанию доиндустриальных природных уровней элементов в регионе (биогеохимический фон, ферсмыв) и их вариаций, а также к знанию миграционных характеристик элементов. Объективная оценка данных мониторинга должна проводиться по выбранным критериям и давать ответ на два основных вопроса:

- обнаружено ли повышение уровней природного фона (ферсмов) за счет антропогенных или иных источников загрязнения;
- являются ли обнаруженные изменения (тренды) угрожающими с точки зрения сохранения экогеохимического фона Байкала, как уникального природного объекта.

Следует заметить, что ответ на последний вопрос часто может быть получен только с привлечением прогнозных расчетов, выполненных в рамках третьего блока “Прогноз” (см. рис. 3.5). Такая тесная взаимосвязь между всеми тремя направлениями деятельности весьма характерна для концепции мониторинга.

Прогноз: По существу, эта часть схемы мониторинга является ключевой для всей системы, поскольку прогнозные модели служат для организации как имеющихся данных, так и всей системы наблюдений и оценки [16, 97]. Это наиболее “научемкий” раздел мониторинга, поскольку для разработки даже относительно простых “резервуарных” балансовых моделей требуется знание большого числа параметров, являющихся объектами специальных научных исследований. Поэтому одной из основных задач этого раздела должен быть сбор и обобщение научных знаний, необходимых для разработки практических прогнозных моделей.

Динамика изменения содержания некоторого химического элемента в Байкале (см. рис. 3.6) может быть описана простым дифференциальным уравнением, в котором в качестве переменной выступает количество элемента (m) в водной массе озера

$$dm/dt = (P_a + P_T + P_r + P_u) - (P_A + P_s), \quad (3.1)$$

где составляющими приходной и расходной частей баланса (потоками) являются: P_a — поступление элемента с атмосферными осадками на зеркало озера; P_T — антропогенный (техногенный) сток элемента непосредственно в озеро (например, в составе сточных вод БЦБК); P_r, P_u — поступление элемента с речным и подземным стоком; P_A — вынос элемента с водами Ангары; P_s — выведение из водной массы со взвешенным материалом, формирующим донные отложения. Все переменные приходной и расходной частей баланса (правая часть уравнения (3.1)) измеряются в тоннах в год. В следующих главах приводится анализ имеющихся данных, необходимых для расчета указанных составляющих баланса, а также численные оценки потоков, используемые для прогнозных расчетов. На основе анализа научных данных должны быть сформулированы требования к информации, получаемой при мониторинге соответствующих природных объектов, и рекомендации к планированию матриц наблюдений. При этом основным объектом мониторинга остается водная масса озера, т. е. полная масса элемента (m), которая является производной величиной от измеряемой переменной — средней (базовой) концентрации $\bar{C} = m/V$ (V — объем водной массы озера).

3.3.2. Структура системы гидрохимического мониторинга водной массы озера

Исходя из различий в пространственном и временном распределении химических веществ в водной массе озера, К. К. Вотинцев, вслед за Г. Ю. Верещагиным, разделяет показатели (компоненты) природного химического состава воды Байкала на две группы [86].

К *первой* относятся все показатели и компоненты основного ионного состава воды: рН, минерализация (по электропроводности), HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca, Mg, Na, K. Отличительным свойством компонент этой группы является отсутствие сезонных и пространственных (по глубине и акватории) изменений, т. е. однородное гомогенное распределение в водной массе. Такая стабильность объясняется двумя причинами: 1) близостью среднего ионного состава питающих Байкал вод к составу озерных вод; 2) большой “инерцией” химического состава вод озера в связи с незначительностью годового химического стока, составляющего менее 0,3 % от запаса химических веществ в озере. Интересно отметить, что такой же консервативный тип распределения эти компоненты имеют в океане [102].

К этой же группе следует отнести и микроэлементы в растворенной фазе, так как, согласно изложенным выше результатам наших исследований, средние концентрации металлов и других элементов не испытывают заметных пространственно-временных изменений в водной массе озера.

Ко второй группе относятся компоненты, тесно связанные в своей динамике с протекающими в водоеме биологическими процессами. Большинство из них строго взаимосвязаны, и изменения их количественных показателей обуславливаются общими или близкими причинами. Распределение этих элементов по глубине и пространству, вообще говоря, должно отличаться от консервативного и по аналогии с океанскими водами его можно назвать биогенным [102]. В эту группу входят нитратный азот, фосфатный фосфор, свободная углекислота, растворенный кислород и органическое вещество [86].

Наиболее отчетливые изменения содержания минеральных и органических соединений азота и фосфора и общего органического вещества тесно связаны с сезонными циклами в развитии фитопланктона в трофогенном слое, где происходит процесс фотосинтеза [98]. Глубина его равна 2—3 глубинам прозрачности, что для Байкала соответствует в подавляющем большинстве случаев глубине до 100 м. Содержание органического вещества (1,0—1,6 мгС/л) при наибольших сезонных колебаниях, синфазных с сезонным развитием фитопланктона, характеризуется относительным постоянством, что указывает на его интенсивную деструкцию в верхних слоях вод Байкала. С глубиной содержание органического вещества немного понижается; различия в содержании по акватории, как правило, незначительны и не превышают 20—25 % от максимальных величин в период наблюдения [98].

Ввиду олиготрофности Байкала, биологическая ассимиляция даже таких биофильных элементов, как Na, K, Fe, Zn, Br в периоды наибольшего развития фитопланктона не снижает в заметных пределах концентраций этих элементов в трофогенном слое. Это подтверждается расчетами (см. раздел 7.2) и данными прямых измерений (см. табл. 3.5).

В связи с ростом поступления в Байкал загрязняющих веществ уместно выделить в общей классификации химических микропримесей, подлежащих гидрохимическому мониторингу, и *третью* группу — загрязняющие вещества антропогенной природы. С учетом их токсичности и значимости в региональном и глобальном масштабах контролируруемыми веществами в Байкале должны быть: фенолы, углеводороды (нефтепродукты), пестициды, СПАВ, тяжелые металлы [30].

Анализ совокупности всех сведений об особенностях водообмена и формирования гидрохимического режима Байкала позволяет сделать вывод о возможности деления всей водной массы озера на гидрохимические районы или зоны, каждая из которых характеризуется особым режимом распределения и изменения компонент в пространстве и во времени. Схема такого деления (рис. 3.7) будет использована в дальнейшем при формализации понятия “гидрохимическое состояние” и для описания пространственно-временной сети режимных мониторинговых наблюдений. Ниже приводятся краткие характеристики зон.

I. Глубоководные зоны трех частей (котловин); глубина — ниже 100 м и до придонного слоя. В этих зонах сосредоточена основная масса озерной воды. Вследствие упомянутых выше причин химический состав вод отличается большой однородностью (гомогенностью) и стабильностью.

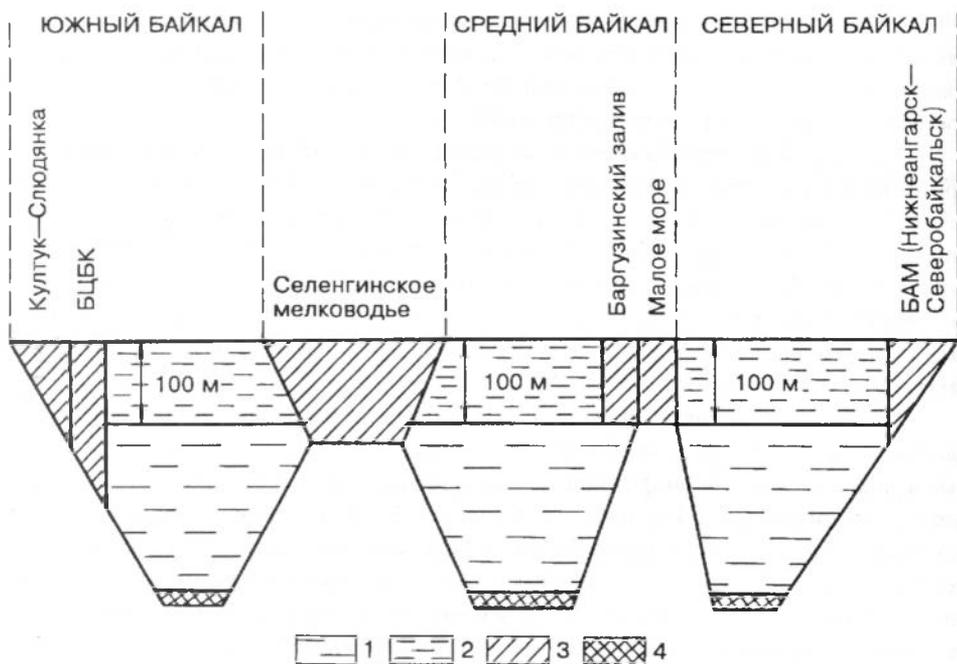


Рис. 3.7. Схема зонального деления водной массы оз. Байкал с целью гидрохимического мониторинга:

1 — глубоководные зоны каждой котловины; 2 — трофогенный и динамически активный слой пелагиали каждой котловины; 3 — зоны возможного антропогенного влияния; 4 — придонный слой.

II. Трофогенный и динамически активный слой пелагиали каждой котловины; глубина — от поверхности до 100 м. Выделение этого слоя как особой гидрохимической зоны аналогично выделению поверхностного слоя в океане (“океанский тандем”) при описании и моделировании гидрохимического режима [99]. В этом слое происходит основная продукция (до 90 %) органического вещества в озере, с которой связаны все суточные, сезонные и пространственные вариации гидрохимических показателей второй группы и некоторых показателей третьей группы (например, фенола).

III. Зоны возможного антропогенного влияния примыкают к районам наиболее интенсивного хозяйственного освоения (см. рис. 1.1) и по этой причине подвержены прямому действию потоков загрязняющих веществ (третья группа компонент). Наиболее значительные зоны: южная оконечность озера (район Култук—Слюдянка, действие коммунальных стоков и атмосферных выбросов местных источников); район Байкальского ЦБК (сточные воды и атмосферные выбросы); Селенгинское мелководье (сток загрязняющих веществ с водами р. Селенга); Баргузинский залив (сток загрязняющих веществ с водами р. Баргузин); Малое море (интенсивное судоходство и рыболовство); район БАМ (участок побережья Северобайкальск—Нижеангарск, транспортные и коммунальные источники).

IV. Придонный слой; толщина — от нескольких метров до 0,1 глубины озера в месте наблюдения. Выделение этого слоя в особую зону гидрохимических наблю-

дений связано с возможностью накопления в нем веществ третьей группы, а также с отдельной программой контроля донных отложений.

3.3.3. Вектор гидрохимического состояния

По исходному смыслу мониторинг — это слежение за состоянием системы. В отношении химического состава вод Байкала в качестве вектора состояния естественно принять набор средних (базовых) значений контролируемых компонент. Как отмечалось в разделе 3.2, такой упрощенный подход неизбежно приводит к трудностям при попытках корректного определения понятия “базовый уровень” из-за необходимости учитывать изменчивость гидрохимических показателей, иногда весьма значительную. Эти трудности можно преодолеть путем введения параметров статистического распределения концентраций (показателей) в число базовых характеристик состояния с учетом природы самой изменчивости.

Как показывает анализ особенностей гидрохимического режима Байкала, вариации результатов измерений химических показателей определяются в основном тремя причинами: 1) аналитическими ошибками; 2) стохастической, случайной природой физических и химических процессов, формирующих концентрацию какой-либо компоненты в анализируемой пробе и 3) возможной связью изучаемой компоненты с биологическими процессами в озере (вторая группа показателей). На формирование поля концентраций компонент третьей группы (антропогенные вещества) влияют, по-видимому, два последних фактора.

В такой ситуации нами был предложен дифференцированный подход к определению параметров состояния для различных зон водной массы озера и разных групп гидрохимических показателей [76].

1. Глубоководные зоны. Однородность и стабильность всех компонент химического состава вод в этих зонах (Южная, Средняя и Северная котловины, см. рис. 3.3) понимается в смысле близости средних значений и статистических характеристик каждого показателя по выборкам, полученным при отборе проб из любой части зоны. Поэтому в число параметров гидрохимического состояния этих зон следует прежде всего включить средние значения \bar{C} и дисперсии S^2 статистических распределений результатов анализов по каждой компоненте. Для достаточно представительной выборки генеральные средние \bar{C} должны быть близки к базовым уровням, в смысле сделанного выше определения (см. раздел 3.2).

С учетом того, что наименьшее стандартное отклонение аналитических методик при определении микроколичеств металлов в природных водах оценивается нами в 15—20 %, можно предположить, что уровень относительной дисперсии природного статистического распределения концентраций микрокомпонент соответствует нижнему значению диапазона суммарной относительной дисперсии, т. е. $S/\bar{C} \approx 0,4$ (см. рис. 3.4).

В общем случае для более объективной характеристики содержания компоненты в водной массе озера в число контролируемых параметров, помимо среднего или “базового” значения \bar{C} и дисперсии выборки S^2 , целесообразно ввести параметры, в самом общем виде характеризующие статистическое распределение компоненты, например, значения компоненты для дискретных уровней обеспеченности: 5, 10, 25, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 95 % (квантили, интерквантили, см. рис. 3.2).

Значения параметров статистического распределения компоненты в каждой из трех глубоководных зон уместно назвать базовыми значениями, а само гидрохимиче-

ское состояние глубоководных зон — базовым состоянием водной массы озера. Всякие отклонения от базового состояния должны проявляться в изменении базовых уровней. Для оценки достоверностей таких отклонений при нормальном распределении значений компоненты можно пользоваться обычными приемами математической статистики с применением критериев Стьюдента и Фишера. В этом случае оценка числа проб (определений) в каждой зоне мониторинга, которое необходимо для установления достоверного изменения \bar{C} при двух независимых (по пространству или времени) серий отбора, может быть получена из выражения

$$n > 2t_p^2 \cdot \left(\frac{S}{\bar{C}}\right)^2 \cdot \left(\frac{\bar{C}}{\Delta\bar{C}}\right)^2, \quad (3.2)$$

где t_p — критерий Стьюдента для уровня значимости p ; $\Delta\bar{C} = \bar{C}_1 - \bar{C}_2$ — разность значений \bar{C} для независимых серий измерений базового уровня.

Выражение (3.2) справедливо для $n_1 \approx n_2$ и $S_1 \approx S_2$.

Для гидрохимических показателей, имеющих небольшую дисперсию распределений ($S/\bar{C} \approx 0,0n$ для HCO_3^- и суммы ионов, см. рис. 3.4), достоверное изменение \bar{C} на величину 1—5 % при достаточно высоком уровне значимости ($p = 0,05$) может быть обнаружено при отборе порядка 10—100 проб. При увеличении относительной дисперсии распределений до $S/\bar{C} = 0,1—0,4$ (SO_4^{2-} , Cl^- и др.) контроль 5—20 % изменения \bar{C} (при том же уровне значимости $p = 0,05$) требует отбора уже сотен и тысяч проб при условии сохранения нормальности распределения. Однако, как было показано, это условие, по-видимому, строго не выполняется при коэффициентах вариации $S/\bar{C} > 0,2$.

При $S/\bar{C} > 0,4$ распределение становится явно асимметричным и близко к лог-нормальному. В этом случае мы не имеем готовых критериев для оценки значимости небольших (до 10 %) изменений базового уровня \bar{C} . В этой ситуации необходим иной подход к количественной оценке трендов изменения гидрохимических показателей, нежели простое сравнение базовых уровней (средних концентраций) \bar{C} .

Прежде всего это относится к микрокомпонентам химического состава вод, куда входят антропогенные загрязняющие вещества и микроэлементы: для них, как правило, $S/\bar{C} \approx 0,5—1$ (см. рис. 3.4). Для мониторинга таких показателей был предложен новый подход, основанный на измерении формы статистического распределения концентраций, в особенности “хвостов” распределений, т. е. области больших концентраций [76, 91].

Такой подход впервые применялся для контроля влияния сточных вод на качество прибрежных морских вод в сильно меняющихся гидрологических условиях, что приводило к большой изменчивости значений контролируемого показателя [100]. Было показано, что под влиянием сточных вод увеличиваются частоты появления высоких концентраций поллютанта относительно интегрального распределения частот концентраций “в норме” (фон). Более подробно этот эффект обсуждается в гл. 8.

Таким образом, число проб (n) в каждой гидрохимической съемке должно быть таково, чтобы обеспечить надежное определение концентраций (значений показателей) для больших квантилей — от X_{80} до X_{95} (см. рис. 3.2). Для каждого показателя число проб (определений) должно рассчитываться, исходя из свойств его распределения, но в любом случае n должно быть не менее 40—60, чтобы иметь возможность

получить хотя бы в какой-то степени надежные значения концентраций 90 и 95 % обеспеченности (X_{90} и X_{95}).

Следует подчеркнуть, что все вышеприведенные рассуждения справедливы в том случае, если аналитическая процедура (от отбора проб до анализа препаратов) проводится по единым методикам. Другими словами, статистические выборки, полученные с помощью разных методов отбора, подготовки и анализа проб, строго говоря, несопоставимы. Получаемые при этом различия в параметрах распределений (в частности, в значениях средних концентраций) не могут быть интерпретированы как достоверные различия природных уровней.

II. Трофогенный слой. Чтобы исключить влияние процессов обмена с биотой, представительные значения параметров статистического распределения для всех групп гидрохимических показателей можно получить в период наиболее полной депрессии в развитии фитопланктона, т. е. в декабре — начале февраля [98, 111]. Оценка состояния должна производиться путем сравнения с соответствующими базовыми значениями показателей, полученными для глубоководных зон.

III. Зоны антропогенного влияния. Контроль гидрохимического состояния этих зон должен осуществляться как по параметрам статистического распределения каждой компоненты, так и по ее запасу в зоне. Периоды проведения наблюдений для всех групп показателей должны совпадать с периодами наблюдений в глубоководной зоне и трофогенном слое соответствующей части озера. Оценка состояния производится путем сравнения значений параметров распределения с соответствующими базовыми уровнями и значениями параметров в трофогенном слое.

IV. Придонный слой. Состояние придонных вод по гидрохимическим показателям должно характеризоваться тем же набором параметров, что и состояние глубоководных зон. Имея в виду некоторую неопределенность самого понятия “придонный слой” для Байкала и слабую изученность распределения в нем химических компонент, в качестве стандартного горизонта для мониторинговых измерений можно предложить слой 3—5 м от поверхности дна. В этом слое могут проявляться эффекты накопления вещества, в то же время расстояние до дна достаточно велико, чтобы избежать влияния взмучивания и перемешивания с иловыми водами при пробоотборе.

3.3.4. Оценка частоты гидрохимических съемок

Исходя из темпов поступления главных ионов в оз. Байкал с притоками и атмосферными осадками, К. К. Вотинцев [101] оценивает вероятное повышение современных уровней этих компонент за 100 лет от 3% (натрий + калий) до 16% (хлориды).

В общем случае можно оценить верхний предел темпа изменения концентрации любого вещества при увеличении его годового химического стока в озеро, если согласиться с выводом К. К. Вотинцева, что в отсутствие антропогенного влияния средний химический состав приточных вод примерно соответствует среднему составу вод озера [22]. Простой расчет, без учета выноса химических веществ с водами Ангары и выведения в донные осадки, показывает, что удвоение средней концентрации консервативных химических веществ (ионы, микроэлементы) в приточных водах вызовет ежегодное повышение его базового уровня в воде Байкала примерно на 0,6%. По-видимому, эту величину следует рассматривать как самую верхнюю оценку. С учетом стока в Ангару более разумным будет значение приблизительно 0,1% в

год (среднее из крайних оценок в работе [101]) или 10 % за 100 лет. Более точные оценки темпов роста базовых уровней при увеличении приходных частей баланса консервативных веществ выполнены на основе расчетов по уравнению баланса (3.1) (см. гл. 10).

Таким образом, даже для таких маловероятных условий (удвоение годового химического стока консервативных веществ) темпы изменения базовых уровней микроэлементов будут весьма незначительны. Отсюда следует вывод, что измерение базовых параметров, производимое не чаще одного раза в 10—20 лет, вполне обеспечивает необходимую точность и надежность в оценке изменения гидрохимического состояния глубоководных зон и придонных слоев водной массы озера (при соответствующей статистической обеспеченности значений базовых параметров).

Темпы изменения гидрохимического состояния трофогенных слоев и зон антропогенного влияния могут быть выше из-за более интенсивного внешнего водообмена (атмосферные осадки, приточные и сточные воды). Поэтому гидрохимические съемки с целью мониторинга состояния этих зон могут проводиться чаще, нежели в глубоководных зонах. Необходимая периодичность наблюдений (съемок) в таких зонах должна определяться исходя из конкретных условий (потоков) поступления загрязняющих веществ.

Из анализа факторов, влияющих на формирование гидрохимического режима озера и на темпы его изменения, следует вывод, что для прогнозных оценок гидрохимического состояния озера более важным, нежели мониторинг состояния водной массы, является детальный контроль приходных и расходных статей химического баланса озера, т. е. мониторинг потоков химических веществ, входящих в уравнение баланса (3.1).

3.3.5. Задачи мониторинга микроэлементов

Изученность микроэлементного состава водной массы Байкала находится, по-видимому, на этапе первичного накопления знаний. Тем не менее полученные нами данные позволяют сформулировать некоторые общие принципы построения системы экогеохимического мониторинга с учетом особенностей гидрохимического режима озера, о которых говорилось выше.

Аналитические задачи. Для каждого определенного элемента или группы элементов следует подобрать комплекс из 2—3 независимых инструментальных методов анализа (например, ICP-MS — НАА — ААА), достаточно жестко связанных между собой единой системой контроля правильности результатов через общую систему аналитических стандартов. Ясно, что основным критерием для включения метода в аналитический комплекс должна быть высокая чувствительность: предел обнаружения должен быть, по крайней мере, на порядок ниже предполагаемого базового уровня (см. табл. 3.7).

Необходимо также тщательно отработать и унифицировать технические средства и методы отбора, хранения и подготовки водных проб к анализу. Общим требованием к этому этапу аналитической процедуры должно быть исключение загрязнения пробы и потерь элемента (адсорбция) на пути от отбора до аналитического (инструментального) окончания.

В этой связи наиболее перспективными нам представляются методы концентрирования, основанные на выпаривании либо лиофилизации проб, желательнее до сухого остатка. При наличии достаточно простой техники, эти методы прежде всего

позволяют получать аналитические препараты из относительно большого объема воды без контакта с загрязненной лабораторной средой или с реактивами. При этом анализ больших аликвот или количества сухого остатка, как мы предполагаем, даст возможность снизить дисперсию результатов до приемлемых уровней ($S/\bar{C} < 0,1$). С другой стороны, использование такого простого и доступного метода концентрирования, как выпаривание, дает возможность получить сопоставимые результаты исследований независимых групп/лабораторий как в настоящее время, так и в отдаленном будущем.

Генеральный принцип планирования аналитических работ состоит в том, что меньший объем данных высокого качества представляет большую ценность, нежели большой объем данных сомнительного качества. По этой причине контроль (управление) над качеством получаемых данных должен быть заложен в основу аналитического раздела программы мониторинга.

Пространственная сеть и частота отбора. С учетом большой инерционности гидрохимического состояния озера число проб, отбираемых в каждой из контролируемых зон (см. рис. 3.7), которое необходимо для определения статистически обеспеченных значений компонент вектора состояния (\bar{C} , S , X_5 , X_{10} , ..., X_{50} , ..., X_{95}), может быть набрано в течение нескольких лет. При этом расположение и число станций (вертикалей) отбора в пелагических зонах не имеет принципиального значения, однако для сохранения фактора разнообразия число станций должно быть не менее трех, равномерно расположенных по тальвегу каждой котловины озера (см. рис. 3.1). Пробы отбираются на каждой станции с глубины 0,5 м (поверхность), 25, 50, 100 м (трофогенный слой) и далее через 100—200 м до придонного слоя.

Число проб, в которых одновременно определяются все показатели (в том числе и микроэлементы) — не менее 100 в каждой из контролируемых частей водной массы озера.

Гидрохимическая съемка в зонах возможного антропогенного влияния должна проводиться по специальным программам для каждой зоны с учетом особенностей влияния потенциальных и реальных источников загрязнения. В частности, при планировании пространственной сети станций отбора проб следует учитывать наличие так называемых зон “разгрузки” — геохимических барьеров “река—озеро”, в которых происходит смешивание втекающих в озеро вод притоков и осаждение вносимого взвешенного материала.

Глава 4

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВОДАХ ПРИТОКОВ

4.1. Отбор проб и определение параметров химического стока

Годовой сток микроэлементов в Байкал с водами какого-либо из его притоков зависит от трех основных факторов: 1) объема годового водного стока; 2) минерализации вод и годового объема стока взвешенного материала; 3) интенсивности хозяйственной деятельности в водосборном бассейне, в частности, сброса промышленных сточных вод.

Совокупность этих факторов должна определять приоритет в выборе объектов для изучения из нескольких десятков рек, водный сток которых формирует основные черты гидрохимического режима Байкала (см. табл. 1.2).

Река Селенга, без сомнения, является основным источником антропогенного загрязнения вод Байкала, на что указывали К. К. Вотинцев и др. [104] еще в начале 1960-х годов.

По первым двум из указанных факторов в число приоритетных по стоку загрязняющих веществ после Селенги должны входить основные крупные притоки: Верх. Ангара, Баргузин, Кичера, Тья, Хара-Мурин. Из них лишь в бассейне Верх. Ангары ожидаемый рост хозяйственной деятельности в принципе способен в ближайшие годы повлиять на гидрогеохимический режим этой реки, а стало быть, на увеличение стока загрязняющих химических элементов.

Исходя из этого, в 1970-х годах при планировании исследований по изучению потоков микроэлементов, поступающих в Байкал с водами притоков, в качестве основного объекта изучения была выбрана р. Селенга.

Основная задача исследований — определение средневзвешенных по годовому водному стоку (через устье реки) концентраций изучаемых элементов:

$$C_j = \frac{\sum_{i=1}^n C_{ij} \cdot \Delta Q_i}{\sum_i \Delta Q_i} = \frac{P_j}{Q}, \quad (4.1)$$

где C_{ij} — концентрация j -го элемента в пробе речной воды при i -м отборе, n — число регулярных отборов воды в устьевом створе в годовом цикле пробоотбора; ΔQ_i — расход воды через устьевой створ за i -й период отбора; P_j — полный годовой сток j -го элемента через устьевой створ; Q — полный годовой водный сток.

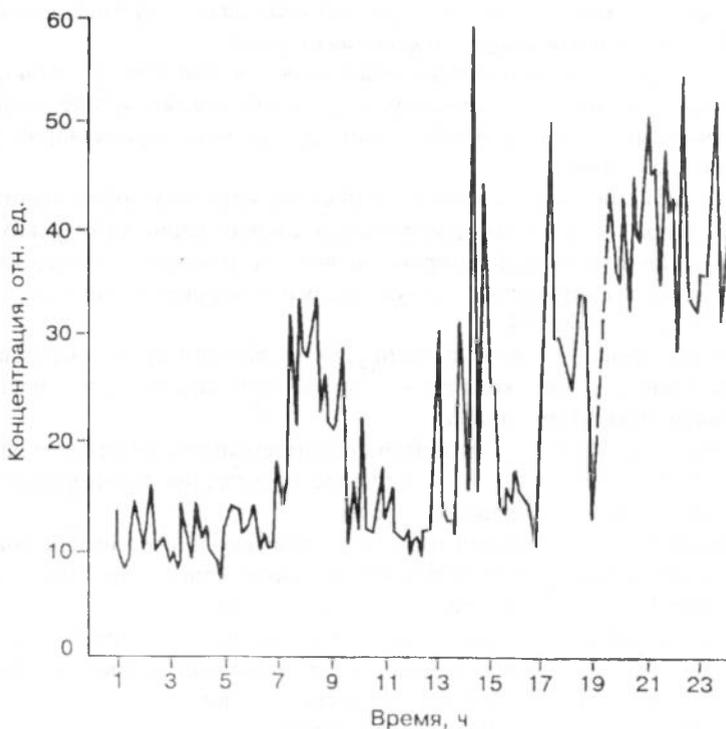


Рис. 4.1. Вариации концентрации черновыльских радионуклидов в воде р. Припять (г. Чернобыль) 24 июня 1986 г. по показаниям погружного гамма-радиометра [108].

Следует отметить, что содержание микроэлементов в речной воде, полученное при отборе одной пробы воды в речном русле, может сильно отличаться от средней концентрации в водном стоке в смысле определения, выраженного соотношением (4.1). Причина этого заключается в неоднородности и изменчивости состава речных вод в пространстве и времени. Две случайным образом отобранные в створе пробы могут дать значения концентрации микропримеси, различающиеся в несколько раз. Это фундаментальное свойство изменчивости природных концентраций микроэлементов, обсуждавшееся в гл. 3, хорошо иллюстрируется графиком изменения концентрации черновыльских радионуклидов в водах р. Припять (рис. 4.1) [108]. График на рис. 4.1 представляет собой непрерывную запись показаний погружного гамма-радиометра, которые пропорциональны суммарной концентрации радионуклидов в речной воде, омывающей неподвижный детектор, укрепленный в нескольких метрах от берега. Короткопериодная (минуты, десятки минут) изменчивость концентрации микропримесей должна учитываться при организации исследований с целью установления интегральных характеристик стока микроэлементов с речными водами — средних по стоку концентраций C_j и полного годового стока P_j .

Таким образом, первое правило, которое следует из свойства короткопериодной и мелкомасштабной изменчивости концентраций микроэлементов в речных водах, относится к методике отбора воды в речном створе: *представительная (на время отбора) проба речной воды должна быть получена путем объединения нескольких*

отдельных проб, взятых в нескольких пунктах отбора в створе в течение некоторого периода — от десятков минут до нескольких часов.

Речь здесь идет о методологии получения так называемой “сливной” пробы, гидрохимические характеристики которой будут значительно лучше соответствовать средним гидрохимическим характеристикам протекающей через створ водной массы, нежели единичная проба.

Другое свойство химического речного стока, которому должна соответствовать программа отбора — сезонная изменчивость концентраций химических веществ в связи с изменением условий формирования водного и химического стока. Для большинства рек Байкала характерны следующие основные сезоны водного и связанного с ним химического стока [104]:

1) зимний период — минимальный уровень водного стока в основном подземного питания, минимальное количество взвешенного материала и относительно высокая минерализация (сумма ионов);

2) весенний период — первый паводок, питаемый таянием снегов на равнинных участках водосборного бассейна; повышение содержания взвешенного материала, снижение концентраций растворенных форм;

3) летний период — второй (основной) паводок за счет интенсивных осадков (июнь—июль) и таяния снега в горах; максимальное содержание взвешенного материала, минимальные концентрации растворенных форм;

4) осенний период (до ледостава) — постепенное снижение водного стока до минимума, питание стока за счет осадков и подземных вод; концентрации взвешенного материала и растворенных форм близки к среднегодовым.

Ясно, что это лишь приблизительная, “среднепогодная” схема, на которую могут накладываться резкие флуктуации, вызванные климатическими неоднородностями (засуха, катастрофически высокий уровень осадков, интенсивное таяние снега и т. п.). В частности, катастрофические паводки, подобные паводку 1971 г., сопровождаемые, как правило, селевыми потоками, способны выносить в Байкал огромное количество взвешенного материала, на несколько порядков превышающее среднюю многолетнюю норму.

Таким образом, в коренном отличии от водной массы Байкала, средние (пространственные и сезонные) гидрохимические характеристики которой относительно стабильны во времени, химический состав речных приточных вод может претерпевать существенные внутригодовые и долгопериодные колебания. Из этого фундаментального свойства речного стока следует второе правило по организации исследований химического стока: *чем выше частота отбора внутри годового цикла исследования химического стока, тем ближе полученные в результате исследования средние значения основных параметров химического стока (C_j и P_j) к их истинным значениям.*

На практике это правило применяется в виде простого принципа: следует отбирать пробы в устьевом створе притока столь часто, насколько позволяют технические либо иные лимитирующие возможности.

При организации исследований по речному стоку микроэлементов в Байкал наши возможности были крайне ограничены. Первые единичные отборы проб в устье Селенги были выполнены в 1973—1976 гг. Определение концентраций проводилось методом NA_1 -анализа [50]. В 1978 г. (с июля по ноябрь) были проведены три серии отбора проб в устьях 16 притоков Байкала [105]. Более обстоятельное изучение стока

микроэлементов с водами Селенги и Утулика в пределах годового цикла было выполнено в 1983 г. [106]. Как будет показано ниже, даже при столь ограниченных возможностях, полученные результаты дают основание для некоторых важных выводов о роли притоков в формировании элементного состава воды озера, а также для рекомендаций по оптимизации наблюдений при мониторинге микроэлементов.

4.2. Селенга и Утулик

4.2.1. Селенга

Несмотря на то, что с водами Селенги выносятся в Байкал более 50 % всех поступающих в него химических веществ [104], изучению химического стока этой реки к началу 1970-х годов было посвящено сравнительно небольшое количество работ. Первые оценки стока основных компонент химического (неорганического) состава с водами Селенги были сделаны К. К. Вотинцевым и др. [104], в основном, по данным наблюдений в 1950—1962 гг. Уже в то время авторы высказали предположение о нарушении химического баланса Байкала в современную эпоху. В дальнейшем К. К. Вотинцев развил эту гипотезу в монографии [101], где указал на продолжающееся накопление в озере основных компонент ионного состава и привел приближенный расчет темпов накопления.

В обзоре [107] впервые опубликованы сведения о содержании в водах Селенги 22 микроэлементов, в т. ч. металлов, полученные в 1973—1976 гг. методом нейтронно-активационного анализа (НА₁) в небольшом числе проб. Позднее эти сведения были дополнены данными о содержании Al, V, Ni, Cu и Pb, полученными методом АЭ-анализа в 1978—1979 гг. [57].

Основной объем исследований по стоку микроэлементов с водами Селенги выполнен нами в 1983 г. [106].

Пробы воды р. Селенги и сточные воды Селенгинского целлюлозно-картонного комбината (СЦКК) отбирались с января 1983 г. по январь 1984 г. регулярно один раз в 20—40 дней, т. е. в среднем один раз в месяц; всего было выполнено 13 серий отбора. В каждой серии в течение светового дня отбирались пробы воды р. Селенги в створах выше и ниже места сброса сточных вод СЦКК (г. Селенгинск), а также проба самих сточных вод. Створ выше места сброса, в дальнейшем для краткости именуемый “С-в” (“Селенга-выше”), находился примерно в 5 км выше выпуска сточных вод СЦКК в основном русле реки. В качестве нижнего створа в зависимости от условий отбора (ледовый покров, паводок и т. п.) выбирался один из створов на участке основного русла Селенги от ст. Мурзино (около 40 км ниже по течению от г. Селенгинска) до выхода протоки Харауз в Байкал у маяка Усть-Харауз (около 60 км от г. Селенгинска); в дальнейшем для краткости этот створ именуется “У-Х”.

Расчет годового стока каждого из определяемых веществ через створы “С-в” и “У-Х” проводился по формуле

$$P_i = \sum C_i \Delta Q_i, \quad (4.2)$$

где C_i — концентрация вещества в соответствующей пробе при i -м отборе; ΔQ_i — средний расход воды в реке за i -й период отбора.

Величина ΔQ_i определялась численным интегрированием гидрографа р. Селенги, построенного по данным гидрохимических бюллетеней Забайкальского УГКС за 1983 г. для замыкающего створа (рис. 4.2). Интегрирование гидрографа за

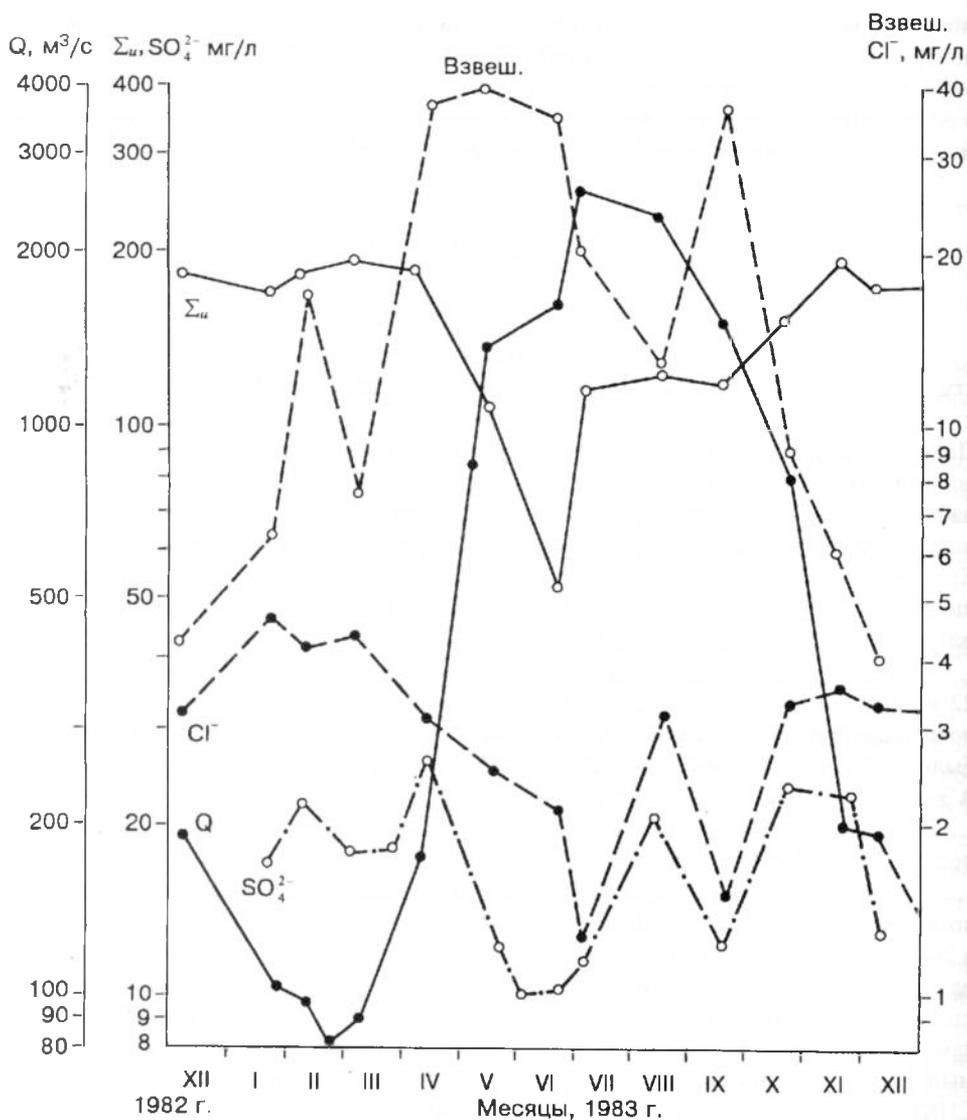


Рис. 4.2. Динамика водного и химического стоков р. Селенги через замыкающий створ в 1983 г. $\Sigma_{и}$ — сумма ионов; Q — годовой водный сток

весь 1983 г. дало величину годового стока $Q = 28,8 \text{ км}^3/\text{год}$, которая использовалась для расчета средней по водному стоку концентрации \bar{C} каждого вещества по соотношению (4.1).

На графиках (см. рис. 4.2 и 4.3) показана сезонная динамика концентраций некоторых макрокомпонент ионного состава. Результаты усреднения и интегрирования годового стока макрокомпонент в обоих контролируемых створах представлены в табл. 4.1. Здесь же для сравнения приведены параметры стока взвешенных ве-

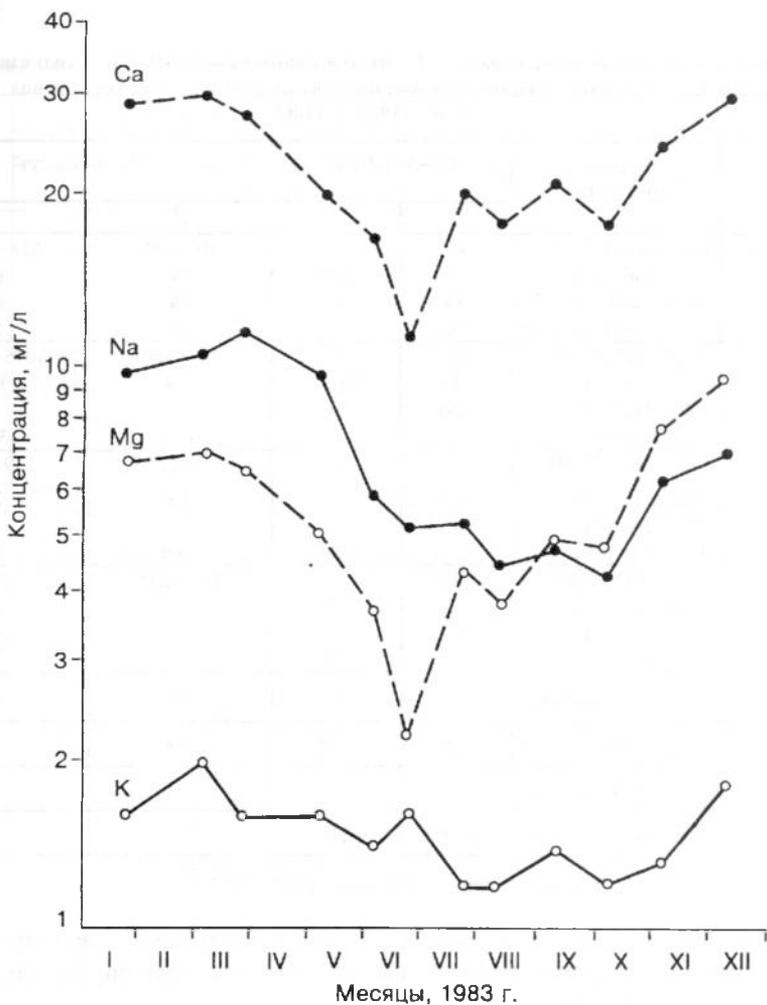


Рис. 4.3. Динамика стока Na, Mg, K, Ca через замыкающий створ р. Селенги в 1983 г.

ществ, суммы ионов, сульфатов и хлоридов, рассчитанные нами по данным Гидрохимических бюллетеней Забайкальского УГКС за 1982—1983 годы, а также диапазоны изменения параметров стока этих веществ в замыкающем створе Селенги в период 1967—1973 гг. по данным обзора [109].

Параметры стока (\bar{C} и P) взвешенного материала в створах “С-в” и “У-Х”, по данным наблюдений за 1983 г., довольно сильно различаются как между створами, так и между разными аналитическими лабораториями (“С-в”).

Размах приведенных в табл. 4.1 оценок параметров взвешенного материала в замыкающем створе “У-Х” составляет примерно 4 раза в оценках средних концентраций (19—80 мг/л) и 7 раз в оценках годового стока (540—3765 тыс. т/год) за разные годы.

Параметры стока (средняя концентрация (\bar{C} , мг/л) и годовой вынос (P, тыс. т/год) взвешенного материала и основных растворенных макрокомпонент неорганического состава вод Селенги в 1967—1983 гг. [106]

Компонента	Период наблюдений	“Селенга-выше”		“Усть-Харауз”	
		\bar{C}	P	\bar{C}	P
Взвешенные вещества	1967—1973 [109]	—	—	40—80*	818—3765*
	1982 (Заб. УГКС)	19	490	24	630
	1983 (Заб. УГКС)	35	1000	24	680
	1983 (наши данные)	12	350	19	540
Сумма ионов, Σ	1967—1973 [109]	—	—	124—166*	3095—6455*
	1982 (Заб. УГКС)	118	3100	114	3040
	1983 (Заб. УГКС)	116	—	—	—
	и наши данные	—	3350	116	3340
SO_4^{2-}	1967—1973 [109]	—	—	8,1—12,9*	239—460*
	1982 (Заб. УГКС)	10,5	280	9,3	250
	1983 (Заб. УГКС)	16,5	—	—	—
	и наши данные	—	480	16,6	480
Cl	1967—1973 [109]	—	—	2,4—6,1*	54—204*
	1982 (Заб. УГКС)	2,2	57	2,2	58
	1983 (Заб. УГКС)	2,0	—	—	—
	и наши данные	—	57	2,2	65
Na^+	1983 (наши данные)	5,8	168	5,8	168
Mg^{2+}	1983 (наши данные)	4,6	132	4,3	124
K^+	1983 (наши данные)	1,4	41	1,3	38
Ca^{2+}	1983 (наши данные)	20,6	595	19,2	554

* Разброс значений параметра в период наблюдений 1967—1973 гг.

Контрастом к параметрам стока взвешенного материала служат относительно стабильные данные по стоку суммы ионов; средние концентрации близки к средней многолетней — 127 мг/л [104].

Похожая ситуация имеет место для сульфатов и хлоридов: данные двух независимых серий наблюдений в 1983 г. совпадают; параметры стока в обоих изучаемых створах также практически одинаковы; для хлоридов отмечается практическое совпадение параметров стока в 1982—1983 гг. Особое внимание следует обратить на заметный рост концентраций сульфатов и хлоридов в 1982—1983 гг. (9—17 мг/л сульфаты и 2,2 мг/л хлориды) по сравнению со средними многолетними оценками за 1950—1962 гг. — соответственно 6,5 и 1,23 мг/л [101].

Наши оценки средних концентраций Mg и Ca в замыкающем створе “У-Х” в 1983 г. (соответственно 4,3 и 19,2 мг/л, см. табл. 4.1) практически совпадают со средними многолетними концентрациями Mg и Ca в устье Селенги в период 1950—1962 гг. (4,55 и 20,7 мг/л [104]). В то же время сумма средних концентраций Na и K по нашим оценкам за 1983 г. (5,8 и 1,3 мг/л соответственно) заметно выше средней многолетней величины суммы $Na^+ + K^+$ за период 1950—1962 гг. в водах Селенги (5,17 мг/л [104]).

Параметры стока (\bar{C} , мкг/л; P , т/год) микроэлементов в оз. Байкал с водами Селенги в 1983 г. [106]

Элемент	"Селенга-выше"				"Усть-Харауз"				
	Общий сток		Раствор. формы		Общий сток		Раствор. формы		P_{ϕ}/P_0
	\bar{C}_0	P_0	\bar{C}_{ϕ}	P_{ϕ}	\bar{C}_0	P_0	\bar{C}_{ϕ}	P_{ϕ}	
Al	362	10 500	33	960	166	4800	36	1000	0,21
V	1,4	41	0,54	16	0,95	27,5	0,59	17	0,62
Cr	0,97	18	0,23	6,7	0,62	18	0,22	6,4	0,35
Mn	24	700	4,2	120	12,5	360	3,3	96	0,26
Fe	384	11 000	34	990	185	5400	22	640	0,12
Co	—	—	—	—	0,10	2,9	0,047	1,3	0,45
Ni	0,94	27,1	0,78	23	0,65	19	0,61	18	1
Cu	—	—	—	—	0,78	23	0,64	19	0,83
Zn	—	—	—	—	12,2	350	6,2	180	0,5
Mo	1,06	31	0,98	28,2	1,07	31	0,80	23	0,75
Pb	0,26	7,5	0,17	4,9	0,24	7,0	0,21	6,1	0,87

Значения параметров стока 11 металлов через створы "С-в" и "У-Х" приведены в табл. 4.2. Для расчета использовались результаты серий анализов, подобные приведенным на рис. 4.4 данным о внутригодовой динамике концентраций растворенных форм Al, Mn, Fe и Zn для створа "У-Х". Анализ данных по каждому элементу проводился в следующих аспектах:

- 1) сравнение параметров стока в створах "С-в" и "У-Х";
- 2) оценка доли растворенных форм в общем годовом стоке через замыкающий створ "У-Х";
- 3) изменчивость и сезонные тенденции изменения концентраций растворенных форм;
- 4) сравнение с базовыми концентрациями в Байкале.

Общая картина стока металлов через створы "С-в" и "У-Х" в этих аспектах характеризуется следующим образом.

1. Общий сток металлов через створ "С-в" выше во всех случаях (когда сравнение возможно), за исключением Mo и Pb, у которых значения стока совпадают. В то же время параметры стока растворенных форм большинства элементов в обоих створах различаются в гораздо меньшей степени, а для многих элементов практически одинаковы. Это свидетельствует о более высокой доле взвешенного материала в общем стоке металлов через створ "С-в".

2. По увеличению доли растворенных форм в общем стоке в Байкал перечисленные в табл. 4.2 металлы можно расположить в ряд (в скобках — доля растворенных форм): Fe (0,12) < Al (0,2) < Mn (0,3) < Cr (0,35) < Co, Zn (0,5) < V (0,6) < Mo (0,7) < Cu (0,8) < Pb (0,9) < Ni (1).

3. По характеру внутригодовой (сезонной) динамики концентраций можно выделить следующие группы элементов:

— имеющие сходство с сезонной динамикой суммы ионов, а также с динамикой Na, Mg, Ca (см. рис. 4.2, 4.3): Mn (см. рис. 4.4), Cu, Mo;

— имеющие сходство с сезонной динамикой водного стока и/или взвешенного материала (см. рис. 4.2): Al, Zn (см. рис. 4.4);

— не имеющие четко выраженной сезонной динамики: Fe (см. рис. 4.4), V, Ni, Cr, Co, Pb.

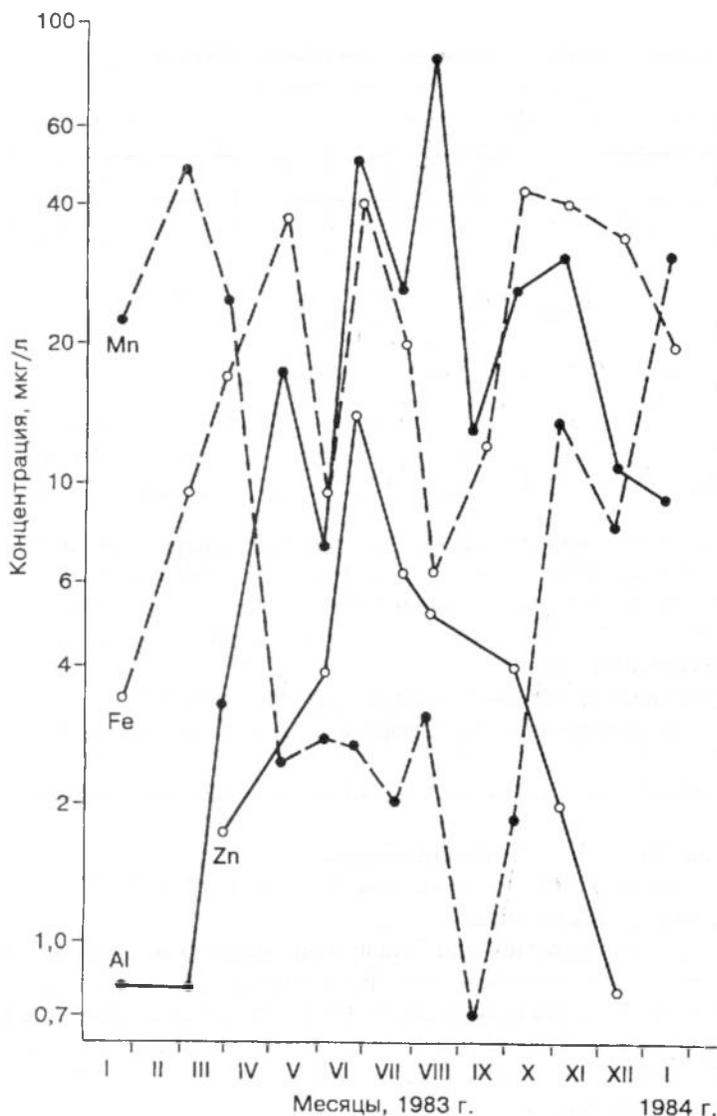


Рис. 4.4. Внутригодовая динамика стока растворенных форм Al, Mn, Fe и Zn через замыкающий створ р. Селенги в 1983 г.

Указанное деление в значительной степени условно и принадлежность элементов к тому или иному типу сезонной динамики концентраций может быть уточнена при наличии более представительных и надежных данных наблюдений.

4. По отношению средних концентраций C_{ϕ} поступающих в Байкал растворенных форм микроэлементов (створ "У-Х", см. табл. 4.2) к соответствующим базовым концентрациям C_B в водной массе Байкала C_{ϕ}/C_B , где C_B — среднее из базовых концентраций в Южном и Среднем Байкале (см. табл. 3.6), можно выделить три группы элементов:

$C_{\phi} > C_{\text{б}}$ — V (1,4), Mn (2,8), Ni (1,4);

$C_{\phi} \approx C_{\text{б}}$ — Fe, Co, Zn, Mo;

$C_{\phi} < C_{\text{б}}$ — Al (0,5), Cr (0,4), Cu (0,7), Pb (0,4).

При выборе только растворенных форм для сравнения с базовыми общими концентрациями в Байкале мы исходили из допущения, что основная масса взвешенных в речной воде веществ оседает в придельтовых районах озера (так называемый конус выноса), а элементный состав собственно водной массы озера формируется, в основном, за счет выноса растворенных форм элементов. Это допущение основано на сделанном нами ранее выводе о том, что микроэлементы в Байкале находятся главным образом в растворенных формах [50, 78] (см. табл. 3.2).

Нет никаких оснований предполагать, что средние концентрации C_{ϕ} , полученные в серии определений в 1983 г., сохраняют постоянство от года к году. Относительно небольшие различия между C_{ϕ} и базовыми уровнями $C_{\text{б}}$ в Байкале в приведенном выше сравнении (с учетом вероятных погрешностей оценок обеих концентраций) свидетельствуют о близости средних концентраций растворенных форм перечисленных элементов в поступающих в Байкал водах Селенги и в водной массе озера.

4.2.2. Утулик

Цикл отбора проб воды в устье р. Утулик в 1983 г. проводился одновременно с исследованием стока микроэлементов с водами Селенги. Пробы воды р. Утулик отбирались практически в те же периоды — с января по декабрь 1983 года в среднем 1 раз в месяц; было отобрано 13 проб. В каждой серии анализировались сухие остатки выпаривания фильтрованных проб, т. е. определялось содержание только растворенных форм элементов. Попытки анализа взвешенного материала успеха не имели из-за низкой его концентрации практически во всех пробах. Определение элементов в сухих остатках (табл. 4.3) выполнялось АЭ- (Al, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Mo, Ag, Ba, Pb) и НА₄-методами (Sc, Zn, Sr, Cs, Co). При расчете стока растворенных форм элементов использовался гидрограф р. Утулик за 1983 г., годовое количество стока было равно 0,56 км³/год. Параметры стока 16 элементов приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.3

Концентрации растворенных форм металлов в воде р. Утулик в 1983 г., мкг/л

Дата отбора	Al	Sc·10 ⁻³	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
19.01	4,5	4,5	0,10	0,20	0,8	23,9	0,05	0,99
01.03	9,7	7,0	0,22	0,26	5,3	14,1	0,06	1,23
04.04	7,1	4,6	0,48	<0,07	1,5	5,06	0,03	0,39
10.05	38	2,8	0,33	0,18	4,4	47,9	0,10	2,0
06.06	12	14	0,15	<0,05	1,3	6,3	0,04	0,68
29.06	22	—	0,55	0,27	2,7	23,3	—	1,22
20.07	—	—	—	0,34	8,5	47,3	0,15	1,7
15.08	18	12	0,51	<0,06	—	6,3	0,06	1,03
08.09	12	12	0,13	0,10	1,0	3,6	0,06	0,91
03.10	16	8,5	0,20	0,13	0,7	5,9	0,03	0,74
04.11	8,5	8,5	0,61	<0,08	2,5	4,2	0,07	0,66
05.12	16	5,8	0,18	<0,08	1,7	4,4	—	0,56

Дата отбора	Cu	Zn	Sr	Mo	Ag	Cs	Ba	Pb
19.01	1,48	4,3	52,1	0,16	0,0057	0,036	4,9	0,90
01.03	3,52	5,0	60,6	0,18	0,0053	0,032	5,3	0,26
04.04	0,27	3,7	27,0	0,11	0,028	—	3,1	0,093
10.05	1,54	3,0	44,7	0,18	0,005	—	<1,7	0,18
06.06	0,83	2,8	—	0,26	0,036	0,010	3,0	0,20
29.06	1,83	—	36,6	0,18	0,028	—	<1,6	0,089
20.07	2,4	3,2	37,1	—	0,047	0,021	<1,4	0,15
15.08	1,4	3,7	31,9	0,11	0,022	—	1,8	0,14
08.09	0,64	3,5	24,9	0,068	0,046	0,041	1,9	0,13
03.10	1,89	3,6	42,8	0,19	0,11	0,025	2,7	0,088
04.11	0,85	1,6	44,5	0,11	0,009	0,022	3,1	0,22
05.12	1,77	1,7	58,4	0,14	0,006	—	4,1	0,088

Примечание: прочерк — отсутствие данных.

Таблица 4.4

Параметры стока растворенных форм микроэлементов в оз. Байкал с водами р. Утулик в 1983 г.

Элемент	\bar{C}_f , мкг/л	P, т/год
Al	16	8,9
Sc	0,012	0,006
V	0,38	0,2
Cr	0,18	0,1
Mn	4,4	2,4
Fe	21	12
Co	0,08	0,05
Ni	1,1	0,6
Cu	2,3	1,3
Zn	3,2	1,8
Sr	36	20
Mo	0,15	0,08
Ag	0,04	0,02
Cs	0,02	0,01
Ba	1,5	0,84
Pb	0,21	0,12

Сравнение средневзвешенных по водному стоку концентраций РФ металлов в реках Утулик и Селенга обнаруживает в большинстве случаев близость вплоть до совпадения средних концентраций этого параметра в стоке обеих рек. Различия более чем в 2 раза (что выходит за пределы возможных погрешностей определений) отмечаются для концентрации Al, Cu и Mo.

4.3. Другие притоки

Помимо чисто утилитарной задачи определения стока в Байкал изучаемых микроэлементов с водами основных притоков научный интерес представляет изучение связи между стоком микроэлементов и общим ионным стоком рек. При большом разнообразии физико-географических и геохимических характеристик водосборных бассейнов, влияющих на формирование гидрохимических характеристик притоков Байкала, такая задача представляется вполне реальной, если в число изучаемых притоков будут входить малые притоки Байкала с большими различиями характеристик ионного стока.

Для решения этой задачи в 1978 г. проведено изучение стока некоторых металлов в 16 притоках Байкала, включая малые реки [105]. Для этого выполнены три цикла отбора проб воды в устьевых створах притоков (табл. 4.5); здесь же приведены основные характеристики водного и химического стока этих рек [19, 104]. Все прито-

Основные характеристики водного и химического стока притоков оз. Байкал [19, 104]

Группа притоков	Река	\bar{C}_m мг/л	Q, км ³ /год	q_{j1}	q_{j2}	q_{j3}
I	Рель	30	0,42	0,84	0,12	0,04
	Хара-Мурин	47	0,80	0,73	—	0,27
II	Верх. Ангара	93	8,0	0,69	0,18	0,13
	Тья	79	1,3	0,79	0,14	0,07
	Бол. Сухая	73	0,12	0,63	0,37	—
	Мангуриха	83	0,25	0,67	0,33	—
	Мысовка	72	0,1	0,61	0,39	—
	Переесная	(<80)	(0,5)	(0,75)	(0,25)	—
	Выдринная	(<80)	(0,4)	—	(0,93)	(0,07)
	Снежная	63	1,55	—	—	1,0
III	Солзан	(<80)	(0,3)	—	—	1,0
	Утулик	81	0,52	—	—	1,0
	Голоустная	150	0,3	0,78	0,16	0,06
IV	Сарма	104	0,15	0,74	0,18	0,08
	Томпуда	118	0,88	—	—	—
IV	Бол. Бугульдейка	309	0,12	0,67	0,16	0,17

Примечание: \bar{C}_m — среднегодовая минерализация [104]; Q — средний многолетний водный сток [19]; $q_{j1, 2, 3}$ — доля годового водного стока, контролируемая каждым циклом отбора проб. Здесь и далее, если не оговорено, цифры в скобках — оценки по косвенным данным.

ки разделены на четыре группы по признаку средней (по годовому водному стоку) минерализации — в соответствии с предложенной К. К. Вотинцевым классификацией — от очень низкой (менее 50 мг/л) до максимальной (р. Бол. Бугульдейка, более 300 мг/л) [86].

Пробы обрабатывались по методике, изложенной в разделе 2.2 (см. рис. 2.1) с аналитическим окончанием только АЭ-методом. Анализировались нефилтрованные пробы, результатом были общие (сумма всех форм) концентрации Al, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Pb в воде притоков (табл. 4.6).

Возможная связь между содержанием изучаемых металлов в воде и минерализацией может быть установлена при сопоставлении средней для k-й группы притоков концентрации \bar{C}_k со средней минерализацией этих притоков. При этом средняя концентрация в j-м притоке рассчитывалась по формуле

$$\bar{C}_j = C_{j1} \cdot q_{j1} + C_{j2} \cdot q_{j2} + C_{j3} \cdot q_{j3}, \quad (4.3)$$

а средняя концентрация в k-й группе определялась как

$$\bar{C}_k = \frac{\sum \bar{C}_j \cdot Q_j}{\sum Q_j}. \quad (4.4)$$

В выражении (4.3) $C_{j1,2,3}$ — концентрация элемента в соответствующем цикле отбора (см. табл. 4.6); q_j — доля водного стока j-го притока, контролируемая этим циклом отбора (см. табл. 4.5), а именно: q_1 — доля водного стока в весенне-летний период, с апреля по август включительно (61—84 % годового водного стока); q_2 — доля водного стока в осенний период, сентябрь—октябрь (12—18 % годового водного стока); q_3 — доля водного стока в зимний период, с ноября по март включительно (6—17 % годового водного стока).

Средние концентрации металлов (сумма взвешенных и растворенных форм) в разных группах 16 притоков оз. Байкал [105]

Параметр	Водный сток (Q), км ³ /год	Средняя минерализация - \bar{C}_m , г/л	Концентрация, мкг/л							
			Al	V	Cr	Fe	Cu	Zn	Pb	
Среднее по группе притоков (\bar{C}_{jk})										
I	1,22	41	58	0,24	0,18	31	0,95	1,0	0,21	
II	12,94	86	126	0,32	0,56	80	0,72	9,1	1,2	
III	1,33	123	171	0,35	0,56	50	0,48	2,7	0,22	
IV	0,12	309	422	0,41	0,7	118	4	—	0,62	
Среднее по всем притокам (\bar{C}_j)	15,6	87	125	0,32	0,53	74	0,74	9,0	1,0	
Средняя концентрация во взвешенных частицах (оценка по кларкам, см. текст) (\bar{C}_{jBM})			980	1,3	1,3	510	0,27	0,64	0,13	

Данные для расчета $q_{1,2,3}$ брались из работы [19]; из этого же источника были взяты значения среднего многолетнего водного стока Q_j . Входящие в выражение (4.4) величины \bar{C}_j и Q_j относятся к притокам к-й группы.

Рассчитанные по формулам (4.3) и (4.4) усредненные концентрации использовались для оценки средних по всем изучаемым притокам концентрации \bar{C}_j по формуле, аналогичной (4.4). Окончательные результаты представлены в табл. 4.6 в виде средних концентраций \bar{C}_{jk} и среднего для всех притоков \bar{C}_j .

По отношению к общей минерализации речных вод в числе исследуемых металлов явно выделяются две группы. К первой относятся Al, V, Cr, Fe, средние концентрации которых следуют за изменением средней минерализации речных вод в выделенных нами четырех группах притоков. Содержание Cu, Zn и Pb в притоках, по-видимому, слабо или совсем не связано с общим содержанием минеральных веществ.

Простым объяснением этих особенностей может служить предположение, что основной вклад в общую концентрацию элементов первой группы вносят терригенные минеральные частицы в составе выносимых реками взвешенных частиц. Другими словами, можно предположить, что элементы первой группы связаны, в основном, со взвешенными частицами, в то время как Cu, Zn и Pb выносятся в Байкал большей частью в растворенных формах.

Для проверки этой гипотезы нами проведена оценка концентраций всех элементов во взвешенных частицах в предположении, что элементный состав частиц приблизительно соответствует среднему элементному составу почв по А. П. Виноградову [110]. Концентрацию минеральной взвеси (C_{BM}) в водах притоков приближенно можно оценить как разность между общей минерализацией (C_M) (см. табл. 4.5) и концентрацией суммы ионов: $C_{BM} = C_M - C_\Sigma$. Последняя величина для всех притоков была рассчитана исходя из приведенных в [104] данных о среднегодовом ионном стоке. В последней строке табл. 4.6 приведены результаты расчета средних по водному стоку концентраций элементов \bar{C}_{jBM} в воде изучаемых притоков,

приходящихся на минеральную взвесь; расчет сделан по соотношению $\bar{C}_{jBM} = C_{BM} \times$ (кларк в почве)_j.

Несмотря на грубый, сугубо качественный характер оценок, видно, что по соотношению $\bar{C}_j / \bar{C}_{jBM}$ металлы делятся на выделенные нами две группы, а сами эти отношения подтверждают наше предположение о связи элементов первой группы преимущественно с минеральными взвешенными частицами. В частности, значительное превышение \bar{C}_{jBM} над \bar{C}_j для Al, V, Cr, Fe (в 2,5—8 раз) свидетельствует либо о большом завышении доли взвешенного материала в общей минерализации вод притоков, либо о более низких кларках этих элементов в почвах и подстилающих горных породах в водосборных бассейнах притоков.

4.4. Общее поступление в озеро и задачи мониторинга

4.4.1. Общее поступление в озеро

Сводка всех результатов определения растворенных форм элементов в притоках Байкала, полученных нами в период 1974—1983 гг. [50, 57, 105, 106] приведена в табл. 4.7. Из этой совокупности данных наиболее достоверными следует признать усредненные по годовому водному стоку концентрации в Селенге (1983 г. [106]), в притоках (1978 г. [105]) и в р. Утулик (1983 г.). Результаты первых измерений в 1974—1979 гг. (АЭ- и НА₁-методы [50, 57]) получены по небольшому числу проб и носили, в основном, рекогносцировочный характер. Они могут лишь иллюстрировать вариации концентраций и служить, в ряде случаев, дополнением к должным образом систематизированным данным других серий измерений.

Таблица 4.7

Концентрации растворенных форм микроэлементов в притоках оз. Байкал и в речных водах гидросферы, мкг/л

Элемент	р. Селенга		Другие притоки		р. Утулик	Речные воды Гидросферы [96, 102]
	1974—1979 гг. [57]	1983 г. [106]	1974—1979 гг. [57]	1978 г. [105]*	1983 г.	
Al	6	36	2—780	58—422	16	50
Sc	0,006—0,09	—	—	—	0,012	0,004
V	—	0,59	0,06—0,75	0,2—0,4	0,38	1
Cr	0,7	0,22	0,1—5,7	0,2—0,7	0,18	1
Mn	20	3,3	3—23	—	4,4	10
Fe	63	22	27—176	31—118	21	40
Co	0,03	0,05	—	—	0,08	0,1
Ni	0,9	0,6	0,1—1,5	—	1,1	0,5
Cu	2,8	0,6	0,4—5,2	0,9—4,0	2,3	7
Zn	17—19	6,2	—	1,0—9,1	3,2	2
Se	0,2—0,8	—	—	—	—	0,2
Br	11—16	—	—	—	—	20
Sr	—	—	—	—	36	50
Mo	0,5—3	0,8	0,8—3,6	—	0,15	1
Ba	20—60	—	—	—	1,5	20
Pb	—	0,2	(<0,1)—8	0,2—1,2	0,21	1

Примечание. Прочерк — элемент не определялся. * Общее содержание (раствор + взвесь).

В целом средние концентрации растворенных форм элементов во всех изученных притоках Байкала оказались ниже кларков растворенных форм этих элементов в речных водах гидросферы (см. табл. 4.7, последняя колонка), согласно оценкам А. А. Ярошевского [96]. При этом следует принять во внимание, что приведенный в табл. 4.7 диапазон вариации средних концентраций по притокам (1978 г. [105]) отражает общее содержание элемента (сумма ВМ + РФ). Таким образом, вся совокупность приведенных в табл. 4.7 данных явно недостаточна для точной оценки общего поступления растворенных форм указанных элементов в озеро с речными водами. Более или менее приемлемые значения общего поступления были определены путем экспертной оценки наиболее достоверных значений средних концентраций отдельно для р. Селенга (около 50 % химического стока в озеро) и для остальных притоков.

Эти оценки представлены в табл. 4.8; здесь же приведены данные по стоку трех макрокомпонент гидрохимического состава — Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- . Для дальнейшего использования в балансовых расчетах в табл. 4.8 содержатся данные по выносу из озера всех перечисленных веществ с водами Ангары. Средние значения концентрации \bar{C} в Селенге и остальных притоках получены следующим образом.

Селенга. В качестве средневзвешенных по водному стоку значений \bar{C} использовались результаты наших наблюдений в 1983 г. (см. табл. 4.1 и 4.2) [106]. Значения \bar{C} для Sc и Ba получены путем усреднения данных, полученных в 1974—1979 гг. (см. табл. 4.7 [57]).

Таблица 4.8

Принятые средние (по водному стоку) концентрации растворенных форм некоторых микроэлементов и макрокомпонент в воде р. Селенги и остальных притоков и оценки их поступления и выноса в оз. Байкал (\bar{C} , мкг/л; P, т/год)

Элемент	р. Селенга		Остальные притоки		Общее поступление в озеро, P _г	Вынос в Ангару	
	\bar{C}	P	\bar{C}	P		\bar{C}	P _A
МИКРОЭЛЕМЕНТЫ							
Al	36	1044	40	1200	2244	68	4080
Sc	0,020	0,58	(0,004)	0,12	0,14	0,004	0,24
V	0,59	17	0,3	9	26	0,38	23
Cr	0,22	6,4	0,5	15	21	0,53	32
Mn	3,3	96	7	210	306	1,5	90
Fe	22	640	70	2100	2740	30	1800
Co	0,05	1,5	(0,05)	1,5	3,0	0,047	2,8
Ni	0,61	18	0,4	12	30	0,51	31
Cu	0,64	19	1,7	51	70	1,1	33
Zn	6,2	180	(4,3)	129	309	4,3	258
Mo	0,8	23	1,7	51	74	0,78	47
Ba	40	1160	(6)	180	1340	5,8	348
Pb	0,21	6,1	1,0	30	36	0,45	27
МАКРОИОНЫ							
Na^+	$5,8 \cdot 10^3$	$168 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$	$108 \cdot 10^3$	$276 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$	$216 \cdot 10^3$
SO_4^{2-}	$17 \cdot 10^3$	$493 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$	$180 \cdot 10^3$	$673 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^3$	$330 \cdot 10^3$
Cl^-	2200	$64 \cdot 10^3$	780	$23 \cdot 10^3$	$87 \cdot 10^3$	440	$26 \cdot 10^3$

Остальные притоки. В качестве средних значений \bar{C} для Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Mo были приняты средние геометрические величины в диапазоне концентраций, полученных в 1974—1979 гг. (см. табл. 4.7). Для тех элементов, по которым отсутствовали данные прямых измерений РФ (Sc, Co, Zn, Ba), за неимением других данных, значения \bar{C} в речных водах, принимались равными средним концентрациям в воде озера (см. табл. 3.7). Средние концентрации сульфатов (SO_4^{2-}) и хлоридов (Cl^-) в притоках взяты из работы [95]. Средняя концентрация Na^+ была принята такой же, как в водах озера, т. е. 3,6 мг/л [95].

Для расчета выноса растворенных форм микроэлементов и макроионов с водами Ангары было принято, что состав вытекающей воды приблизительно тот же, что и в среднем для всего Байкала (см. табл. 3.7). Средние для Байкала значения концентраций Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- были взяты из работы [95].

При расчете годового поступления в Байкал и выноса из озера средние концентрации \bar{C} умножались на величину водного стока: соответственно на $29 \text{ км}^3/\text{год}$ для Селенги, на $30 \text{ км}^3/\text{год}$ для остальных притоков и на $60 \text{ км}^3/\text{год}$ для Ангары.

Приведенные в табл. 4.8 оценки поступления P_T и выноса P_A макро- и микроэлементов были использованы в расчетах баланса этих веществ в озере (см. гл. 10).

4.4.2. Задачи мониторинга

Важным условием мониторинга является возможность измерения обеих составляющих суммарной концентрации C_i , т. е. растворенной (жидкой) и твердой составляющих стока. При этом, как уже отмечалось выше, в качестве растворенных форм условно можно принять все химические формы вещества, находящиеся в фильтрате водной пробы после прохождения через принятый для данного определения тип фильтра (например, мембранный фильтр с размером пор порядка 0,4 мкм).

Таким образом, практический подход к мониторингу поступления химических элементов с водами притоков подразумевает регулярные измерения двух групп параметров и переменных химических стока:

— многократные измерения концентраций растворенных и взвешенных форм элемента в речной воде в годовом цикле отбора (не менее 10—12 проб в течение года) в устьевом участке притока;

— одновременное измерение водного стока (годовой гидрограф) и стока взвешенных частиц.

При организации мониторинга следует учесть, что около 80 % водного стока в озеро приходится на долю девяти притоков, каждый из которых имеет средний годовой сток более 1 % от суммарного: Селенга (50 %), Верхняя Ангара (13,6 %), Баргузин (6,6 %), Снежная (2,6 %), Турка (2,5 %), Тья (1,9 %), Томпуда (1,5 %), Кика (1,4 %), Хара-Мурин (1,4 %) (см. табл. 1.2). При этом основная доля антропогенного химического стока будет, без сомнения, приходиться на долю рек с развитой хозяйственной деятельностью в водосборных бассейнах, таких как Селенга, Верхняя Ангара и Баргузин. Это означает, что ожидаемая доля общего химического стока антропогенных веществ с водами указанных девяти притоков будет, по крайней мере, не ниже 90 %. Рост антропогенной составляющей химического стока в современный период можно оценить не выше 1—3 % в год, в среднем не более 20 % за десятилетие. Исходя из этой оценки, периодичность наблюдений на каждом притоке — одна съемка в 5—7 лет, будет вполне достаточной для определения трендов поступления кон-

тролируемых веществ в озеро с речными водами. Разумеется, это лишь усредненная оценка, а на практике периодичность наблюдений (т. е. пробоотбора в течение годового цикла) следует поставить в прямую зависимость от вклада каждого притока в суммарный химический сток.

Таким образом, в программе мониторинга химических элементов (металлы и микроэлементы) в речных водах мы выделяем две группы притоков:

I. Крупные, с суммарным водным стоком около 80 % и химическим стоком более 90 % от общего (девять вышеуказанных рек);

II. Мелкие, с вкладом менее 1 % (каждый) в общий водный и химический стоки; наиболее значительные из них (с долей более 0,2 % в водном стоке) — Утулик, Солзан, Бол. Речка, Голоустная, Мантуриха, Безымянная, Сарма, Кабанья, Бол. Сухая, Бугульдейка, Переемная.

Все эти притоки несут более 85 % водного и химического стока в озеро. С учетом всех замечаний можно предложить следующую схему периодичности годовых циклов наблюдений:

— для рек I группы — один раз в 3—7 лет в зависимости от ранга в водном стоке (Селенга — 3 года, Хара-Мурин — 7 лет);

— для рек II группы — один раз в 7—10 лет, с таким же принципом ранжирования.

В такой схеме ежегодными наблюдениями будут охвачены устьевые участки в среднем 3—4 рек, что вполне доступно для современного уровня затрат на мониторинг. Как было отмечено выше (раздел 4.1), подробные (10—15 отборов в год более или менее равномерно по основным гидрологическим фазам) наблюдения на одном притоке имеют гораздо большую ценность, чем отрывочный и хаотичный пробоотбор одновременно на нескольких притоках (при том же количестве проб).

Глава 5

ПОСТУПЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АТМОСФЕРЫ НА ПОВЕРХНОСТЬ ОЗЕРА БАЙКАЛ И ВОДОСБОРНЫЙ БАССЕЙН

Одной из важных приходных частей баланса химических элементов в оз. Байкал являются атмосферные выпадения на водную поверхность озера и на водосборный бассейн. Из общих соображений понятно, что атмосферный поток на зеркало озера должен быть намного меньше поступления с речным стоком. Это подтверждается многочисленными оценками, сделанными по данным прямых наблюдений за атмосферными потоками специфических (т. е. свойственных природному гидрохимическому фону) веществ (см., например [101, 109]). Более сложным является вопрос о вкладе атмосферного потока в баланс техногенных веществ, отсутствующих в природном фоне. Убедительными примерами важной роли дальнего атмосферного переноса и атмосферных выпадений в загрязнении Байкала являются продукты ядерных испытаний и аварий [112—115], а также пестициды, обнаруживаемые в заметных количествах в воде озера, гидробионтах и донных отложениях [116, 117].

В 1980-х годах отмечалось влияние региональных и местных источников промышленных выбросов в атмосферу на кислотность снежных и дождевых осадков, выпадающих на водосборный бассейн озера [118].

Другим примером влияния атмосферного источника на состояние озера могут служить выпадения промышленной пыли на поверхность и водосборный бассейн оз. Мичиган, которые внесли основной вклад в загрязнение этого озера тяжелыми металлами [119].

Помимо непосредственного воздействия на гидрохимические характеристики вод оз. Байкал и его притоков, выпадение микроэлементов из атмосферы на подстилающую поверхность в регионе Байкала может стать источником повышения уровней техногенных металлов в почве и биоте; последствия этого воздействия также необходимо оценивать и прогнозировать.

По мнению многих исследователей, наиболее простой методологический подход к изучению потока микроэлементов на подстилающую поверхность состоит в анализе проб снежного покрова. При этом снежный покров рассматривается как удобный естественный планшет, задерживающий и сохраняющий (за период от начала его формирования до начала снеготаяния) все формы атмосферных выпадений на подстилающую поверхность [120, 121, 135].

Определение потоков элементов из атмосферы на водную поверхность озера в теплый период года методически гораздо сложнее осуществить из-за трудностей в

организации отбора проб на открытой акватории озера. Тем больший интерес представляют данные о содержании элементов в дождевых осадках, полученные на береговых и островных станциях наблюдений.

5.1. Атмосферный аэрозоль

Впервые исследование элементного состава атмосферного аэрозоля в регионе Байкала предпринято нами в 1974 г. [50]. Пробы аэрозоля отбирались в период 28 мая — 2 июня 1974 г. с самолета на фильтры АФА, через которые прокачивался заборный воздух; высота полета — от 200 до 1000 м над уровнем земли. Было отобрано 5 проб над основными источниками атмосферного загрязнения (см. рис. 1.1): Иркутско-Черемховский промышленный район, Байкальск, Улан-Удэ — Селенгинск. Одна “фоновая” проба была отобрана над Северным Байкалом.

Таблица 5.1

Содержание некоторых элементов в атмосферном аэрозоле над различными районами региона оз. Байкал (отбор 28 мая — 2 июня 1974 г.) [50]

Элемент	Иркутск—Шелехов		Ангарск		Усолье-Сибирское—Черемхово	
	1	2	1	2	1	2
Na	2,7 %	1900	0,5 %	1100	1,6 %	1600
Ca	21 %	15 000	16 %	33 000	25 %	25 000
Sc	23	1,6	30	6,1	34	3,4
Cr	200	14	140	28	140	14
Fe	5 %	3500	4,8 %	9700	4,6 %	4600
Co	40	2,8	55	11	51	5,1
Sb	11	0,8	10	1,9	10	0,98
Cs	—	—	—	—	—	—
Ba	170	12	220	44	200	20
La	57	4,0	70	14	62	6,2
Eu	1,5	0,11	2	0,40	1,8	0,18
Hf	10	0,68	3	2,6	12	1,2
Th	26	1,8	35	7,1	36	3,6
Концентрация пыли, мкг/м ³		70		200		100

Элемент	Байкальск		Улан-Удэ—Селенгинск		Сев. Байкал		Кларк земной коры [4,96,122]
	1	2	1	2	1	2	
Na	7,7 %	10 000	1,3 %	520	6 %	120	2,0—2,5 %
Ca	26 %	34 000	11,5 %	4600	<45 %	<900	3,0—3,8 %
Sc	77	10	20	0,82	29	0,058	10—17
Cr	200	26	120	4,8	<1000	<2	83—99
Fe	4,5 %	5800	5,2 %	2100	8,5 %	170	4,4—5,3 %
Co	75	9,8	35	1,4	42	0,085	18—23
Sb	13	1,7	—	—	<30	<0,06	0,2—0,5
Cs	5,5	0,71	15	0,60	<25	<0,05	3,7—4,3
Ba	280	37	210	8,3	310	0,62	470—650
La	140	18	65	2,6	100	0,20	30—34
Eu	5,2	0,68	1,4	0,058	<3	<0,006	1,2—1,3
Hf	24	3,1	6,5	0,26	<25	<0,05	1—4
Th	77	10	23	0,91	<25	<0,05	10—13
Концентрация пыли, мкг/м ³		130		40		2	

Примечание: 1 — относительная концентрация, % (обозначено) или мкг/г; 2 — концентрация в воздухе, нг/м³.

Результаты НА₁-анализа экспонированных фильтров АФА в виде концентрации микроэлементов в атмосферном аэрозоле, приведенные в табл. 5.1 [50], наглядно демонстрируют значительно более высокую степень загрязнения пылью атмосферы над промышленными районами Прибайкалья по сравнению с фоном над Сев. Байкалом. В то же время все пробы имеют близкий элементный состав аэрозоля, выраженный в виде относительных концентраций элементов. Это указывает на довольно слабое влияние промышленных выбросов на состав аэрозоля, которое могло бы проявиться в обогащении пыли техногенными элементами из тех, что перечислены в табл. 5.1 за исключением Na и Co, заметно обогащающих аэрозоль в районе Байкальска. Обращает на себя внимание также высокая по сравнению с кларком для земной коры концентрация Ca в аэрозоле. Превышение в десятки раз содержания Sb над кларком объясняется высокой летучестью этого элемента.

Таким образом, анализ данных табл. 5.1 приводит к выводу о том, что элементный состав атмосферного аэрозоля над промышленными районами Прибайкалья близок к составу терригенной пыли. В то же время запыленность атмосферы над этими районами в период отбора проб в десятки раз превышала фоновый уровень содержания пыли над Сев. Байкалом. При этом следует отметить, что приведенные в табл. 5.1 концентрации являются средними величинами для всего маршрута пробоотбора, длина которого составила от десятков километров в промышленных районах до 200 км над Северным Байкалом.

5.2. Микроэлементы в атмосферных осадках

Анализ проб снежного покрова был положен нами в основу программы исследований по оценке потоков микроэлементов из атмосферы на поверхность оз. Байкал и водосборный бассейн, начатых в 1974 г. с изучения атмосферных потоков микроэлементов на Юж. Байкал [16]. В дальнейшем (1979—1981 гг.) сеть пробоотбора была расширена на среднюю и северную части озера, а также на прилегающие к котловине озера горные хребты, которые рассматривались нами как фоновые районы суши (см. рис. 5.1) [50, 52, 120, 121]. Помимо этого, летом 1982 г. было отобрано несколько проб дождевых осадков в береговой полосе в долине р. Мишиха (рис. 5.1). Всего за период исследований (1974—1981 гг.) отобрано около 200 проб снежных осадков в фоновых районах региона.

5.2.1. Снежные осадки

Снег отбирался, как правило, в конце зимнего сезона перед началом интенсивного снеготаяния (конец марта — начало апреля). Колонка (кern) снежного покрова отбиралась с фиксированной площади на ледовом покрове и на ровных открытых площадках на суше на всю глубину от поверхности до льда либо почвы. При отборе использовались специальные полиэтиленовые совки и стандартные снегомеры, при этом измерялись высота и плотность снежного покрова. Снежная масса пробы общим весом 4—6 кг помещалась в полиэтиленовые пакеты и хранилась при отрицательной температуре. В лабораторных условиях снежная масса взвешивалась, протаивалась в сосуде из оргстекла, после чего поступала на дальнейшую обработку. Полная схема процедуры анализа снежных проб изложена в гл. 2 (см. рис. 2.2).

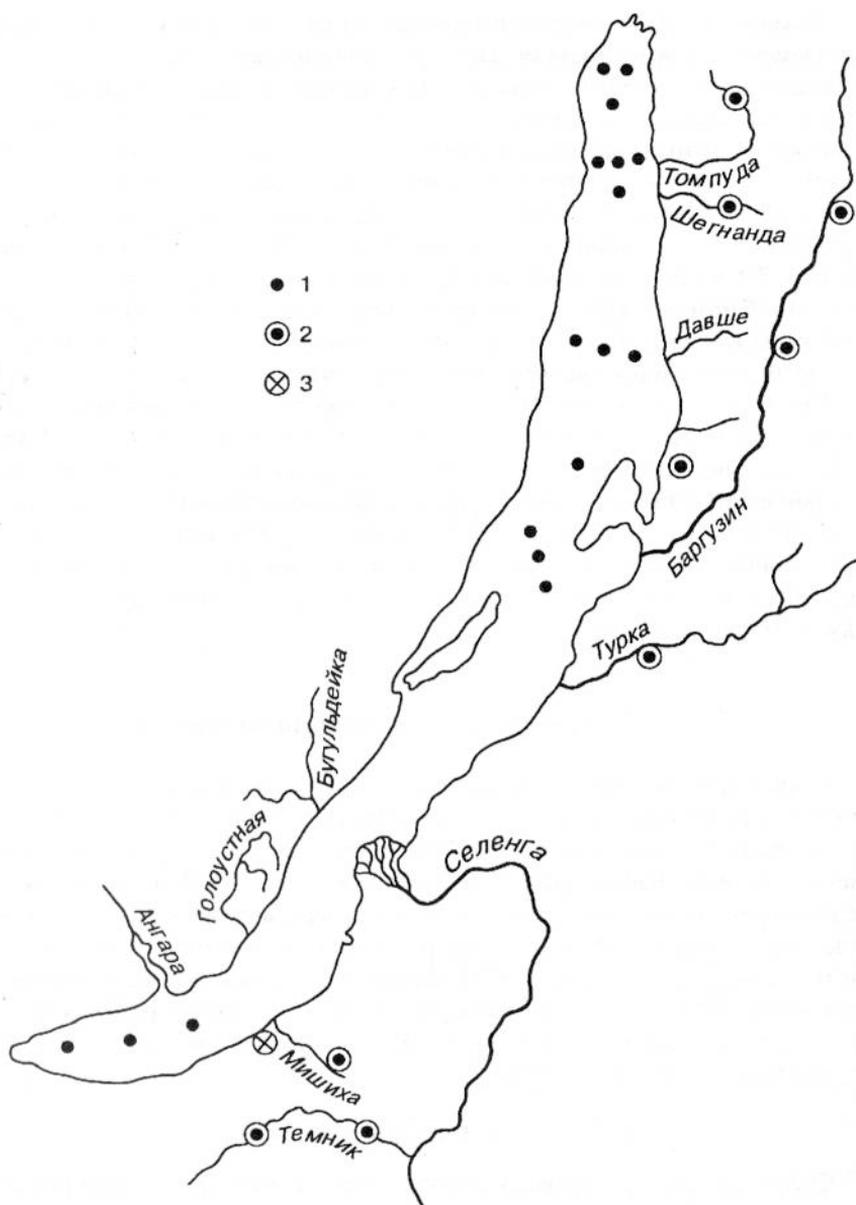


Рис. 5.1. Схема отбора проб атмосферных осадков:

1 — снег на льду озера (1979 г.); 2 — снег на суше (1981 г.); 3 — дождевые осадки (1982 г.).

Конечными результатами анализа были концентрации основных ионов и микроэлементов в растворе жидкой фазы (РФ) и в труднорастворимых частицах (ТРЧ) снежных осадков (мкг/л в пробе и г/т (млн⁻¹, ppm) для твердого вещества частиц).

В табл. 5.2—5.4 представлены результаты НА-анализа снежных проб в виде концентраций элементов в ТРЧ и РФ в талой снежной воде.

Содержание элементов в труднорастворимой фазе проб снежного покрова на льду оз. Байкал, млн⁻¹

Элемент	Юж. Байкал		Сред. Байкал 1979 г. [121]	Сев. Байкал 1979 г. [121]	Кларк для земной коры [122]
	1976—1977 гг. [52]	1979 г. [121]			
Sc	$\frac{17}{2-31}$	$\frac{18}{14-25}$	$\frac{7}{6-10}$	$\frac{24}{11-69}$	10
Cr	$\frac{110}{51-210}$	$\frac{93}{64-130}$	$\frac{670}{59-1800}$	$\frac{210}{120-720}$	83
Fe	$\frac{42 \cdot 10^3}{(19-72) \cdot 10^3}$	$\frac{43 \cdot 10^3}{28-61}$	$\frac{19 \cdot 10^3}{(15-24) \cdot 10^3}$	$\frac{46 \cdot 10^3}{(30-83) \cdot 10^3}$	$46 \cdot 10^3$
Co	$\frac{12}{8-18}$	$\frac{24}{16-29}$	$\frac{18}{5-46}$	$\frac{14}{7-26}$	18
Zn	—	$\frac{32}{12-62}$	—	—	68
Rb	$\frac{48}{30-99}$	—	$\frac{35}{25-40}$	$\frac{110}{65-230}$	150
Sb	$\frac{6,5}{3,5-12}$	$\frac{4,5}{0,6-15}$	$\frac{2,7}{0,5-6,0}$	$\frac{10}{3,7-39}$	0,5
Cs	$\frac{7,2}{3-13}$	$\frac{4,3}{2-9}$	$\frac{2,9}{1,8-4,5}$	$\frac{7,2}{3,1-12}$	3,7
Ba	$\frac{480}{240-720}$	$\frac{950}{590-1700}$	$\frac{480}{370-630}$	$\frac{940}{450-1300}$	650
La	—	$\frac{35}{21-55}$	—	—	30
Ce	$\frac{74}{4-150}$	$\frac{120}{46-180}$	$\frac{49}{33-63}$	$\frac{120}{31-300}$	70
Eu	$\frac{1,6}{0,8-2,8}$	$\frac{0,7}{0,4-1}$	$\frac{0,5}{0,4-0,8}$	$\frac{1,2}{0,8-2,7}$	1,3
Th	$\frac{19}{8-32}$	$\frac{24}{12-41}$	$\frac{5}{3-7}$	$\frac{15}{8-50}$	13
U	$\frac{11}{6-13}$	$\frac{22}{2-31}$	$\frac{12}{9-16}$	$\frac{11}{6-17}$	2,5
Концентрация ТРЧ в талой снежной воде, мг/л	$\frac{54}{18-110}$	$\frac{40}{28-93}$	$\frac{9}{6-15}$	$\frac{8}{3-26}$	—

Примечание. Над чертой — среднее значение, под чертой — разброс данных. Прочерк — нет данных.

Данные об элементном составе собственно ТРЧ, выпавших в составе снежных осадков на лед озера (см. табл. 5.2) и на водосборный бассейн (см. табл. 5.3), содержат информацию об особенностях поступления химических элементов в озеро с атмосферными осадками.

Прежде всего обращает на себя внимание практическое совпадение результатов анализа ТРЧ в снежных осадках на ледовом покрове Юж. Байкала, полученных НА₁-методом (съёмка 1976—1977 гг. [52]) и НА₃-методом (съёмка 1979 г. [121], см. табл. 5.2). Это совпадение косвенно подтверждает правильность определений элементов, выполненных НА₁-методом (“абсолютный” вариант ИНАА) без применения геохимических эталонов сравнения.

В целом концентрации элементов в ТРЧ в снеге, выпавшем на лед озера и на сушу, довольно близки, хотя в ряде случаев (Cr, Sb, Ce) имеются значительные расхождения между концентрациями на льду озера и на суше.

При этом концентрации тех элементов, по которым имеются литературные данные (Na, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As и Sb), не выходят за пределы диапазона концент-

Таблица 5.3

Содержание элементов в труднорастворимых частицах в пробах снежного покрова, отобранных в фоновых районах суши региона оз. Байкал (съёмка 1981 г.), мгл⁻¹ [120, 121]

Элемент	С у ш а				Глобальный фон, аэрозоль над континентом [123]	Кларк для земной коры [122]
	Южный Байкал		Северный Байкал			
	среднее	разброс	среднее	разброс		
Na, %	0,6	0,3—1,0	0,5	0,13—1,6	0,5—3	2,5
K, %	—	(0,7)—1,5	0,6	(0,3)—1,2	—	2,5
Ca	3	—	3,5	—	—	2,96
Sc	17	5,8—23	5	2—12	9—28	10
Cr	744	135—1620	170	110—240	80—800	83
Fe, %	3,6	1,4—4,8	1,4	0,6—3,3	1—5	4,6
Co	25	9—39	11	5—23	20—80	18
Ni	250	80—520	68	66—70	30—460	58
Zn	470	260—1020	290	—	200—18000	83
As	20	4—35	26	6—114	5—740	1,7
Rb	35	15—62	20	3—48	—	150
Sb	41	21—83	21	19—24	2—300	0,5
Cs	4,4	2,3—6,4	2,3	0,9—3,3	—	3,7
Ba	575	260—1080	360	185—720	—	650
La	42	15—59	15	4,7—50	—	29
Ce	78	29—110	17	3,6—80	—	70
Eu	1,4	0,7—1,8	0,6	0,3—1,1	—	1,3
Th	14	5,2—19	4	1,6—9,5	—	13
U	6,5	2,5—8,8	3	1,2—4,7	—	2,5
Концентрация ТРЧ в снежной талой воде, мг/л		4,5—7,6		7,6—8,7		

Примечание. Прочерк — нет данных.

раций в атмосферном аэрозоле над фоновыми районами континентов (см. табл. 5.3). Диапазоны фоновых концентраций были определены нами из опубликованных данных, содержащихся в обзоре [123]. Стоит отметить, что концентрации перечисленных элементов (за исключением Cr и Fe) в снежных осадках в регионе Байкала находятся в нижней половине диапазона фоновых значений (см. табл. 5.2 и 5.3).

По отношению к кларкам земной коры элементы в составе труднорастворимых частиц можно разделить на три группы:

— элементы в “норме”, т. е. их концентрации в ТРЧ примерно соответствуют кларкам: Ca, Sc, Fe, Co, Ni, Cs, Ba, La, Ce, Eu, Th, U;

— элементы, которыми обогащены ТРЧ во всех районах, включая глобальный фон: Cr, Zn, As, Sb;

— элементы, содержание которых в ТРЧ ниже кларка литосферы: Na, K, Rb.

Первую из этих групп формируют элементы явно терригенного происхождения, прочно связанные с минеральной основой аэрозоля. Ко второй группе относятся так называемые “летучие” элементы, обогащающие аэрозольные частицы во всех районах земного шара [123]; так же как и элементы третьей группы, они довольно легко переходят в раствор. Третья группа — элементы, присутствующие в атмосфере преимущественно в легкорастворимых формах.

Концентрации растворенных форм элементов в снежном покрове фоновых районов региона оз. Байкал в 1979—1981 гг., мкг/л [52, 120, 121]

Элемент	Южный Байкал			Средний Байкал	Северный Байкал		Глобальный фон в дождевых осадках над континентами 1960—1970 гг. [12, 123]
	Суша	Ледовый покров		Ледовый покров	Суша	Ледовый покров	
	1981 г. [120, 121]	1976—1977 г. [52]	1979 г. [121]	1979 г. [121]	1981 г. [120, 121]	1979 г. [121]	
I	2	3	4	5	6	7	8
Na	$\frac{540}{95-1270}$ 230	$\frac{760}{270-160}$	—	—	100	—	90—56 000
K	$\frac{60-360}{1340}$	—	—	—	200	—	—
Ca	$\frac{460-3020}{0,006}$	—	—	—	230	—	—
Sc	$\frac{0,003-0,01}{0,24}$	$\frac{0,004}{0,001-0,006}$	0,007	0,01	0,0015	0,006	0,003—3
Cr	$\frac{0,15-0,41}{14}$	$\frac{0,5}{0,2-2,5}$	0,30	0,45	0,27	0,23	0,1—12
Fe	$\frac{6,4-18}{0,08}$	$\frac{18}{6-54}$	19	22	7	13	16—4000
Co	$\frac{0,03-0,11}{0,32}$	$\frac{0,17}{0,02-0,40}$	0,21	0,10	0,01	0,06	0,04—4
Ni	$\frac{0,16-0,50}{19}$	—	—	—	0,08	—	0,02—7
Zn	$\frac{5,5-44}{0,15}$	$\frac{10}{2-39}$	15	7	6	7	10—260
As	$\frac{0,01-0,32}{0,15}$	—	—	—	0,01	—	0,007—0,1
Se	—	$\frac{0,27}{0,03-0,78}$	0,07	0,06	—	—	0,2—0,9
Br	—	$\frac{6,7}{3-16}$	0,85	3,9	—	1,0	0,8—460
Rb	$\frac{0,22}{0,09-0,32}$	$\frac{0,26}{0,14-0,40}$	—	—	0,06	—	—

Окончание табл. 5.4

1	2	3	4	5	6	7	8
Sr	$\frac{10}{(0,7)-27}$	—	11	5,5	0,8	5	—
Sb	$\frac{0,09}{(0,03)-0,13}$	$\frac{0,06}{0,02-0,12}$	0,10	0,07	0,04	0,13	0,3—5
Cs.	$\frac{0,010}{0,005-0,015}$	$\frac{0,011}{0,006-0,0017}$	0,02	0,027	0,002	0,005	—
Ba	$\frac{4,7}{3,2-5,7}$	$\frac{10}{7-16}$	10	14	1,0	2,7	—
La	—	$\frac{0,04}{0,01-0,10}$	—	—	—	—	—
Ce	$\frac{0,04}{0,021-0,055}$	$\frac{0,08}{0,01-0,26}$	0,50	0,50	0,02	0,08	—
Eu	$\frac{6 \cdot 10^{-4}}{(2-11) 10^{-4}}$	$\frac{9 \cdot 10^{-4}}{(3-36) 10^{-4}}$	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—
Hg	—	$\frac{0,19}{0,09-0,35}$	—	—	—	—	—
Th	$\frac{0,002}{0,0006-0,004}$	$\frac{0,005}{0,004-0,006}$	0,01	0,013	0,0015	0,006	—
U	$\frac{0,04}{0,009-0,086}$	$\frac{0,07}{0,06-0,09}$	0,05	0,14	<0,002	0,03	9—40

Примечание. Над чертой — среднее, под чертой — разброс значений. Прочерк — нет данных.

Абсолютные концентрации элементов (мкг/л) в составе ТРЧ в снежных осадках можно рассчитать, умножив приведенные в табл. 5.2 и 5.3 относительные концентрации (млн⁻¹) на соответствующие значения концентрации ТРЧ в талой снежной воде (см. табл. 5.2, 5.3, последние строки). Интересно отметить, что концентрация ТРЧ в снежном покрове на льду Юж. Байкала (40—54 мг/л) в 5—7 раз превышает концентрацию в снеге на льду Сред. и Сев. Байкала (см. табл. 5.2). С другой стороны, концентрации ТРЧ в снежном покрове в фоновых горных районах побережья Юж. и Сев. Байкала практически совпадают и близки к среднему уровню содержания ТРЧ в снеге на льду Юж. и Сев. Байкала (5—9 мг/л, см. табл. 5.3). Эти факты свидетельствуют о значительной запыленности атмосферы над Юж. Байкалом, причиной которой, несомненно, служат промышленные атмосферные выбросы (см. табл. 5.1).

Перечень элементов, которые могли быть определены в водной фазе снежных проб (см. табл. 5.4), практически совпадают с составом элементов, определенных в ТРЧ (см. табл. 5.3), однако в нем присутствуют три новых элемента — Se, Br и Sr, содержание которых в ТРЧ было ниже предела обнаружения, а также Hg. Из этого можно сделать заключение, что эти элементы в атмосферных осадках практически полностью находятся в легкорастворимых формах, т. е. полностью переходят в водную фазу при выпадении на водную поверхность озера.

Анализ данных табл. 5.4 позволяет выявить некоторые особенности распределения растворенных форм элементов в снежных осадках в регионе. Прежде всего обращает на себя внимание снижение концентраций РФ большинства элементов при переходе от ледовой поверхности озера к суше. Особенно явно это выражено в северной части региона — за исключением Cg и Zn, содержание растворенных форм элементов в снеге на льду озера в несколько раз выше, чем на суше. Объяснением этому могут служить как разница в уровне осадков, так и различия в дисперсном составе аэрозоля над сушей и над озером. Действительно, над озером (т. е. в десятках километров от суши) медианный размер аэрозоля может оказаться заметно меньше, чем над сушей, что имеет следствием повышение доли РФ элементов в снежном растворе за счет увеличения удельной поверхности частиц. Другим объяснением указанных различий в концентрациях может служить более высокая интенсивность испарения снежного покрова на льду озера.

Сравнение концентраций РФ элементов между отдельными частями озера/суши указывает на более высокое содержание большинства элементов в снежном покрове, выпавшем на южную часть (лед и суша) региона, как это имело место и для ТРЧ (см. табл. 5.2, 5.3). Практически для всех элементов самые низкие концентрации РФ отмечаются в снежном покрове на севере территории (лед и суша).

В целом сравнение наших результатов с данными о содержании элементов в дождевых осадках над фоновыми континентальными районами (см. табл. 5.4, последняя колонка) позволяет отнести атмосферные осадки на акваторию озера и водосборный бассейн к категории наиболее чистых осадков (по уровню изученных элементов), характерных для внутриконтинентальных горных районов планеты.

5.2.2. Дождевые осадки

В июне—августе 1982 г. в пункте, расположенном в незагрязненном районе побережья Юж. Байкала (долина р. Мишиха, см. рис. 5.1), были отобраны три пробы дождевых осадков, каждая из которых представляет собой сливную пробу осадков за 30—40 дней экспозиции пробоотборника. Анализ был выполнен по обычной схеме

Содержание растворенных форм микроэлементов в дождевых осадках в прибрежной зоне Юж. Байкала (июнь–август 1982 г.), мкг/л

Элемент	Среднее мин — макс	В снегу на суше (Юж. Прибайкалье, см. табл. 5.4)	Глобальный фон в дождевых осадках над континентами* (1960—1970 гг.) [12, 123]
Al	55 26–85	—	11—1700
V	1,8 1,1–2,4	—	4—9
Cr	0,7 0,5–0,9	0,24 0,15–0,41	0,1—12
Mn	3,3 2,5–4,1	—	2—8
Fe	51 34–69	14 6–18	16—4000
Co	0,1 0,07–0,13	0,08 0,03–0,11	0,04—4
Ni	1,3 0,4–2,3	0,3 0,2–0,5	0,02—7
Cu	2 0,8–3,3	—	0,5—80
Zn	8,2 5,4–11	19 5,5–44	10—260
Mo	0,4 0,14–0,59	—	—
Ag	0,03 0,008–0,046	—	0,07—9
Sn	0,1 0,04–0,17	—	—
I,0	2 3,2–2,7	4,7 3,2–5,7	—
Pb	1 0,4–1,6	—	0,3—50

* Общее содержание (сумма РФ + ТРЧ) в дождевых осадках над фоновыми континентальными районами.

анализа жидких атмосферных осадков (см. рис. 2.2) с окончанием АЭ-методом. Ввиду незначительного количества аэрозоля в осадках, а также из-за вышеупомянутых трудностей при интерпретации данных (влияние местных источников загрязнения, ветровой подъем почвенной пыли и т. п.) определялись только РФ элементов в осадках. Результаты анализа представлены в табл. 5.5. Здесь же для сравнения приведены данные о содержании РФ некоторых элементов в снежных осадках на суше (см. табл. 5.4) и в дождевых осадках в фоновых районах континентов.

С учетом возможных методических погрешностей независимых методов анализа (ИНАА для снега и АЭА для дождя) сходимость результатов следует считать вполне удовлетворительной. Это дает уверенность в правильности определения РФ элементов в жидких атмосферных осадках над регионом.

5.3. Потоки из атмосферы

Большинство расчетов потоков микроэлементов непосредственно на водную поверхность оз. Байкал основано на данных, полученных при анализе снежных осадков, выпавших на ледовую поверхность озера [52, 120, 121, 124]. Подобные расчеты могут претендовать лишь на грубую оценку потоков, если принять во внимание два источника ошибок, неизбежно присутствующих в расчетной модели: 1) невозможность достаточно точно оценить количество снежных осадков на контролируемой пробоотбором площади ледового покрова; 2) неопределенность в оценке доли атмосферных выпадений элемента, которые накопились в снежном покрове на льду озера за период ледостава (январь—март), в полном потоке за год (включая все виды сухих и влажных выпадений). Можно лишь предположить, что по этим причинам оценки, основанные на данных анализа снежных проб, должны лежать в доверительном интервале (90—95 % обеспеченности) в границах фактора 2—3 от заявленного значения, т. е. имеют точность в пределах порядка величины.

Использование данных анализа осадков, отобранных на береговых станциях, для оценки потоков на водное зеркало озера, строго говоря, некорректно, поскольку уровни осадков на воду и на прилегающие береговые районы могут сильно различаться.

Для расчета плотности потока i -го элемента в составе ТРЧ нами использовалась упрощенная модель

$$p_i = C_i \cdot p_m, \quad (5.1)$$

где C_i — относительная концентрация элемента в ТРЧ (см. табл. 5.2, 5.3); p_m — плотность потока ТРЧ на ледовый покров, $\text{кг}/(\text{км}^2 \cdot \text{год})$.

За неимением лучшего, для оценки потоков растворенных форм элементов из атмосферы на водную поверхность озера мы использовали средние концентрации элементов в водной фазе проб снежного покрова, отобранных в фоновых районах на льду озера и в прилегающих районах суши. Для каждой из трех частей водной поверхности плотность потока РФ, $\text{кг}/(\text{км}^2 \cdot \text{год})$, рассчитывалась по формуле

$$p_{ai} = K \cdot \bar{C}_i \cdot \Delta h \cdot \left(\frac{365}{\Delta t} \right), \quad (5.2)$$

где \bar{C}_i — средняя концентрация i -го элемента в РФ; Δh — средняя высота снежного покрова (мм водного столба); Δt — период от начала формирования снежного покрова до отбора проб (дни); K — коэффициент, учитывающий размерности.

Ключевым параметром в выражении (5.2) является средняя величина интенсивности водных осадков, которая оценивалась либо за время формирования снежного покрова на льду озера ($\Delta t = 70$ дней), либо исходя из среднего уровня осадков на год для каждого из трех субрегионов. Для расчетов нами использовались значения годового уровня осадков, приведенные в табл. 5.6. Из этих данных следует, что интенсивность осадков, выпадающих на ледовый покров озера, по результатам прямых измерений снежного покрова в 4—5 раз ниже, чем среднегодовая интенсивность осадков на береговые районы.

Указанные (см. табл. 5.6) годовые уровни осадков получены из условия, что средний уровень для всего озера равен $300 \text{ мм}/\text{год}$ или $9,3 \text{ км}^3/\text{год}$ в приходной части водного баланса озера (см. табл. 1.3). Плотность потока ТРЧ в каждой котловине оценивалась исходя из данных наших наблюдений (см. гл. 8, табл. 8.4) и приведенных в работе [31] данных мониторинга на фоновых станциях контроля осадков.

Принятые для расчета атмосферных потоков элементов значения водного слоя осадков и потока ТРЧ

Объект расчета	Юж. Байкал	Сред. Байкал	Сев. Байкал
Снег на ледовом покрове (мм за 70 дней)	20	10	13
Снег и дождь на суше (мм/год)	550	200	260
Труднорастворимые частицы, кг/(км ² ·год)	5000	2000	3000

Результаты расчета потоков микроэлементов из атмосферы на зеркало озера представлены в табл. 5.7 и 5.8.

При расчете плотности потоков в составе ТРЧ при отсутствии данных прямых наблюдений для Сред. Байкала (Na, Ni, Zn, La) было сделано допущение, что плотности потоков для этих элементов на поверхность Сред. Байкала такие же, как на поверхность Сев. Байкала. Кроме того, в табл. 5.7 были включены оценки потоков, выполненные для V, Mn и Pb по данным о содержании этих элементов в ТРЧ на границе зоны влияния атмосферных выбросов Байкальского ЦБК (см. гл. 8, табл. 8.4), а именно (в млн⁻¹): V — 100; Mn — 1000; Pb — 100.

Таблица 5.7

Поступление микроэлементов в оз. Байкал с атмосферными осадками в составе труднорастворимых частиц (1976—1981 гг.)

Элемент	Юж. Байкал		Сред. Байкал		Сев. Байкал	
	p	P _a	p	P _a	p	P _a
Na	30	210	(15) ^a	(170) ^a	15	200
Sc	0,08	0,55	0,01	0,11	0,02	0,27
V	(0,5) ^b	(3,4) ^b	(0,2) ^b	(2,3) ^b	(0,3) ^b	(4) ^b
Cr	0,5	3,4	1,3	15	0,6	8
Mn	(5) ^b	(34) ^b	(2) ^b	(23) ^b	(3) ^b	(40) ^b
Fe	210	1450	40	450	130	1730
Co	0,12	0,83	0,04	0,45	0,04	0,53
Ni	1,3	9,0	(0,2) ^a	(2,3) ^a	0,2	2,7
Zn	2,3	16	(0,9) ^a	(10) ^a	0,9	12
As	0,1	0,7	(0,08) ^a	(0,9) ^a	0,08	1,1
Rb	0,24	1,7	0,07	0,8	0,33	4,4
Sb	0,022	0,15	0,005	0,06	0,030	0,40
Cs	0,021	0,14	0,004	0,05	0,021	0,28
Ba	4,8	33	1,0	11	2,8	37
La	0,18	1,2	(0,05) ^a	(0,6) ^a	0,05	0,7
Ce	0,60	4,1	0,10	1,1	0,36	4,9
Eu	0,004	0,028	0,001	0,011	0,003	0,040
Pb	(0,5) ^b	(3,4) ^b	(0,2) ^b	(2,3) ^b	(0,3) ^b	(4,0) ^b
Th	0,12	0,83	0,01	0,11	0,04	0,53
U	0,11	0,76	0,02	0,23	0,03	0,40

Примечание: p — плотность потока, кг/(км²·год); P_a — полный поток, т/год.

^a При условии равенства плотностей потоков на Сред. и Сев. Байкале;

^b В предположении, что концентрации в ТРЧ (млн⁻¹): V — 100; Mn — 1000; Pb — 100 (см. текст).

Поступление микроэлементов в оз. Байкал с атмосферными осадками в растворенных формах (1976—1981 гг.)

Элемент	Юж. Байкал		Сред. Байкал		Сев. Байкал	
	p	P _a	p	P _a	p	P _a
Na	76	520	(26)	(290)	26	350
Al	30	210	—	—	—	—
Sc	0,5·10 ⁻³	0,003	0,5·10 ⁻³	0,006	0,4·10 ⁻³	0,005
V	1,0	6,9	—	—	—	—
Cr	0,04	0,28	0,02	0,26	0,01	0,19
Mn	1,8	12	—	—	—	—
Fe	1,9	13	1,1	12	0,8	10
Co	0,019	0,13	0,005	0,06	0,004	0,05
Ni	0,18	1,2	(0,02)	(0,2)	0,02	0,3
Cu	1,1	7,6	—	—	—	—
Zn	1,3	9,0	0,35	4,0	0,4	5,6
As	0,08	0,55	(0,003)	(0,03)	0,003	0,03
Se	0,02	0,12	0,003	0,03	(0,003)	(0,04)
Br	0,67	4,6	0,18	2,1	0,06	0,8
Rb	0,026	0,18	(0,007)	(0,08)	0,007	0,09
Sr	1,1	7,6	0,3	3,2	0,3	4,0
Mo	0,22	1,5	—	—	—	—
Ag	0,016	0,11	—	—	—	—
Sn	0,055	0,38	—	—	—	—
Sb	0,008	0,05	0,003	0,04	0,008	0,10
Cs	0,0015	0,010	0,0012	0,014	0,3·10 ⁻³	0,004
Ba	1,0	6,9	0,7	7,9	0,2	2,1
La	0,004	0,03	—	—	—	—
Ce	0,05	0,35	0,025	0,28	0,005	0,06
Eu	9·10 ⁻⁵	0,6·10 ⁻³	(3·10 ⁻⁵)	(0,3·10 ⁻³)	3·10 ⁻⁵	0,4·10 ⁻³
Pb	0,55	3,8	—	—	—	—
Th	0,001	0,007	0,001	0,011	0,4·10 ⁻³	0,005
U	0,006	0,04	0,007	0,08	0,002	0,02

Примечание. Прочерк — нет данных; в скобках — оценки, полученные при условии равенства плотности потоков на Сред. и Сев. Байкале; p — кг/(км²·год); P_a — т/год.

Оценка плотности потоков растворенных форм Al, V, Mn, Cu, Mo, Ag, Sn и Pb на поверхность Юж. Байкала проводилась по данным о содержании этих элементов в дождевых осадках (см. табл. 5.5). Значения плотности потоков Na, Ni, As, Se, Rb и Eu на поверхность Сред. и Сев. Байкала принимались одинаковыми в тех случаях, когда отсутствовали данные для одной из этих частей озера (см. табл. 5.8).

Оценки полных потоков микроэлементов из атмосферы на озеро Байкал в растворенных формах и в составе ТРЧ приведены в табл. 5.9 (следует напомнить, что эти оценки не включают потоки от атмосферных выбросов БЦБК, которые оцениваются ниже, см. разд. 8.1.4 и 10.2.1). Полные потоки РФ Al, V, Mn, Cu, Mo, Ag, Sn, La, Pb были получены из условия, что их потоки на Юж. Байкал (которые рассчитывались по данным прямых наблюдений, см. табл. 5.8) составляют примерно половину от полного потока РФ на озеро. Значение полного потока Al в составе ТРЧ было принято равным потоку Fe, исходя из соотношения Fe/Al ≈ 1 в аэрозолях над континентальными фоновыми районами мира [123].

Оценки потоков микроэлементов с атмосферными осадками на поверхность оз. Байкал, по данным наблюдений в 1976—1983 гг.

Элемент	Поток, т/год		Доля РФ в суммарном потоке	Сред. конц. РФ в атм. осадках, \bar{C}_a , мкг/л	Сред. конц. в воде озера, \bar{C}_6 , мкг/л
	в ТРЧ	в РФ			
Na	580	1160	0,67	125	3600
Al	(3600)	(400)	(~0,1)	(43)	68
Sc	0,93	0,014	~0,01	0,0015	0,004
V	(10)	(19)	0,66	(2,0)	0,46
Cr	26	0,73	0,02	0,08	0,53
Mn	(100)	(35)	0,26	(3,8)	1,5
Fe	3600	35	~0,01	3,8	30
Co	1,8	0,24	0,12	0,026	0,047
Ni	14	1,7	0,11	0,18	0,51
Cu	—	(15)	—	(1,6)	1,1
Zn	38	19	0,33	2,0	4,3
As	2,7	0,6	0,18	0,06	0,3
Se	—	0,2	~1,0	0,02	0,06
Br	—	7,5	~1,0	0,75	20
Rb	6,9	0,35	0,05	0,035	0,34
Sr	—	15	~1,0	1,5	53
Mo	—	(3)	—	(0,3)	0,8
Ag	—	(0,2)	—	(0,02)	0,11
Sn	—	(0,8)	—	(0,09)	0,04
Sb	0,61	0,19	0,24	0,02	0,17
Cs	0,47	0,03	0,06	0,003	0,014
Ba	81	17	0,17	1,8	5,8
La	2,5	(0,06)	~0,02	0,007	0,07
Ce	10	0,7	0,07	0,08	0,19
Eu	0,003	0,001	~0,01	$1 \cdot 10^{-4}$	$34 \cdot 10^{-4}$
Hg	—	1,6	~1,0	0,17	(0,005)
Pb	(10)	(10)	0,5	(1)	0,45
Th	1,5	0,02	~0,01	0,002	0,022
U	1,4	0,14	0,09	0,015	0,4

Примечание. В скобках — оценки по косвенным данным (см. текст).

Приведенные в табл. 5.9 данные позволяют оценить долю РФ в общем потоке микроэлементов из атмосферы в озеро, за исключением Cu, Mo, Ag, Sn и Hg, содержание которых в ТРЧ аналитически не определялось и не оценивалось. Остальные перечисленные в табл. 5.9 элементы по признаку их растворимости в атмосферной влаге можно разделить на три основные группы:

— большинство элементов, преимущественно связанных с частицами аэрозоля (доля РФ < 0,2): Al, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, As, Rb, Cs, Ba, La, Ce, Th, U;

— элементы, находящиеся преимущественно в растворенных формах (доля РФ > 0,7): Na, V, Se, Br, Sr;

— промежуточная группа (доля РФ от 0,2 до 0,65): Mn, Zn, Sb, Pb.

В табл. 5.9 приведены также оценки средних концентраций РФ элементов в атмосферных осадках, рассчитанные путем деления полного потока РФ на годовое количество осадков ($9,3 \text{ км}^3/\text{год}$) на поверхность озера. Следует обратить внимание на то, что оценки средних концентраций в осадках оказались в 4—5 раз ниже соответствующих концентраций в талой снежной воде (см. табл. 5.4). Это расхождение объясняется принятой схемой расчета потоков (выражение 5.2), в которой интенсивность

водных осадков в зимний период в 4—5 раз меньше, чем в среднем за год (см. табл. 5.6).

Сравнение средних (за год) концентраций элементов в атмосферных осадках со средними концентрациями в водной массе Байкала показывает, что поступление перечисленных в табл. 5.9 элементов с атмосферными осадками в принципе не может привести к повышению уровней этих элементов в воде озера. С учетом точности определения обоих уровней (концентрации в осадках и в воде озера), которая оценивается коэффициентом вариации порядка 1, значимое превышение содержания элемента в осадках \bar{C}_a над средним уровнем в Байкале \bar{C}_6 может иметь место только для V и, возможно, Hg (при базовом уровне в озере 0,005 мкг/л). В остальных случаях средние концентрации РФ элементов в атмосферной влаге, как правило, намного ниже, чем базовые уровни в Байкале.

В целом приведенные в табл. 5.9 значения потоков и средних концентраций имеют полуколичественный характер, если принять во внимание два основных источника погрешностей: 1) недостаточную аналитическую и статистическую достоверность принятых для расчета средних концентраций в водной фазе осадков (в частности, для Hg, см. раздел 3.1); 2) погрешности в определении уровней снежных и дождевых осадков на поверхность озера в зимний и летний сезоны и в целом за год.

Надежность наших оценок потоков для некоторых элементов можно проверить путем сравнения с аналогичными оценками, полученными другими авторами на основе результатов независимых наблюдений. Эти независимые оценки приведены в табл. 5.10. Большинство из них выполнено нами на основе данных о плотности потоков, приведенных в работах [31] и [57]. При этом, в частности, были использованы приведенные в [57] оценки плотности потоков Al, Co, Mo, Hg и Pb, полученные по результатам спектрального анализа проб снежного покрова на льду Южного и Сред-

Таблица 5.10

Сравнение оценок атмосферных потоков микроэлементов на оз. Байкал, полученных по данным независимых наблюдений

Элемент	Полный поток (сумма РФ + ТРЧ), т/год		Источник
	наша оценка	другие авторы	
Na	1740	~2000*	[101]
Al	400	(1800)	[57]
Mn	135	(110)	[57]
Fe	3600	163	[126]
Ni	16	(16)	[31]
Cu	15	(17) (6)	[57] [31]
Mo	3	(2) 0,33	[57] [126]
Hg	1,6	(1,9) 2,5	[57] [126]
Pb	20	(36) 16 28	[57] [126] [127]

Примечание. Значения в скобках — наши расчеты по оценкам плотности потоков, приведенным в [31] и [57].

* При условии, что доля Na в общем потоке Na + K (4000 т/год) составляет 50 %.

него Байкала (1976—1980 гг., Е. В. Хицкая); при составлении таблиц 5.2—5.4 эти данные нами не использовались, так как в пробах определялось полное содержание элементов (РФ + ТРЧ). Это же замечание относится и к данным о плотности потоков Ni, Cu и Hg, приведенным в [31].

Учитывая, что при расчетах суммарных потоков использовались данные независимых серий отбора проб (снег и дождь), полученные в разное время, в разных лабораториях и разными методами анализа, хорошая сходимости оценок потоков (за исключением Fe и Mo [126]) вызывает удивление и одновременно уверенность в правильности заключения о степени надежности полученных нами результатов. Этот вывод мы не можем отнести к оценкам атмосферного потока Hg. При том, что приведенные в табл. 5.10 значения потоков Hg практически совпадают, недостаточная, на наш взгляд, чувствительность методов определения Hg в чистых атмосферных осадках заставляет предположить, что эти значения сильно завышены.

Поток микроэлементов в составе ТРЧ в принципе может увеличить реальное поступление РФ в водную массу озера, если предположить, что в процессе опускания крупных (более 10 мкм) частиц в донные отложения будет происходить выщелачивание элементов из минеральной матрицы частиц. Однако, как показывает анализ данных табл. 5.9, в целом этот процесс вряд ли заметно повлияет на общее соотношение \bar{C}_a / \bar{C}_b , даже если произойдет удвоение концентраций РФ элементов в водной фазе атмосферных осадков за счет последующего выщелачивания элементов.

5.4. Задачи мониторинга

Основная задача мониторинга микроэлементов в атмосферных осадках состоит в получении данных, необходимых для надежной оценки потоков из атмосферы на поверхность озера (см. рис. 3.6). С учетом сделанных выше замечаний об источниках неопределенностей в оценках потоков можно сформулировать следующие условия мониторинга атмосферных потоков химических веществ и микроэлементов:

— проведение отбора проб атмосферных осадков непосредственно на акватории озера в открытый (безледный) период года (июнь—ноябрь); большую ценность могут иметь наблюдения на дрейфующих судах и островных станциях (например, метеостанция на о-ве Бол. Ушканий);

— проведение регулярных снегосъемок на льду с отбором проб снежного покрова для анализа на содержание контролируемых элементов; одновременный отбор проб снежного покрова на береговых станциях для сопоставления с результатами съемок на льду;

— определение потоков загрязняющих веществ на поверхность озера, обусловленных эмиссией от береговых и региональных источников загрязнения атмосферы; снегосъемка в районах с высокой антропогенной нагрузкой (см. рис. 1.1 и рис. 8.1);

— организация мониторинга микроэлементов в атмосферных осадках на береговых станциях в фоновых районах (мыс Покойники, р. Давше, пик Черского, п-ов Св. Нос и др.).

Следует подчеркнуть, что основным параметром, влияющим на точность оценок атмосферного потока, будет уровень осадков (водный поток) на ту часть акватории, которая контролируется группой станций и (или) точек отбора осадков; в первую

очередь это относится к влажным выпадениям в теплое время года, которые составляют 80—90 % от годовой суммы осадков на зеркало озера.

С учетом того, что годовой уровень атмосферных осадков подвержен значительным колебаниям, вряд ли можно рассчитывать на удовлетворительную точность оценки потока растворенных форм химических веществ по результатам одной серии наблюдений в течение одного года. Разумный подход к планированию этого раздела мониторинга состоит, по-видимому, в организации многолетних циклов наблюдений таким образом, чтобы в течение одного года можно было получать представительные данные хотя бы по одному из вышеперечисленных разделов программы. При заведомо ограниченных возможностях пробоотбора и анализа можно предложить, например, следующие этапы многолетнего цикла наблюдений: 1) осадки на водную поверхность в теплое время года; 2) снежные осадки на ледовый покров; 3) то же для районов озера, испытывающих повышенную антропогенную нагрузку (см. рис. 1.1); 4) осадки на береговые районы; 5) осадки в фоновых районах на водосборном бассейне.

Роль атмосферного потока P_a на зеркало озера в балансе химических веществ в озере (см. рис. 3.6) будет определяться, в основном, долей атмосферных осадков в приходной части водного баланса озера, которая составляет около 13 % [19]. Очевидно, что нарушение химического баланса вследствие загрязнения атмосферных осадков следует ожидать лишь в тех случаях, когда концентрации химических веществ в них будут значительно (в несколько раз) превышать соответствующие базовые уровни в воде озера.

При этом следует иметь в виду прежде всего потоки химических веществ и элементов в водной фазе. Это замечание справедливо в предположении, что труднорастворимые частицы аэрозоля выводятся из водной массы озера в донные отложения. Поэтому важным методологическим условием мониторинга должно быть раздельное определение элементов в водной фазе атмосферных осадков и в составе труднорастворимых частиц. Ясно, что сопоставимые данные долгопериодного (десятилетия лет) мониторинга могут быть получены при унификации методических процедур, начиная с методов отбора и хранения проб, фильтрования (тип фильтра), аналитического окончания и т. п.

Как следует из анализа наших оценок потоков из атмосферы (см. табл. 5.9), в 1970—1980-х годах эта составляющая баланса микроэлементов в принципе не могла быть причиной увеличения их содержания в воде озера. Следовательно, периодичность многолетних циклов наблюдений при мониторинге микроэлементов в атмосферных осадках можно оценить в 10—20 лет без риска пропустить начало заметного влияния атмосферной компоненты на приходную часть баланса.

Глава 6

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ БАЙКАЛА

Поступающие в водную массу Байкала химические элементы выводятся из нее двумя путями — с водным стоком Ангары и вместе с оседающими частицами взвешенного материала в донные отложения. По результатам наблюдений за химическим составом верхнего слоя донных отложений в различных частях Байкала можно решить многие задачи мониторинга состояния озера по содержанию микроэлементов и радионуклидов. С другой стороны, выдвигая предположение о ненарушенном, доиндустриальном характере современного гидрохимического состояния вод Байкала, было бы чрезвычайно интересно получить подтверждение этого тезиса и в отношении донных отложений.

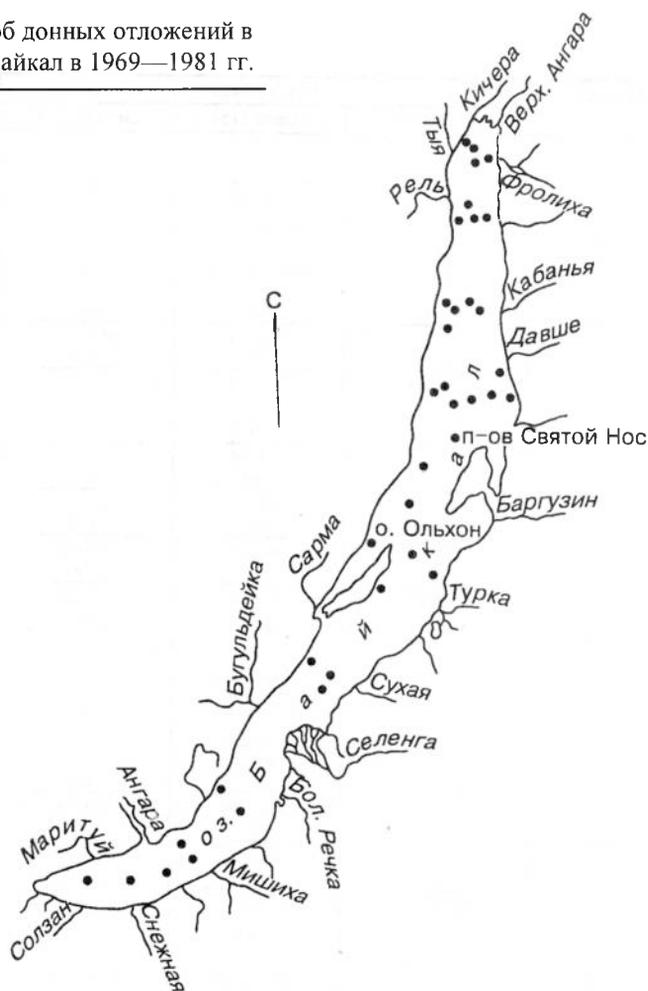
До середины 1980-х годов практически отсутствовали систематические сведения о микроэлементном составе донных отложений Байкала. Достаточно полный обзор современных представлений об условиях седиментации, гранулометрическом и минеральном составе донных отложений содержится в монографии Г. С. Голдырева [128]. Наиболее распространенными типами осадков, занимающими практически всю площадь глубоководных (на глубине более 100 м) донных отложений, являются мелкоалевритовые и пелитовые илы. В работе [128] приведены данные спектрального анализа около 20 проб глубоководных илов в виде диапазонов концентраций Mn, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ag, Sn, Ba, Pb.

При проведении исследований по изучению микроэлементного состава байкальских донных отложений нами решались две основные задачи: 1) определить концентрации элементов в верхнем слое глубоководных илов и их изменчивость в зависимости от района отбора (котловины) и типа донных отложений (алеврит, пелит, диатомовый ил); 2) определить возможные отличия элементного состава верхнего слоя донных отложений в зонах с наибольшей антропогенной нагрузкой — в районе сброса сточных вод БЦБК и на Селенгинском мелководье — от фоновых уровней в глубоководных илах.

6.1. Глубоководные части озера

Методами инструментального нейтронно-активационного, эмиссионного спектрального и атомно-абсорбционного анализов определялось содержание макро- и микроэлементов в 37 пробах глубоководных донных отложений из различных частей

Рис. 6.1. Схема отбора проб донных отложений в глубоководных зонах оз. Байкал в 1969—1981 гг.



Байкала [50, 60, 62, 129, 130]. Пробы отбирались в период 1969—1981 гг. сотрудниками Лимнологического института РАН с помощью поршневой трубки, обеспечивающей захват 10 см поверхностного слоя осадков. КERN представлял собой одну пробу (т. е. послойному анализу не подвергался), на анализ поступал препарат весом 50—100 мг, выделенный из гомогенизированного образца весом от 30 до 100 г. Схема отбора проб глубоководных илов Байкала показана на рис. 6.1. Характеристики применявшихся методов анализа обсуждались в гл. 2. Результаты представлены в табл. 6.1 в виде относительных весовых концентраций элементов (% или мкг/г),

группированных по трем котловинам озера и по типам илов. Следует отметить, что специальный гранулометрический анализ проб не проводился, классификация илов выполнена визуально, поэтому приведенное в табл. 6.1 деление результатов по типам илов не вполне строгое. При этом в определении трех проб диатомовых и трех проб алевритовых илов ошибки маловероятны; более субъективные критерии использовались при выделении пелитовых и “смешанного” (пелит с примесью алеврита и мелкозернистого песка) типов илов. В табл. 6.1 для сравнения приведены данные о содержании элементов в стандартном образце БИЛ-1 донных отложений оз. Байкал [131]. Материал стандартного образца (пелитовый ил с диатомовой составляющей) отобран в средней котловине озера с глубины 1600 м в 1989 г.

Данные табл. 6.1 получены по относительно небольшому числу проб, поэтому формально они недостаточно представительны для сравнительного анализа с целью

* Коллекция образцов была предоставлена Г. С. Голдыревым; им. же и С. Л. Талиевым выполнено литологическое описание проб.

Содержание микроэлементов

Элемент	Сев. Байкал			Малое море	
	диатом. (2)	пелит. (15)	смешан. (2)	алевр. (1)	диатом. (1)
					МАКРО
Na	1,2	<u>1,2</u> 0,9-1,4	1,9	—	0,33
Mg	4,0	<u>4,0</u> 2,2-5,0	—	—	—
Al	4,8	<u>4,7</u> 3,2-7,6	7,5	—	2,6
Mn	<u>0,90</u> 0,7-1,1	<u>0,50</u> 0,02-1,4	<u>0,16</u> 0,14-0,18	0,14	0,01
Fe	<u>5,5</u> 3,7-7,4	<u>5,5</u> 2,4-11,2	<u>5,3</u> 3,8-6,7	4,4	1,2
					МИКРО
Sc	<u>12</u> 10-14	<u>10</u> 5,0-18	<u>13</u> 8,0-17	16	6,1
V	<u>170</u> 160-175	<u>180</u> 100-290	<u>160</u> 140-170	170	90
Cr	<u>90</u> 50-125	<u>60</u> 35-110	<u>110</u> 80-130	130	30
Co	<u>22</u> 21-24	<u>18</u> 9,0-24	<u>24</u> 23-25	19	5,4
Ni	<u>70</u> 35-89	<u>49</u> 28-79	<u>64</u> 34-91	110	26
Zn	120	<u>77</u> 71-100	93	—	45
As	—	—	53	—	—
Rb	90	<u>63</u> 40-94	86	48	30
Sr	—	<u>300</u> 270-340	<u>450</u> 420-490	630	760
Mo	—	<u>5</u> (<1)-10	1,6	—	—
Ag	<u>0,74</u> 0,64-0,80	<u>0,41</u> 0,07-0,83	<u>0,14</u> 0,11-0,16	0,16	0,08
Cd	—	0,38	—	—	—
Sn	1,5	<u>2,8</u> (<1)-4,8	<u>6,6</u> 3,6-9,6	<1	2,3
Sb	<u>2,0</u> 0,9-3,2	<u>1,3</u> 0,6-2,6	0,95	0,8	0,45
Cs	<u>4,0</u> 2,8-5,3	<u>3,3</u> 1,3-8,6	3,2	—	1,7
Ba	<u>1400</u> 1200-1500	<u>1150</u> 870-1500	<u>1400</u> 690-2100	1100	190
Ce	<u>100</u> 94-115	<u>87</u> 44-160	<u>80</u> 70-90	52	40
Eu	1,4	<u>1,5</u> 0,2-3,5	<u>1,1</u> 0,2-2,0	0,5	1,2
Ta	0,7	<u>0,59</u> 0,28-0,80	0,61	—	0,29
Au	—	—	5·10 ⁻⁴	—	—
Pb	<u>12</u> 10-15	<u>14</u> 9-27	<u>17</u> 12-22	14	5,6
Th	2	<u>13</u> 10-16	<u>12</u> 11-13	14	8,8
U	11	<u>11</u> 8-12	13	—	7,3

Примечание. Незаполненные клетки — отсутствие данных; над чертой — среднее, под чертой

Таблица 6.1

в глубоководных илах оз. Байкал

Сред. Байкал			Юж. Байкал			Стандарт. обр. БИЛ-1 [131]
пелит. (7)	смешан. (1)	алевр. (1)	пелит. (4)	смешан. (2)	алевр. (1)	
Э Л Е М Е Н Т Ы, %						
1,4	1,3	—	1,2	—	—	1,43
1,1–1,6			0,9–1,7			
4,1	2,0	—	3,0	—	—	1,22
2,3–6,0			2,0–4,0			
6,1	5,7	—	6,0	9,0	—	7,17
3,9–7,8			4,0–7,0			
0,22	0,12	0,06	0,13	0,16	0,09	0,30
0,08–0,72			0,1–0,2	0,07–0,25		
5,0	5,9	4,2	6,6	5,2	3,9	6,16
3,1–5,6			4,0–10	4,5–5,9		
Э Л Е М Е Н Т Ы, мкг/г						
12	13	14	13	20	16	13
6,0–19			11–15	19–22		
160	190	170	—	—	(120)	110
120–210			130	120		
80	62	110	80–200	110–130	69	66
48–110			19	22	20	18
23	14	16	12–29	18–26		
14–44			84	87	43	54
65	42	66	50–150	(<30)–100		
35–83			88	235	200	99
140	110	—	20–150	230–240		
45–280			—	35	—	18
14	—	—	80	160	—	98
120	70	240	70–90	380	380	270
80–120			320	360–400	330–360	
150	480	530	270–340	10	<1	2,9
140–170			<1	<1)–20		
1,4	—	<1	0,17	0,085	0,10	0,17
0,1–3,7	0,06	0,08	0,06–0,27	0,07–0,10		
0,30	0,18	—	0,15	—	—	—
0,15–0,53			0,12–0,18	—	—	—
3,3	<1	4,4	2,5	5,7	5,5	3,2
(<1)–5,5			(<1)–4,5	4,1–7,3		
1,7	0,4	2,3	1,5	0,8	—	0,95
0,45–1,4			0,3–3,5	—	—	—
6,7	4,6	—	5,0	8,2	4,7	6,0
3,4–9,2			4,3–5,7	—	—	—
840	1000	540	800	400	600	710
400–1630			520–1100	170–630		
80	60	71	65	69	52	80
50–130			60–70	59–79		
1,7	1,3	3,7	1,4	1,2	—	1,4
0,8–4,8			1,3–1,6	—	—	—
0,61	0,60	—	0,56	—	—	0,84
0,45–0,71			0,44–0,62	—	—	—
0,003	—	—	—	—	5·10 ⁻⁴	0,004·10 ⁻⁴
35	12	23	19	33	24	21
12–38			13–36	23–44		
12	11	21	10	10	14	12
7–19			9–10	—	—	—
12	12	—	11	—	—	12
10–16			8–16	—	—	—

— разброс значений; цифры в скобках — кол-во проб.

выяснения закономерностей формирования микроэлементного состава глубоководных илов. Тем не менее относительно элементного состава байкальских илов можно сделать достаточно содержательные оценки и выводы, если принять во внимание следующие обстоятельства:

— каждая проба, с учетом толщины отбираемого слоя (около 10 см) и скорости осадкообразования в пелагиали озера (4,2—16 см за 1000 лет [132—134]), содержит донные отложения за последние 1—2 тыс. лет или более;

— сам механизм накопления глубоководных илов в пелагических районах озера обеспечивает высокую степень представительности пелитовых (т. е. мелкодисперсных) осадков для определения среднего элементного состава верхнего слоя донных отложений (ДО); действительно, взвешенные частицы с учетом малой скорости их осаждения* и достаточно интенсивного водообмена внутри каждой котловины, по существу, должны хорошо перемешиваться и равномерно осаждаться по площади дна глубоководных районов (в каждой котловине);

— высокая дисперсность материала пробы в сочетании с тщательной гомогенизацией при подготовке препарата обеспечивали высокую степень представительности результатов анализа небольших навесок;

— характеристики комплекса аналитических методов определения элементов обеспечивали правильность анализа не хуже $\pm 30\%$ при примерно таком же уровне воспроизводимости; таким образом, вероятная ошибка отдельного анализа была в пределах $\pm(40—50\%)$.

Необходимо отметить следующие особенности элементного состава глубоководных илов (см. табл. 6.1).

1. Различия в содержании элементов в разных типах илов из одной котловины озера в большинстве случаев находятся в пределах вероятных ошибок от некоторого среднего значения для всех типов ДО для одного метода анализа, т. е. $\pm 30\%$. Исключением является диатомовый ил из Малого моря, содержание элементов в котором ниже в 2 раза и более, чем в пелитовых илах (кроме Sr, Sn, Eu, Th, U).

2. Примерно в тех же пределах $\pm(30—40\%)$ от генерального среднего значения отличаются средние концентрации большинства элементов в пелитовых илах из всех трех котловин озера; при этом средние концентрации Cr, Co, Rb, Sr, Ag, Cd, Cs, Pb для отдельных котловин различаются в 2—2,5 раза, а средние концентрации Mn и Mo в пелитовых илах в разных котловинах различаются до 4—5 раз.

Таким образом, с учетом отмеченных выше особенностей формирования донных отложений, методов отбора и классификации глубоководных илов, аналитических характеристик методов определения элементов, а также на основании сравнения элементного состава разных типов илов из разных котловин озера можно сделать общий вывод о достаточно высокой степени однородности элементного состава верхнего слоя пелитовых илов Байкала (усредненного за последние несколько тыс. лет) на всей площади пелагиали озера.

* Время пребывания взвешенных частиц в водной массе можно грубо оценить путем несложного расчета: годовое поступление взвешенного материала около 4 млн т [33], запас в водной массе озера (при концентрации взвешенных частиц 1 мг/л) около 30 млн т; таким образом, при равновесии время осаждения взвешенного материала порядка 10 лет. Для средней глубины озера около 700 м это дает скорость осаждения приблизительно 70 м/год или менее 0,2 м/сут. Эта оценка хорошо совпадает с величиной 0,1 м/сут, полученной для глубоких озер при моделировании процессов седиментации по данным о содержании ^{137}Cs и ^{210}Pb в донных отложениях [114].

6. 2. Районы с повышенной антропогенной нагрузкой

Очевидно, что наибольшее антропогенное влияние на элементный состав донных отложений Байкала должно проявляться в придельтовых районах больших рек и в районах сброса промышленных и коммунальных сточных вод. Крупнейшими такого рода источниками загрязнения Байкала являются р. Селенга и очищенные сточные воды г. Байкальска, основную часть которых составляют сточные воды Байкальского ЦБК.

6.2.1. Селенгинское мелководье

В сентябре 1983 г. в дельте р. Селенги и в придельтовой зоне Селенгинского мелководья были отобраны 10 проб донных отложений (рис. 6.2), в которых АЭ-, HA_5 - и AA_2 -методами были определены 22 металла [62]. Результаты анализа приведены в табл. 6.2 в виде средних и разбросов концентраций в сухом минеральном веществе в четырех группах донных отложений, расположенных в порядке увеличения в них доли ила, т. е. мелкодисперсной фракции с большим содержанием неразложившегося органического вещества.

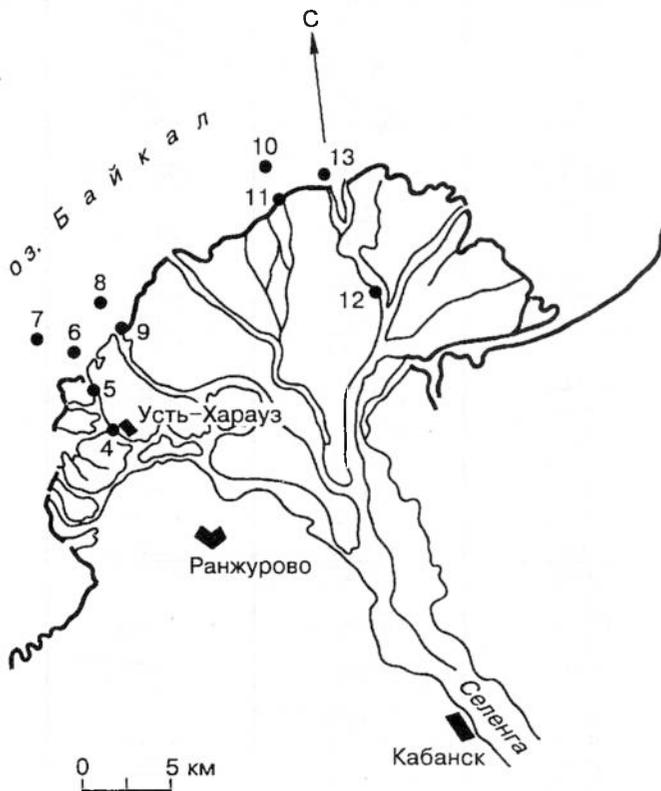


Рис. 6.2. Схема отбора проб донных отложений в дельте р. Селенги (сентябрь 1983 г.).

Таблица 6.2

Содержание микроэлементов в минеральной части донных отложений дельты р. Селенги, мкг/г

Элемент (метод анализа)	Мелкозернистый пе- сок с небольшой при- месью алевритового ила (т. 4, 6, 10)*	Смесь алеврита, ила и мелкозернистого песка (т. 9, 11)	Ил с примесью алеоврита (т. 12, 13)	Почти чистый ил (т. 5, 7, 8)
Sc (HA ₃)	<u>4.4</u> 2,5-5,6	<u>6.9</u> 6-7,9	<u>10</u> 9-12	<u>10</u> 7,9-13
V (AЭ)	<u>13</u> 8-17	<u>28</u> 25-32	<u>125</u> 100-150	<u>71</u> 41-120
Cr (AЭ)	<u>42</u> 21-53	<u>60</u> 53-68	<u>68</u> 59-77	<u>73</u> 44-87
Mn (AЭ)	<u>183</u> 170-200	<u>290</u> 280-300	<u>660</u> 420-900	<u>460</u> 330-620
Fe·10 ⁴ (HA ₃)	<u>2.6</u> 5-1,2	<u>1.9</u> 2,3-1,6	<u>2.7</u> 2,7-2,8	<u>2.7</u> 1,9-3,7
Co (AЭ)	<u>4.3</u> 3,2-5,3	<u>7.9</u> 6,8-8,9	<u>13</u> 10-16	<u>15</u> 12-20
Ni (AЭ)	<u>9.3</u> 5,9-12	<u>18</u> 16-20	<u>40</u> 37-43	<u>41</u> 35-52
Cu (AЭ)	<u>2.3</u> 1,5-3,7	<u>8.6</u> 5,5-13	<u>23</u> 12-18	<u>21</u> 17-30
Zn (HA ₃)	<u>136</u> 90-159	<u>200</u> 170-220	<u>292</u> 230-260	<u>340</u> 219-344
Ag (AЭ)	<u>0.035</u> 0,03-0,04	<u>0.045</u> 0,04-0,05	<u>0.075</u> 0,05-0,1	<u>0.06</u> 0,04-0,1
Cd (AA ₂)	<u>0.03</u> 0,01-0,03	<u>0.01</u>	<u>0.2</u> 0,04-0,3	<u>0.1</u> 0,01-0,1
Sn (AЭ)	<u>1.5</u> 1,0-2,1	<u>2.6</u> 2,4-2,7	<u>3.7</u> 3,5-4,0	<u>3.5</u> 2,5-5
Sb (HA ₃)	<u>2.8</u> 1,9-3,8	<u>5.2</u> 3,6-6,8	<u>5.5</u> 4,6-6,3	<u>1.1</u>
Cs (HA ₃)	<u>1.2</u> 1,2-1,3	<u>2.8</u> 2,2-3,4	<u>3.8</u> 2,9-4,8	<u>3.3</u> 1,9-4
Ba (AЭ)	<u>1300</u> 800-1900	<u>1000</u>	<u>410</u> 230-590	<u>870</u> 600-1000
Eu (HA ₃)	<u>1.0</u> 0,8-1,2	<u>1.2</u> 1,1-1,2	<u>1.3</u> 1,1-1,5	<u>1.4</u> 1,2-1,6
Hf (HA ₃)	<u>5.2</u> 1,7-8,7	<u>4.4</u> 4,1-4,7	<u>4.4</u> 4,0-4,8	<u>5.6</u> 5,2-6,1
Tb (HA ₃)	<u>0.4</u> 0,1-0,6	<u>0.7</u> 0,6-0,7	<u>0.8</u> 0,7-1,0	<u>0.8</u> 0,6-1,2
Ta (HA ₃)	<u>0.4</u> 0,2-0,6	<u>0.6</u> 0,5-0,7	<u>0.4</u> 0,3-0,6	<u>0.7</u> 0,5-0,8
Hg (AA ₂)	<u><0,02</u>	<u><0,02</u>	<u><0,02</u>	<u>~0.06</u> (<0,02)-0,18
Pb (AЭ)	<u>13</u> 9-18	<u>15</u>	<u>17</u> 15-19	<u>16</u> 12-21
Th (HA ₃)	<u>2.6</u> 1,9-3,3	<u>7.3</u>	<u>12</u> 11-14	<u>8.7</u> 6,6-10

Примечание. Над чертой — среднее, под чертой — разброс значений.

* Точки отбора проб, см. рис. 6.2.

Наиболее интересная особенность данных табл. 6.2 — устойчивый рост содержания практически всех металлов (кроме Ва и Pb) с увеличением доли ила в донных отложениях. Так, содержание V и Cu в илистых донных отложениях в 10 раз выше, чем в песчаных. Подобный эффект концентрирования элементов в илах (мелкодисперсная, глинистая фракция донных отложений) типичен для процессов механической денудации, а его количественные характеристики (в частности, отношение концентрации элементов в илах к концентрации в песчаной фракции) представляют большой интерес для изучения процессов механогенеза химических элементов как в бассейне Селенги, так и на всем водосборном бассейне Байкала. Следует отметить также, что по очевидным соображениям возможное техногенное изменение химического стока Селенги и других рек бассейна Байкала должно проявляться в росте содержания металлов прежде всего в илистой фракции, которая хорошо сорбирует большинство из них.

Этот эффект отчетливо проявился при изучении содержания ртути в донных осадках Селенги, отобранных летом 1987 г. по течению реки от границы с Монголией до дельты [145]. Содержание ртути в пробах (определяемой AA_1 -методом) колебалось от 0,05 до 0,4 ppm (при среднем 0,08 ppm), причем отмечалась прямая зависимость содержания от количества илистой фракции в пробах, а в крупных гранулометрических фракциях (песок и гравий) ртуть не была обнаружена. Наименьшие концентрации наблюдались в илах в районе дельты — около 0,05 ppm, что практически совпадает с ранее полученным результатом (см. табл. 6.2).

6.2.2. Район сброса сточных вод Байкальского ЦБК

Первые сведения о содержании более 20 металлов и микроэлементов в донных отложениях вблизи сброса очищенных сточных вод Байкальского ЦБК были получены в 1973 г. с помощью NA_1 -метода в четырех пробах донных отложений, отобранных летом 1972 г. на расстоянии от 10 до 3000 м от места сброса сточных вод (рис. 6.3) [16, 50]. Все пробы были илистого типа и содержали заметное количество органического вещества с остатками лигнина, поступающего в Байкал со сточными водами БЦБК.

В марте 1984 г. в этой же зоне были отобраны около двух десятков проб илистых осадков для определения влияния сточных вод БЦБК на элементный состав донных отложений прибрежной зоны Байкала (см. рис. 6.3). В этих пробах $AЭ$ - и AA_2 -методами определены 13 металлов и показано, что содержание этих металлов довольно слабо зависит от доли ила и алеврита в составе донных отложений и от места отбора. При этом элементный состав иловых отложений практически не испытывает влияния остатков органолигнинового комплекса сточных вод БЦБК [62].

Отсутствие явной зависимости содержания элементов от каких-либо характеристик проб ила из рассматриваемой зоны позволило обобщить результаты исследований в виде средних и разбросов по тем группам проб, для которых получены надежные результаты (табл. 6.3). Следует отметить относительно небольшой разброс результатов анализа: фактор изменчивости, т. е. отношение максимальной и минимальной концентраций для всей совокупности результатов анализа одного элемента во всех случаях (кроме Ni, Cu и Cs) не превышает 1,5—2.

В работе [197] определялись подвижные формы V, Cr, Co, Ni, Cu и Zn в донных осадках в районе сброса сточных вод БЦБК. Ни один из пяти выявленных авторами кластеров подвижных форм этих металлов (т. е. типичных ассоциаций по признаку

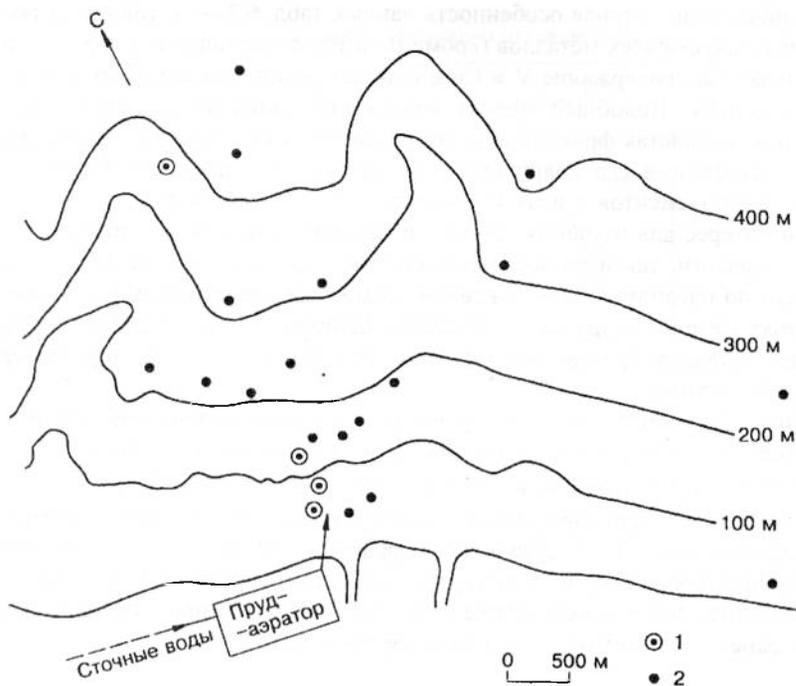


Рис. 6.3. Схема отбора проб донных отложений в зоне выпуска очищенных сточных вод БЦБК: 1 — июль 1972 г.; 2 — март 1984 г.

Таблица 6.3

Содержание микроэлементов в илстых донных отложениях оз. Байкал в районе сброса сточных вод БЦБК по данным пробоотбора в 1972 и 1984 гг. (см. рис. 6.3), мкг/г

Элемент	Метод анализа	Кол-во проб	Среднее Разброс	Элемент	Метод анализа	Кол-во проб	Среднее Разброс
Na (%)	HA ₁	3	$\frac{1,2}{11-14}$	Cd	AA ₂	9	$\frac{0,06}{(<0,05) - 0,11}$
Sc	HA ₁	4	$\frac{16}{14-20}$	Ag	AE	4	$\frac{0,10}{0,09-0,13}$
V	AE ₁	4	$\frac{250}{150-330}$	Sn	AE	4	$\frac{4,0}{3,3-4,8}$
Cr	AE, HA ₁	14	$\frac{130}{120-150}$	Cs	HA ₁	3	$\frac{4,0}{1,2-9,0}$
Mn	AE, AA ₂	14	$\frac{600}{380-790}$	Ba	AE	4	$\frac{830}{640-1000}$
Fe (%)	HA ₁	4	$\frac{4,4}{4,0-4,8}$	Ce	HA ₁	4	$\frac{110}{100-130}$
Co	AE, HA ₁	8	$\frac{21}{16-32}$	Eu	HA ₁	4	$\frac{1,1}{0,9-1,4}$
Ni	AE, AA ₂	13	$\frac{60}{37-92}$	Hg	AA ₂	8	$\frac{0,010}{0,007-0,014}$
Cu	AE, AA ₂	13	$\frac{29}{17-44}$	Pb	AE	4	$\frac{11}{9-12}$
Zn	AA ₂	8	$\frac{70}{58-96}$	Th	HA ₁	4	$\frac{8,9}{8,1-9,8}$

контрастности) не может быть однозначно связан с загрязнением от промстоков. В то же время отмечается, что высокие концентрации подвижных металлов характерны для участков дна с высоким содержанием лигниногумусовых веществ, которые являются приоритетными загрязнителями донных отложений в зоне влияния сточных вод комбината.

6.3. Общая оценка элементного состава донных отложений

Сводка данных по элементному составу илистых донных отложений в разных районах Байкала приведена в табл. 6.4. Концентрации элементов в байкальских илах сравниваются между собой и с данными независимых исследований других авторов [136, 137], а также с элементным составом океанических глин [138, 139]. Сравнение между собой этих групп данных дает возможность сделать оценку элементного состава современных донных отложений Байкала, приняв концентрации элементов в океанических глинах в качестве базовых (доиндустриальных) уровней элементов в глубоководных осадках гидросферы.

Прежде всего необходимо отметить хорошее соответствие наших результатов, полученных при анализе небольшого числа проб пелитовых илов из коллекции Лимнологического института СО АН СССР (1969—1981 гг.) с более поздними определениями среднего элементного состава глубоководных илов, выполненными в Институте геохимии СО РАН в 350 пробах отбора 1989—1991 гг. [136] (см. табл. 6.4, колонки 2 и 3). Значительные расхождения в оценках средних концентраций Mg и Sb можно устранить путем проведения дополнительных серий анализов по программе межлабораторного сравнения применявшихся аналитических методик.

Такое же хорошее совпадение элементных составов илистых донных отложений в районе БЦБК имеет место при сравнении наших данных с данными из Института физики Латвии [137] (см. табл. 6.4, колонки 5 и 6). В этих сериях определений заметно расходятся данные по Cr и Hg, которые также требуют проведения межлабораторного сравнения (интеркалибровки) аналитических методик.

В целом обследование районов с потенциально большим антропогенным влиянием (Селенгинское мелководье и район г. Байкальска), как следует из приведенных в табл. 6.4 обобщенных данных, не выявило каких-либо существенных техногенных изменений элементного состава донных осадков в этих районах.

С учетом скорости осадконакопления (см. сноску в разделе 6.1, с. 114) представляется очевидным, что элементный состав верхних нескольких сантиметров донных отложений глубоководных зон озера отражает состав наиболее тонкой фракции взвешенных минеральных веществ, поступивших в озеро с водами притоков и из атмосферы за последние несколько сотен лет, т. е. задолго до начала промышленного освоения региона. Таким образом, элементный состав верхнего слоя (до нескольких сантиметров) глубоководных донных отложений Байкала может рассматриваться как базовый, фоновый элементный состав. Такое же заключение можно сделать и для мелкоалевритовых илов Селенгинского мелководья и района Южного Байкала, находящегося под влиянием сброса сточных вод БЦБК.

По скорости осадконакопления и механическому составу илов глубоководные зоны Байкала более близки к условиям осадкообразования шельфовых и прибрежных зон океанов и морей. Это одна из причин возможных расхождений между элементным составом байкальских илов и глубоководных океанических глин, условия обра-

Сравнение данных по элементному составу донных отложений оз. Байкал, полученных по результатам независимых исследований

Элемент	Донные отложения Байкала		Селенгинское мелководье	Район БЦБК		Океан
	Глубоководный пелитовый ил ¹⁾ (наши данные)	Средний состав донных осадков ²⁾ [136]	Ил + алеврит ³⁾ (наши данные)	Илистые ДО ⁴⁾ (наши данные)	Илистые ДО ⁵⁾ [137]	Глубоководные осадки [102, 138, 139]
МАКРОЭЛЕМЕНТЫ, %						
Na	1,2—1,4	1,4 (0,5)	—	1,1—1,4	1,8—2,1	1,35—4
Mg	3,0—4,1	1,1 (0,4)	—	—	9,6—10	1,4—2,1
Al	4,7—6,1	6,5 (1,5)	—	—	7,1—8,3	5,4—9,2
Mn	0,13—0,50	0,43 (0,13)	0,03—0,09	0,04—0,08	0,08—0,19	0,30—0,67
Fe	5,0—6,6	4,8 (1,9)	1,9—3,7	4,0—4,8	3,6—5,6	3,8—6,5
МИКРОЭЛЕМЕНТЫ, мкг/г						
Sc	10—13	17 (6,2)	8—13	14—20	14—18	13—19
V	160—180	154 (65)	40—150	150—330	—	100—140
Cr	60—130	107 (63)	40—90	120—150	32—64	62—90
Co	10—23	16 (7,6)	10—20	16—32	15—22	38—74
Ni	50—80	50 (21)	35—50	40—90	42—104	100—225
Cu	—	45 (17)	12—30	20—40	—	130—250
Zn	80—140	80 (21)	220—340	60—100	—	130—165
As	14—53	—	—	—	0,10—0,45	10—13
Rb	60—120	74 (26)	—	—	59—99	103—120
Sr	150—320	150 (130)	—	—	2500—2900	120—760
Mo	(<1)—5	3,2 (3,7)	—	—	—	10—27
Ag	0,2—0,4	0,21 (0,36)	0,04—0,1	—	—	0,04—0,11
Cd	0,2—0,4	6,4 (1,7)	(<0,01)—0,27	(<0,05)—0,11	0,02—0,11	0,42—0,56
Sn	2,5—3,3	4 (2,3)	2,5—5,1	3,3—4,8	—	1,5—10
Sb	1,3—1,7	0,4 (0,5)	—	—	0,1—2	1—2
Cs	3,3—6,7	2,7 (2,0)	—	1,2—9,0	1—6	6—7
Ba	800—1200	750 (170)	200—1100	640—1000	400—700	700—2600
Ce	60—90	79 (17)	100—130	100—130	—	340
Eu	1,4—1,7	1,31 (0,27)	0,9—1,4	0,9—1,4	—	6
Ta	0,6	0,65 (0,28)	—	—	0,6—0,8	0, X—1
Au	(0,5—3)·10 ⁻³	—	—	—	—	0,002
Hg	—	0,066	(<0,02)—0,18	0,007—0,014	0,04—0,14	0,044—0, X
Pb	14—25	21 (56)	12—21	9—12	—	40—80
Th	10—13	—	—	8—10	9—11	7
U	10—12	10,8 (3,2)	—	—	1—10	1,3—2

¹⁾ Диапазон средних концентраций по котловинам (см. табл. 6.1); ²⁾ среднее (среднеквадратичное отклонение выборки); ³⁾ диапазон значений для двух групп проб ДО: "ил+алеврит" или "почти чистый ил" (см. табл. 6.2); ⁴⁾ диапазон концентраций по всем пробам (см. табл. 6.3); ⁵⁾ диапазон концентраций по всем пробам.

зования и накопления которых могут значительно отличаться от байкальских (геохимические особенности водосборного бассейна, удаленность от материка, глубина, количество органического вещества и т. п.).

Указанными причинами можно объяснить заметно более высокие, по сравнению с байкальскими осадками океанические кларки Co, Ni, Zn, Mo, Ba, редкоземельных элементов (Ce и Eu) и Pb. С другой стороны, почти 10-кратное превышение кларка U в донных отложениях Байкала по сравнению с океаническими глинами может быть следствием региональной геохимической аномалии.

Таким образом, полученные нами сведения об элементном составе верхних нескольких сантиметров донных отложений из разных районов Байкала, без сомнения, отражают природный геохимический фон. За небольшими исключениями, содержание определяемых нами элементов в байкальских донных отложениях близко к элементному составу глубоководных океанических глин. В шельфовых районах с потенциально высокой антропогенной нагрузкой (г. Байкальск и Селенгинское мелководье) элементный состав верхнего слоя донных отложений не отличается в заметной степени от состава глубоководных пелитовых илов. Но, учитывая все возрастающий поток промышленных загрязнений в озеро, следует признать безотлагательную необходимость мониторинга химического состава верхнего микрослоя донных отложений в конусах выноса основных притоков Байкала.

6.4. Задачи мониторинга

6.4.1. Потоки в донные отложения

Возможность мониторинга элементного состава донных отложений Байкала прямо зависит от скорости поступления контролируемых элементов в поверхностный слой донных отложений в различных районах озера, т. е. от величины потока массы химических элементов на единицу площади дна.

Эту величину можно оценить с учетом скорости осадконакопления глубоководных мелкоалевритовых и глинистых илов в Байкале, которая составляет, по разным оценкам, от 4,3 [133] до 40 см [114] натурального (с поровой водой) осадка за 1000 лет. Приняв для дальнейших оценок 20 см/1000 лет (0,2 мм/год) при концентрации сухого вещества ила в верхнем слое (несколько см) осадка 0,2—0,4 г/см³, мы получим оценку потока твердого вещества на дно глубоководных районов озера 4—8 мг/(см²·год). При площади пелагиали порядка 28 тыс. км² (около 90 % от площади поверхности озера) полный поток твердого вещества в глубоководные донные отложения составит 1—2 млн т/год. С учетом того, что в верхних слоях глубоководных донных отложений Байкала содержится (по массе) от 14 до 28 % органического углерода и аутигенного кремнезема [140], полученное значение потока массы твердого вещества следует уменьшить на 20—25 % (с учетом всей массы органических веществ, содержащих органический углерод), т. е. до значения 0,8—1,6 млн т/год. Эта величина составляет относительно небольшую долю общего твердого стока в Байкал (4,3 млн т/год [133]), что вполне объяснимо, если учесть, что основная доля поступающего в озеро взвешенного материала оседает в придельтовых зонах притоков (Селенгинское мелководье, Баргузинский залив и т. п.), где скорость осадконакопления в десятки и сотни раз выше, чем в пелагических зонах [132].

По оценке, сделанной Л. М. Князевой [141] на основе баланса твердого вещества, вносимого в Байкал с водами притоков, интенсивность осадкообразования в пелагических зонах Байкала составляет 4—5 мг/(см²·год). Более точный учет выноса взвешенного материала Ангарой приводит к оценке 9—12 мг/(см²·год) [132]. В этих же пределах находится величина потока, которая обычно принимается в расчет осадкообразования, по оценкам К. К. Вотинцева, — около 8 мг/(см²·год) [133].

Последние исследования с использованием радиоактивных меток ¹³⁷Cs и ²¹⁰Pb дают среднее значение скорости осадконакопления в глубоководных зонах озера около 0,3 мм/год натурального осадка, что соответствует потоку сухой массы в среднем около 7 мг/(см²·год) при разбросе оценок 3—18 мг/(см²·год) [114]. Эта величина хорошо согласуется с предыдущими оценками. Интересно отметить, что приведенные выше оценки вполне разумно согласуются также с определениями современных (за последние 100 лет) темпов осадконакопления в пелагических районах Великих озер. С учетом большей глубины Байкала поток массы наиболее тонкой взвеси на дно глубоководных зон озера близок к наиболее низким значениям, полученным для Великих озер — 3,5—8,5 мг/(см²·год) [142].

При среднем потоке 7 мг/(см²·год) мы получим толщину слоя современного осадка в глубоководных зонах пелагиали озера 70 мг/см² и 700 мг/см² соответственно за последние 10 и 100 лет или, при плотности сухого осадка около 2,5 г/см³, толщину сухого слоя современного осадка около 0,3 и 3 мм соответственно.

Приведенные в табл. 6.4 данные об элементном составе верхнего слоя глубоководных донных отложений можно использовать для оценки потоков элементов в пелагических зонах в составе мелкодисперсной фракции взвешенного материала, оседающего из водной массы озера в донные осадки. Очевидно, что этот процесс будет определяющим при осадкообразовании только в глубоководных зонах каждой котловины, образующих днище (ложе) впадины. Площадь этих зон составляет около 90 % от общей площади дна озера, включающей, помимо днища, также шельф, глубоководный склон и подводные возвышенности [144].

В табл. 6.5 приведены результаты расчета потоков для каждой котловины, проведенного при вышеуказанных условиях:

$$P_{si} = P_{sm} \cdot C_i, \quad (6.1)$$

где P_{sm} — поток массы (7 мг/(см²·год) · площадь котловины · 0,9); C_i — относительная концентрация i -го элемента в глубоководных пелитовых илах в каждой котловине (см. табл. 6.1).

В последней колонке табл. 6.5 дана общая оценка потоков элементов в составе тонкой взвеси из водной массы в глубоководный пелагический ил. Следует еще раз подчеркнуть, что приведенные в табл. 6.5 оценки относятся к седиментации только в пелагических зонах (“днище впадины” [144]) озера и не включают шельфовые и придельтовые области “разгрузки” приточных вод от вносимого взвешенного материала. При этом эффективная скорость седиментации тонкой взвеси, согласно расчетам, выполненным в работе [114] (по профилюм распределения ²¹⁰Pb и ¹³⁷Cs в глубоководных отложениях Байкала), составила около 0,1 м/сут, что соответствует среднему времени пребывания частиц в озере порядка 20 лет. Считается, что основную роль в формировании элементного состава донных отложений Байкала играет взвешенный материал, вносимый в озеро с водами притоков [128, 132, 133, 136, 140]. К такому

Потоки элементов в глубоководные донные отложения оз. Байкал, т/год

Элемент	Юж. Байкал	Сред. Байкал	Сев. Байкал	Весь Байкал
Взвеш.	$4,35 \cdot 10^5$	$7,2 \cdot 10^5$	$8,4 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^6$
Na	$5,2 \cdot 10^3$	$10 \cdot 10^3$	$10 \cdot 10^3$	$24 \cdot 10^3$
Mg	$13 \cdot 10^3$	$29 \cdot 10^3$	$33 \cdot 10^3$	$75 \cdot 10^3$
Al	$27 \cdot 10^3$	$44 \cdot 10^3$	$39 \cdot 10^3$	$110 \cdot 10^3$
Sc	5,6	8,6	8,4	23
V	70	114	150	330
Cr	56	58	50	160
Mn	$0,6 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^3$	$6,6 \cdot 10^3$
Fe	$29 \cdot 10^3$	$36 \cdot 10^3$	$46 \cdot 10^3$	$110 \cdot 10^3$
Co	8	17	15	40
Ni	21	47	70	140
Cu	19	32	38	90
Zn	38	100	64	200
As	6	10	44	60
Rb	35	86	53	170
Sr	140	110	250	500
Mo	<0,4	1,0	4,2	5,4
Ag	0,07	0,22	0,34	0,63
Cd	0,06	0,27	0,32	0,65
Sn	1,1	2,4	2,3	5,8
Sb	0,7	1,2	1,1	3
Cs	2,2	4,8	2,8	10
Ba	350	600	960	1900
Ce	28	57	73	160
Eu	0,6	1,2	1,3	3
Ta	0,24	0,44	0,49	1,2
Hg	(0,03)*	(0,05)*	(0,06)*	(0,14)*
Pb	8	18	12	38
Th	4	9	11	24
U	5	9	9	23

* При среднем содержании Hg = 0,07 ppm (см. табл. 6.4)

выводу приводит анализ баланса взвешенных веществ в воде озера, в котором другие источники (атмосфера, абразия берегов, биопродукция и др.) намного уступают речному стоку. Следует заметить, однако, что количественная оценка выведения растворенных форм элементов из водной массы вместе с оседающим на дно автохтонным органическим веществом ранее не производилась; эта составляющая общего потока, представляющая большой интерес в балансе микроэлементов, оценивается нами ниже (см. раздел 7.6).

6.4.2. Задачи мониторинга

Технически возможен отбор верхнего слоя донных отложений толщиной не менее 5 мм натурального осадка или 0,5—1 мм сухого, что в лучшем случае соответствует накоплению глубоководного пелагического ила за последние 15—30 лет. Для более крупных гранулометрических фракций вносимого в озеро взвешенного материала в придельтовых участках рек 1 см верхнего слоя натурального осадка будет соответствовать времени осадконакопления порядка одного года.

Таким образом, реальный мониторинг химического состава верхнего слоя донных отложений Байкала, основанный на анализе верхних 5—10 мм натурального

осадка, с частотой отбора примерно один раз в 5—7 лет имеет практический смысл только в районах с относительно интенсивным осадкообразованием, т. е. в придельтовых районах основных притоков озера. Станции мониторинга донных отложений следует выбирать на участках дна, где могут быть обеспечены стабильные условия осадконакопления: слабый уклон дна, отсутствие влияния ветрового волнения (глубина более 100 м), сгонно-нагонных течений, сильных постоянных циркуляционных течений и т. п. С учетом трудностей в датировке (из-за перемешивания верхнего слоя под влиянием придонных течений, жизнедеятельности водных организмов и других причин) отбор и послойный анализ донных отложений в этих районах с целью мониторинга следует вести не чаще одного раза в 5—10 лет.

Что касается мониторинга пелагических донных отложений, то более перспективной методологией является отбор потока взвешенного материала с помощью набора седиментационных ловушек, устанавливаемых обычно на трех горизонтах: порядка 50—100 м, средняя глубина и 20—50 м от дна (см., например [143]). Даже при минимальном потоке 3 мг/(см²·год) 1 м² донной ловушки при 6-месячной экспозиции позволит собрать 10—20 г сухого вещества взвеси, что вполне достаточно практически для всех видов химического анализа. При этом частота отбора с целью мониторинга будет ограничиваться только техническими трудностями программы отбора. В качестве оптимального варианта можно рекомендовать ежегодный отбор в 6—10 точках пелагиали озера, по 2—4 точки на каждую котловину.

В итоге на основе общих представлений о районировании Байкала по степени антропогенной нагрузки и об интенсивности осадконакопления в этих зонах может быть предложена общая схема отбора проб с целью мониторинга загрязнения донных отложений Байкала (табл. 6.6). Отбор донных отложений в аспекте мониторинга имеет смысл, если техника пробоотбора позволяет послойно разделить верхние 5—10 см колонки натурального осадка на слои толщиной до 2—5 мм при условии надежной датировки, по крайней мере, нижнего слоя колонки.

Таблица 6.6

Общая схема отбора проб с целью мониторинга загрязнения донных отложений оз. Байкал химическими элементами

Район отбора	Отбор колонок донных отложений	Седиментационные ловушки
Пелагические (глубоководные) зоны в каждой из трех основных котловин	<u>2—3 (по тальвегу)</u> 10—20 лет	<u>1—2 (по тальвегу)</u> 2—3 года
Район дельты р. Селенги	<u>4—5 в устьях основных протоков</u> 5—7 лет	4—5 в авандельте по поперечному разрезу от устья до середины озера 2—3 года
Малое море, заливы Провал, Чивыркуйский, Баргузинский	<u>2—3</u> 5—7 лет	<u>1—2</u> 3—4 года
Северная оконечность (севернее разреза Тгя—Фролиха, рис. 1.1)	<u>2—4</u> 5—7 лет	<u>1—2</u> 3—4 года
Южная оконечность (западнее разреза от устья р. Утулик, см. рис. 1.1)	<u>2—3</u> 5—7 лет	<u>2—3</u> 3—4 года

Примечание. Над чертой — число точек отбора, под чертой — периодичность отбора.

Общий методологический подход при организации элементного анализа проб состоит в определении максимально возможного числа элементов. С учетом процессов антропогенеза в водосборном бассейне озера в качестве основных групп по приоритетности можно рекомендовать следующие элементы:

I группа — C, N, Na, Al, Si, P, S, Mn, Fe, Hg, Pb;

II группа — F, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Th, U;

III группа — остальные элементы периодической таблицы.

При формировании этих групп принимались во внимание основные факторы антропогенного влияния на элементный состав донных отложений в озере:

— эрозия почв в водосборном бассейне (породообразующие элементы — Na, Al, Si; индикаторы типов пород и почв — Mn, Fe, Sc, Th, U и др.);

— увеличение биопродуктивности водной экосистемы озера и, как следствие, биогенной седиментации (C, N, P, S);

— техногенное загрязнение природных сред в регионе за счет местных источников и глобального атмосферного переноса (Hg, Pb, Ag, Cd, F и др.).

В целом пространственно-временная схема геохимического мониторинга донных отложений Байкала имеет две группы циклов наблюдений: короткие (1—3 года) с использованием методологии седиментационных ловушек для мониторинга седиментации взвешенного материала и долгопериодные (10—20 лет) на основе методологии элементного анализа вещества, накопившегося в верхних 5—10 мм колонки донных отложений. Данные мониторинга, полученные при сочетании обоих методов, в принципе достаточны для детального описания, оценки и прогноза возможных изменений элементного состава донных отложений Байкала.

Глава 7

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ЖИВОМ ВЕЩЕСТВЕ БАЙКАЛА

7.1. Проблемы биомониторинга микроэлементов

Биомониторинг микроэлементов в фоновых пресноводных экосистемах следует рассматривать как часть комплексного гидробиологического мониторинга водных экосистем, одной из задач которого является контроль состояния абиотических компонент экосистемы. Удобный методический прием такого контроля состоит в использовании способности водных организмов к накоплению загрязняющих веществ — метод биоиндикации. Содержание различных химических элементов в тканях гидробионтов может оказаться параметром более чувствительным к антропогенным воздействиям нежели другие функциональные и структурные параметры водной экосистемы (биомасса, видовое разнообразие, продукция и т. п.). Как отмечается в работе [146], имеются принципиальные трудности идентификации откликов структурных и функциональных параметров на воздействия, близкие к фоновым, в относительно незагрязненных районах биосферы. В этой ситуации подход к фоновому мониторингу состояния водных экосистем, основанный на контроле содержания микроэлементов в гидробионтах, представляется перспективным и практически осуществимым.

В отношении пресноводных экосистем метод биоиндикации не получил должного развития из-за отсутствия достаточного научного обоснования, несмотря на появление в последние годы ряда обзоров, указывающих на его преимущества и перспективность (см., например [49]). В числе нерешенных проблем биоиндикации следует выделить две: выбор индикаторных видов и интерпретацию данных по содержанию исследуемых загрязняющих веществ в этих видах. В сущности, обе проблемы взаимосвязаны, однако для микроэлементов решение второй проблемы должно опираться на детальное знание базовых уровней их содержания в гидробионтах, т. е. тех природных концентраций, составляющих биогеохимический фон, относительно которых должен наблюдаться рост концентрации химических элементов при антропогенном загрязнении водной среды. Таким образом, к указанным двум проблемам следует добавить третью — получение и обобщение данных о базовых уровнях микроэлементов и других приоритетных загрязняющих веществ в гидробионтах различных трофических уровней.

С учетом важности получения таких данных и практического отсутствия их для гидробионтов оз. Байкал в начале 1980-х годов нами были начаты исследования по определению фоновых концентраций микроэлементов в байкальских гидробионтах. В задачу исследований входило изучение природной изменчивости концентраций, выяснение локализации металлов в различных органах и тканях живых организмов и выявление их аккумулялирующей способности с целью выбора гидробионтов, которые могли бы служить индикаторами изменения кларков (ферсмов) элементов в воде озера.

Своеобразие фауны водных организмов Байкала состоит в огромном разнообразии видов, из которых около 82 % — эндемики. Некоторые группы гидробионтов представлены исключительно эндемичными видами, например, все 239 видов бокоплавов (*Gammaridae*) [147]. В этой ситуации выбор индикаторных видов для биомониторинга химического состава байкальских вод должен основываться на результатах изучения индикационных свойств собственно байкальских организмов.

Как было показано в гл. 3, концентрации микроэлементов в водах Байкала лежат, как правило, на нижних границах диапазонов содержания этих элементов в незагрязненных пресных водах и могут рассматриваться как доиндустриальные фоновые уровни. Это обстоятельство является еще одним важным аргументом в пользу расширения исследований по накоплению микроэлементов в байкальских гидробионтах в условиях природного биогеохимического фона.

Водные организмы способны накапливать микроэлементы в разной степени. Под способностью к накоплению понимают прямую зависимость содержания элементов в тканях живых организмов от их содержания в окружающей среде. Степень накопления элемента в живом веществе может выражаться самыми различными способами, и на этот счет в научной литературе нет единства ни в терминологии, ни в способах оценки собственно того, что называется накоплением (биоаккумуляцией, концентрированием, обогащением и т. п.). Все возможные варианты численной оценки накопления сводятся к двум способам: 1) отношение концентрации элемента в живом веществе к его концентрации в среде, как это было предложено В. Б. Полюновым и А. И. Перельманом [10], — коэффициент накопления K_a ; 2) отношение K_{ai} изучаемого i -го элемента к K_{aR} некоторого опорного элемента — именуемое нами “коэффициентом обогащения” K_e . В качестве опорного обычно выбирается биологически нейтральный элемент, например, Sc или Cr.

Ясно, что при одинаковом выражении концентрации в биологическом материале и среде (например, мкг/г в сухом веществе) K_a характеризует степень концентрирования элемента в живом веществе относительно среды обитания (в нашем случае — относительно воды либо донных отложений). В свою очередь, K_e характеризует степень перераспределения элементов в живом веществе относительно среды обитания (или пищевого рациона), другими словами, степень избирательного поглощения (накопления) элемента. По нашему мнению, наиболее объективная оценка индикаторных способностей организма к тому или иному элементу возможна на основе знания обоих коэффициентов, K_a и K_e .

Степень биологического накопления в живых тканях мы оцениваем с помощью безразмерного коэффициента биологического накопления, рассчитанного на сухое вещество биомассы

$$K_{al}^{(i)} = \frac{C_{il}}{C_{ic}} = \frac{C_{il} \cdot m_c}{C_{ib}}, \quad (7.1)$$

где C_{i1} — концентрация i -го элемента в сухой биомассе, мкг/г; C_{ic} — то же в сухом минеральном остатке природных вод (среда обитания), мкг/г; C_{iv} — то же в воде, мкг/л; m_c — вес сухого остатка, г/л.

Для оценки изменения элементного состава живого вещества относительно элементного состава среды обитания нами предложен коэффициент обогащения [18]:

$$K_{ei} = \frac{C_{i1}}{C_{R1}} \cdot \frac{C_{iv}}{C_{Rv}} = \frac{K_{a1}^{(i)}}{K_{a1}^{(R)}}, \quad (7.2)$$

где C_{R1} и C_{Rv} — концентрации некоторого опорного элемента соответственно в сухой биомассе (мкг/г) и в воде (мкг/л). В качестве опорного элемента нами выбран C_r , относящийся к группе элементов со слабым биологическим поглощением [148].

В литературе накопление в живом веществе гидробионтов часто оценивают через отношение концентрации в сырой биомассе C_{i0} (мг/кг) к концентрации в воде C_{iv} (мг/л). Связь между безразмерными коэффициентами накопления K_{a0} и K_{a1} выражается соотношением:

$$K_{a0} = \frac{C_{i0}}{C_{iv}} = K_{a1} \frac{1000}{P_{01} \cdot m_c}. \quad (7.3)$$

Здесь P_{01} — отношение сырой массы пробы m_0 к воздушно-сухой массе m_1 .

Для изученных нами гидробионтов P_{01} варьирует в пределах от 1,1 (губки) до 10 (фитопланктон); $m_0 = 0,06$ г/л. Это означает, что численные значения коэффициентов накопления элементов, рассчитанные для сырой биомассы гидробионтов (K_{a0}), будут в 10^3 — 10^4 раз выше, чем значения коэффициентов накопления в сухой биомассе по отношению к сухому минеральному остатку воды озера (K_{a1}).

При выборе индикаторных видов водных организмов следует учитывать особенности вида, привлекательные для биомониторинга, а именно: достаточную для анализа массу, широкий ареал распространения, относительно высокую эврибионтность, широкий охват всех классов и звеньев трофической цепи, стабильность численности и др. К числу наиболее важных признаков на начальных этапах исследования следует отнести [157]:

— при биомониторинге загрязнения водной массы: достаточно высокая биомасса вида (выражаемая в г/м³), доступность и простота добычи, широкий ареал и эврибионтность, способность к накоплению микроэлементов;

— при биомониторинге загрязнения донных отложений: достаточная масса отдельных особей и биомасса вида (г/м²), представительность по источнику питания (предпочтительно монофаги, например, детритоеды, грунтоеды и т. п.), широкий ареал и эврибионтность, способность к накоплению микроэлементов.

Перечень изучаемых байкальских гидробионтов (табл. 7.1) был составлен с учетом этих критериев.

Запас элемента в живом веществе (биоте) водной экосистемы является его важнейшей биогеохимической характеристикой, которая может играть ключевую роль в балансе элемента в озере. Поэтому приоритетными задачами наших исследований были: 1) определение запаса элементов в биомассе гидробионтов и 2) оценка потока

Данные пробоотбора байкальских гидробионтов для определения содержания микроэлементов в водной трофической цепочке

Исследованный материал	Кол-во проб*	Дата отлова	Район отлова
Фитопланктон	2	1983	Юж. Байкал
—	3	1989	Юж. и Сред. Байкал
Зоопланктон:			
эпишура...	20	1979—1987	Сев., Сред., Юж. Байкал
макрогектопус	5	сент., 1984	Сев., Сред. Байкал
Гаммариды	6	авг., 1980, 1982	Юж. Байкал, Бол. Коты, Селенгинское мелководье
Губка (ветвистая и корковая)	4	авг., 1980	Юж. Байкал, Бол. Коты, г. Байкальск
Моллюски (брюхоногие и двустворчатые)	4	июнь—сент., 1980,	Юж. Байкал, Бол. Коты
—	9	1981	Малое море, Ангара (нижний бьеф Иркутской ГЭС)
Рыбы (омуль, сиг, хариус, плотва, окунь, щука, голомянки, бычки)	См. табл. 7.9	1980—1983	Сев., Сред. и Юж. Байкал
Нерпа	14	март, окт., 1979	Сев. Байкал

*Имеется в виду количество проб, поступивших на анализ, в т. ч. усредненные пробы, включающие некоторое число особей (см. текст).

микроэлементов из водной массы озера в донные отложения за счет оседания отмерших остатков водных организмов, т. е. в составе автохтонного органического вещества донных осадков (см. рис. 3.6).

7.2. Планктон

7.2.1. Фитопланктон

В Байкале, так же как и в морях и океанах, основным источником первичного органического вещества в водной массе является его автохтонное продуцирование фитопланктоном [151]. Внутригодовая динамика численности и биомассы фитопланктона в пелагиали озера характеризуется массовым развитием водорослей в подледный период (февраль—май), небольшой их величиной в летний период (июнь—август) и слабо выраженным осенним максимумом (сентябрь—октябрь). В подледный период основная продукция фитопланктона в открытом Байкале создается водорослями, имеющими крупные размеры, из них наиболее массовые виды — *Melosira baicalensis*, *M. islandica*, *Cyclotella baicalensis*, *Synedra* и др. По средним многолетним данным (1964—1974 гг.) биомасса водорослей в Южном Байкале примерно в 3 раза выше, чем в Северном. Межгодовые колебания биомассы фитопланктона в весенний период очень велики и необязательно синфазны в разных котловинах. Так, в Юж. Байкале биомасса фитопланктона в слое 0—25 м колебалась в этот период в пределах от менее 100 мг/м³ до более 4 г/м³ (1968 г.). Средняя многолетняя (1964—1974 гг.) биомасса фитопланктона в слое 0—25 м в целом для Байкала в весенний период равна 700 мг/м³ [151].

За исключением первой половины весеннего периода интенсивного развития, когда основная масса растительного планктона сосредоточена в верхних слоях воды (до глубины 5—10 м), в остальное время численность водорослей, находящихся за зоной фитосинтеза, в верхнем 25—300-метровом слое, имеет соизмеримые величины с численностью в верхнем 25-метровом слое. Глубже 500 м концентрация водорослей очень мала в течение большей части года. Благодаря значительной численности и биомассе водорослей, верхний 300-метровый (а иногда и 500-метровый) слой является зоной откорма зоопланктона [151].

Сведения о содержании микроэлементов в байкальском фитопланктоне ограничиваются данными АЭ- и НА-анализа пяти проб водорослей, отобранных в 1983 и 1989 гг. в Юж. и Сред. Байкале (см. табл. 7.1 и 7.2) [60, 220]. Коэффициенты биологического накопления K_{a1} (в сухой массе) и обогащения K_c (по отношению к Cr) рассчитывали, исходя из значений базовых уровней растворенных форм элементов в воде озера (см. табл. 3.7) при условии, что средняя масса сухого остатка при выпаривании воды — 0,06 г/л [17].

Наши данные в табл. 7.2 дополнены результатами АА- и НА-анализов двух проб фитопланктона, приведенными в работе [153]. Пробы взяты в 1988—1989 гг. в Чивыркуйском заливе и содержат преимущественно водоросли видов *Aphanizomenon flosaquae*, *Anabaena* sp., *Gimnodinium soeruleum*. За исключением Cu, Br, Se и Pb, для которых имеются расхождения от 4 до 20 раз, в остальных случаях сходимость результатов независимых определений вполне удовлетворительная. С учетом этих данных были рассчитаны условные “средние” концентрации элементов в фитопланктоне, определяемые как средние арифметические или средние геометрические (при большом разбросе результатов) для приведенных диапазонов концентраций. Условные средние использовались для оценки характерных значений коэффициентов накопления K_{a1} и обогащения K_c (относительно Cr), а также для оценки запаса микроэлементов в биомассе фитопланктона в период его массового развития (февраль—март). Запас рассчитывался как произведение средней концентрации элемента на полную биомассу водорослей в слое 0—50 м. Величина сырой биомассы оценивалась нами в $1,6 \cdot 10^6$ т из условия 1 г/м^3 в этом слое в среднем для всего озера в подледный период. Для определения величины сухой массы водорослей нами было принято среднее для фитопланктона значение коэффициента перехода от сухой к сырой массе $P_{01} = 10$ [138]; полная сухая биомасса водорослей оценивалась, таким образом, в 160 тыс. т.

Приведенные в табл. 7.2 значения запаса микроэлементов в фитопланктоне следует рассматривать как максимальные оценки в годовом цикле развития водорослей. Их точность соответствует точности оценок условных средних концентраций; вероятный разброс можно грубо охарактеризовать интервалом в порядок величины, в котором приведенные значения являются геометрическими средними.

Анализ коэффициентов K_{a1} и K_c показывает, что наибольшей способностью к накоплению в начальном звене трофической цепочки обладают Sc, Cr, Mn, Fe, Cu, Se, Ag, Sn, Pb и U, для которых $K_{a1} > 3$. Высокий коэффициент накопления для Eu ($K_{a1} = 6$), рассчитанный по данным, приведенным в [153], вызывает сомнение, так как он противоречит слабому накоплению Ba и Se, имеющих близкие к Eu физико-химические свойства.

Представляется интересным оценить долю элементов, приходящуюся на планктон, в общем содержании элемента в верхнем трофогенном слое воды в период максимального развития водорослей. Для этого удобно воспользоваться отношением

Таблица 7.2

Элементный состав байкальского фитопланктона

Элемент	Содержание в сухой массе, мкг/г			Характерные коэффициенты		Общий запас в фитопланктоне, т
	Открытый Байкал 1983, 1989 гг. (наши данные), n=5	Чивыркуйский залив 1988—1989 гг. [153], n=2	Условные средние концентрации	накопления $K_{ал}$	обогащения K_c (к Сг)	
Al	420—2300	—	1000	1	0,3	160
Sc	0,13—0,40	0,36	0,3	5	2	0,05
V	(<0,4)—2,6	—	1	0,1	0,03	0,16
Cr	23—35	13	30	3	1	4,8
Mn	80	400	200	8	3	32
Fe	930—1400	2950	2000	4	1	320
Co	0,9—1,3	1,3	1	1	0,3	0,16
Ni	4—130	—	20	2,5	0,8	3,2
Cu	11—52	99	50	3	1	8,0
Zn	24—680	470	100	1,5	0,5	16
As	0,6—0,8	8	2	0,4	0,1	0,32
Se	6—9	4,4	6	6	2	1,0
Br	5	84	20	0,06	0,02	3,2
Rb	—	4,6; 8,8*	6	1	0,3	1
Sr	—	80	80	0,1	0,03	13
Ag	0,08—1,3	—	0,3	18	6	0,05
Sn	(<0,7)—3,5	—	2	3	1	0,32
Sb	0,6	1,1	1	0,4	0,1	0,16
Cs	—	0,3	0,3	1,5	0,5	0,05
Ba	10	48	30	0,3	0,1	4,8
Ce	0,5	3,2	2	0,6	0,2	0,32
Eu	—	0,35	0,35	6	2	0,06
Pb	2—56	22	30	4	1	4,8
Th	—	0,1	0,1	0,3	0,1	0,02
U	40	—	40	6	2	6,4

* Среднее для открытого Байкала ($8,8 \pm 1,3$), по данным [160].

объемной концентрации i -го элемента в воде озера в составе фитопланктона — $C_{\text{ВП}}^{(i)}$ (мкг/л) к объемной концентрации растворенных форм — $C_{\text{ив}}$ (мкг/л).

По определению

$$C_{\text{ВП}}^{(i)} = C_{\text{пл}} \cdot C_{i1} = \frac{C_{\text{п}} \cdot C_{i1}}{P_{01}}, \quad (7.4)$$

где $C_{\text{пл}}$ — объемная концентрация сухой массы планктона в воде озера, г/л; $C_{\text{п}} = C_{\text{п}}/P_{01}$; $C_{\text{п}}$ — концентрация сырой биомассы планктона, г/л; C_{i1} — относительная концентрация i -го элемента в сухой массе планктона, мкг/г. Искомое отношение, с учетом соотношений (7.1) и (7.4), равно:

$$\frac{C_{\text{ВП}}^{(i)}}{C_{\text{ив}}} = \frac{C_{i1} \cdot C_{\text{п}}}{C_{\text{ив}} \cdot P_{01}} = \frac{K_{a1} \cdot C_{\text{п}}}{m_0 \cdot P_{01}}. \quad (7.5)$$

При максимально возможном значении параметра $C_{\text{п}} = 4 \cdot 10^{-3}$ г/л (Юж. Байкал, в слое 0—25 м, 1968 г. [111]), с учетом $m_0 = 0,06$ г/л и $P_{01} = 10$ получим для пика биомассы фитопланктона

$$\frac{C_{\text{ВП}}^{(i)}}{C_{\text{ив}}} = 0,007 K_{a1}.$$

Можно предположить, что уменьшение общего содержания i -го элемента в трофогенном слое за счет накопления в фитопланктоне может быть аналитически определено при $C_{\text{ВП}}^{(i)}/C_{\text{ив}} \sim 0,2$. Этому условию могли бы удовлетворять элементы с $K_{a1} > 30$, причем только в периоды с рекордными значениями биомассы ($C_{\text{п}} > 3$ г/м³) в трофогенном слое. Но таких среди изученных нами элементов не обнаружено.

Приведенный выше анализ имеет практическое значение для исследования и мониторинга общего содержания микроэлементов в водной массе озера. Действительно, в периоды максимального развития фитопланктона резко возрастает содержание элементов во взвешенном материале в трофогенном слое. Однако сорбция и поглощение растворенных форм элементов клетками фитопланктона практически не влияет на их содержание в трофогенном слое, т. е. не нарушает однородное распределение микроэлементов в водной массе. Это означает, что концентрации растворенных форм микроэлементов в поверхностном слое не должны испытывать сезонных колебаний и их мониторинг можно вести в любой период года.

Интересно отметить, что содержание органического вещества в воздушно-сухой массе фитопланктона относительно невелико — порядка 35—45 % от веса препарата. Этот вывод следует из экспериментально определенного отношения воздушно-сухой массы (m_1) к массе зольного остатка после прокаливания (m_2): $P_{1,2} = m_1 : m_2 = 1,5 \pm 0,2$.

Коэффициент обогащения K_e (относительно C_r) варьирует между элементами таким же образом, как и K_{a1} (см. выражение 7.3). Поскольку C_r довольно заметно накапливается в фитопланктоне, остальные элементы (кроме тех, у которых K_{a1} выше, чем у C_r , т. е. $K_{a1} > 3$) находятся в микроводорослях как бы в обедненных количествах.

7.2.2. Зоопланктон

Известно, что большинство видов зоопланктона — это активные фильтраторы, питающиеся взвешенными в воде бактериопланктоном, фитопланктоном и детритом, которые хорошо адсорбируют металлы из воды [149]. Из этого следует, что пищевой рацион зоопланктона, по идее, должен отражать изменение природного фона микроэлементов.

Доминирующий вид байкальского зоопланктона — рачок эпишура (*Epischura baicalensis* Sars.) встречается в пелагиали круглый год. Эпишура, как потребитель первичной продукции водоема и основная пища планктоноядных рыб, является связующим звеном в биотическом балансе Байкала.

Суммарная биомасса зоопланктона во всем озере в 1961—1964 гг. в период максимального развития рачков (обычно сентябрь) в верхнем 50-метровом слое воды изменялась в пределах $10—30 \text{ г/м}^2$ [154], что соответствует среднему значению биомассы в озере около $6 \cdot 10^5 \text{ т}$.

Пробы байкальского зоопланктона, отобранные нами в 1979—1983 гг., содержали, в основном, эпишуру; в пробах отбора 1984 г. помимо эпишуры (90 %) присутствовали также другие организмы (клароцеры, циклопы, коловратки, водоросли анабена, мелкие макрогектопусы).

Дана сводка результатов определений элементного состава зоопланктона (табл. 7.3), выполненных нами в период с 1979 по 1987 гг. с применением методов АЭ- и НА-анализа [60, 214, 220]; в эту сводку включены также данные, полученные Э. Ф. Корнаковой [221]. Здесь же для дополнения и сравнения с нашими данными приведены результаты АА- и НА-анализа нескольких проб планктона (эпишура с макрогектопусом), отобранных в открытом Байкале в 1989 г. [153].

Также в табл. 7.3 приведены результаты определения микроэлементов в макрогектопусе (*Macrohectopus branickii* Dyb.) в 5 пробах, отобранных в 1984 г. в Чивыркуйском заливе и в Малом море [60, 214, 220, 221]. Эндемический байкальский рачок макрогектопус населяет водную толщу озера до максимальных глубин. По данным, опубликованным в работе [152], плотность биомассы макрогектопуса изменяется в пределах $0,01—100 \text{ г/м}^2$ и зависит от места отбора. Для южной котловины Байкала средняя плотность биомассы составляет 1,05, для средней — 3,15 и для северной — $0,4 \text{ г/м}^2$.

Данные табл. 7.3 отражают значительные вариации содержания элементов между отдельными сериями определений, проведенных в разные годы. Вместе с тем, сравнение наших данных с результатами независимых исследований (см. табл. 7.3, последняя колонка [153]) свидетельствует об отсутствии больших расхождений, которые могли бы указывать на грубые методические ошибки.

Элементный состав байкальского зоопланктона в обобщенной форме представлен в табл. 7.4 в виде наиболее достоверных диапазонов концентраций элементов. Границы диапазонов определялись на основе приведенных в табл. 7.3 данных путем экспертной оценки их правильности и представительности. Для удобства дальнейших расчетов в табл. 7.4 приведены также оценки условных средних концентраций элементов, рассчитанные как средние арифметические либо как средние геометрические (при больших различиях мин — макс) из указанных крайних значений диапазонов. Условные средние значения концентраций использовались для расчета характерных для зоопланктона коэффициентов биологического накопления K_{a1} и обогащения K_e , а также общего запаса элементов в биомассе зоопланктона в период его максимального развития, принимаемой нами в 0,6 млн т (сырая масса).

Результаты анализа проб зоопланктона оз. Байкал на содержание микроэлементов, мкг/г сухой массы

Элемент	1979 (4) АЭ	1980 (2) АЭ	1981 (2) АЭ	1983 (1) АЭ	1983 (3) НА ₃ , НА ₄	1984 (7) Эпишура АЭ	1984 (5) Макрогектопус АЭ, НА ₂	1987 (1) НА ₂	1989 (7) [153]
Na	—	—	—	—	—	—	—	4900	—
Al	30—92	—	<50	33	200	—	220±60	—	—
Sc	—	—	—	—	0,2—1	—	0,03	0,2	0,16
V	0,7—1,0	1,4—2,7	0,40—0,53	0,2	—	1,1±0,3	<0,3	—	—
Cr	0,7—1,0	<5	—	0,14	0,3—5	16±2	0,7±0,1	1,1	2,2
Mn	30—50	20—550	16—25	—	—	15±7	1,4±0,4	14	47
Fe	320—450	—	130—150	—	70—300	1500±100	100—420	94	522
Co	1,4—1,9	0,9—1,0	—	—	0,2—4	1,6±0,1	0,4—2	0,53	1,4
Ni	4,2—7,4	3,9—4,5	13—14	0,6	—	6,7±0,6	1,3±0,1	20	—
Cu	>20	15—20	—	3,5	—	8,0±0,6	10±0,3	—	22
Zn	130—220	>50	—	40	40—350	680±110	108±0,7	76	165
As	—	—	—	—	—	—	—	—	5,2
Se	—	—	—	—	0,7—3	—	—	3	19
Br	—	—	—	—	30—300	—	—	—	420
Rb	—	—	—	—	—	—	—	—	4,8; 25*
Sr	—	—	—	—	—	—	—	—	85
Mo	0,3—0,4	0,28—0,34	—	—	—	0,50±0,08	<0,3	—	—
Ag	0,03—0,04	0,04—0,06	—	0,01	—	0,033±0,002	0,03±0,004	—	—
Sn	1,0—1,5	1,9—3,7	0,3—0,45	—	—	2,5±0,6	<0,2	—	—
Sb	—	—	—	—	0,1—0,6	—	0,04	0,3	0,18
Cs	—	—	—	—	0,01	—	—	0,07	0,34
Ba	46—90	—	5—30	5	10—200	—	30±4	3	74
La	—	—	—	—	0,3	—	—	—	—
Ce	—	—	—	—	0,1—5	—	—	—	1,1
Eu	—	—	—	—	—	—	—	—	0,37
Hg	—	—	—	—	0,03—0,3	—	—	1	—
Pb	2,0—5,2	5,3	5,8	9,5	—	21±2	1,4±0,3	—	9,1
Th	—	—	—	—	0,2—2	—	1,3	0,1	—
U	—	—	—	—	0,01	—	—	—	—

Примечание. В головке таблицы: год отбора, метод анализа, в скобках — число проб. * По данным [160].

Элементный состав зоопланктона оз. Байкал (содержание в сухой массе)

Элемент	Доверительный диапазон, мкг/г	Условное среднее, мкг/г	Общий запас в зоопланктоне, т	Характерные коэффициенты		Океанический планктон [150], мкг/г
				накопления K_{a1}	обогащения K_c (к Cr)	
Na	—	5000	365	0,08	0,2	—
Al	30—220	80	6	0,07	0,15	—
Sc	0,2—1	0,6	0,04	9	20	0,2
V	0,4—1,4	0,9	0,07	0,1	0,3	4
Cr	1—16	4	0,3	0,45	1,0	10
Mn	15—43	20	1,5	0,8	—	10
Fe	100—1500	400	30	0,8	—	800
Co	0,4—2	2,2	0,15	3	7	1,5
Ni	1—14	3,7	0,3	0,4	—	10
Cu	4—20	12	0,9	0,65	1	40
Zn	40—400	130	9,5	2	4	300
As	—	5,2*	0,38	1	2	—
Se	0,7—3	2	0,15	2	4	4
Br	30—300	100	7,3	0,3	0,7	—
Rb	—	15*	1,1	2,5	6	—
Sr	—	85*	6	0,1	0,2	—
Mo	0,3—0,5	0,4	0,03	0,03	0,07	1
Ag	0,03—0,06	0,04	0,003	2,5	5	0,4
Cd	—	1,2*	0,09	2,5	5	—
Sn	1,4—3,7	2,5	0,2	4	9	7
Sb	0,1—0,6	0,3	0,02	0,1	0,2	0,1
Cs	0,01—0,07	0,04	0,003	0,2	0,4	0,04
Ba	10—200	45	3,3	0,45	1	100
La	—	0,3	0,02	0,25	0,6	0,8
Ce	0,1—5	0,7	0,05	0,2	0,4	1
Eu	—	0,4*	0,03	7	16	—
Hg	0,03—0,3	0,1	0,007	1	2	0,2
Pb	4—20	12	0,9	1,5	3	20
Th	0,2—2	0,6	0,04	1,5	3	0,1
U	—	0,01	0,001	0,0015	0,003	—

* По данным [153, 160] (см. табл. 7.3).

Для расчета запаса микроэлементов использовалось среднее отношение сырой и сухой массы для зоопланктона $P_{01} = 8,2$; таким образом, принятая для расчета сухая биомасса зоопланктона была равна 73 тыс. т.

Анализ полученных нами коэффициентов K_{a1} позволяет сделать вывод о довольно слабой способности зоопланктона к накоплению микроэлементов. Действительно, за исключением Sc ($K_{a1} = 9$), Co (2,8), Ag (2,5), Sn (3,7), Eu (9), Hg, Pb и Th (1—2), для большинства элементов K_{a1} ниже единицы. Особенно слабое накопление в зоопланктоне отмечается для Na, Al, V, Sr, Mo, Sb, U ($K_{a1} < 0,1$). Высокое накопление Eu вызывает сомнение по тем же причинам, что и для фитопланктона. Не поддается также разумному объяснению большая способность к накоплению Sc, как фито- так и зоопланктоном. При этом аналитические погрешности определения Sc вряд ли могут быть выше $\pm 50\%$ и, таким образом, служить причиной возможной ошибки в оценке высокого накопления Sc.

В отличие от водорослей зоопланктон может активно передвигаться в среде обитания, в особенности, по глубине трофогенного слоя [154]. Поэтому накопление

элементов в биомассе зоопланктона вряд ли можно напрямую связать с содержанием их растворенных форм в окружающей водной среде. К тому же следует принять во внимание, что основной источник поступления микроэлементов в зоопланктон — пищевой рацион, в частности фитопланктон. К тому же максимальная биомасса зоопланктона в несколько раз ниже, чем фитопланктона. По этим причинам накопление в зоопланктоне не может заметно повлиять на общее содержание в трофогенном слое даже элементов с $K_{a1} > 3$ (Sc, Sn, Eu).

В отличие от фитопланктона сухая биомасса зоопланктона (эпишуры) более чем на 90 % состоит из органического вещества. Это видно из отношений масс анализируемых препаратов (m_0 — сырая; m_1 — воздушно-сухая; m_2 — зола):

$$P_{01} = \frac{m_0}{m_1} = 8,2 \pm 2,6; \quad P_{02} = \frac{m_0}{m_2} = 129 \pm 46; \quad P_{1,2} = 16 \pm 5.$$

Эти же коэффициенты для макрогектопуса: $P_{01} = 5,9 \pm 0,3$; $P_{02} = 34 \pm 2$; $P_{1,2} = 5,8 \pm 0,5$.

Из двух десятков элементов, по которым можно провести сравнение их средних концентраций в байкальском и океаническом планктоне (см. табл. 7.4, данные В. С. Савенко [150]), лишь четыре (Sc, Mn, Sb, Th) накапливаются в байкальском планктоне заметно (в 2—6 раз) выше, чем в океаническом. Средние концентрации остальных элементов в байкальском планктоне близки или значительно ниже, чем в океаническом.

7.2.3. Индикаторные способности байкальского планктона

Анализ данных о содержании и характеристиках накопления микроэлементов в байкальском планктоне (см. табл. 7.2—7.4) дает основания для некоторых общих выводов относительно индикаторных способностей планктона для использования его при мониторинге изменения содержания элементов в воде озера.

Концентрации элементов в зоопланктоне испытывают значительные вариации. По этой причине для планктона трудно ввести понятие базового уровня элемента, если учесть, что среднее содержание элемента в отобранной пробе зоопланктона может зависеть от видового состава (соотношения масс отдельных видов в пробе), сезона, доли фитопланктона в общей массе пробы и т. п. Более удобным для мониторинга следует признать определение элементного состава в более или менее однородных (“чистых”) по видовому составу пробах, например, в эпишуре или в макрогектопусе. Но при этом возникают трудности в правильном выборе места и глубины отбора, сезона, стадии биологического развития, размера ячеек планктонной сетки и т. п.

Из-за явно недостаточного объема данных об элементном составе фитопланктона (см. табл. 7.2) трудно судить о степени изменчивости концентраций, которая может проявиться при анализе большого разнообразия (по времени и пространству) проб микроводорослей. Из общих соображений ясно, что вариации в видовом составе, а следовательно, и в характеристиках накопления элементов в фитопланктоне будут примерно такими же, если не большими, как и в зоопланктоне. Поэтому сопоставимые данные мониторинга элементного состава фитопланктона, так же как и зоопланктона, в принципе могут быть получены только при анализе проб с преобладающим содержанием одного вида водорослей (например, *Melosira baic.* либо *Synedra acus.*).

За исключением Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Se, Ag, Sn, U, концентрации элементов в сухой биомассе фито- и зоопланктона примерно такие же либо намного меньше, как и в сухом минеральном остатке воды озера. Это обстоятельство, а также значительная изменчивость концентраций элементов ставят под сомнение выбор планктона в качестве подходящего объекта для мониторинга медленных трендов изменения элементного состава вод Байкала. Тем не менее систематические наблюдения за элементным составом планктона, в особенности фитопланктона, имеют большое научное и прикладное значение для понимания процессов миграции химических элементов в водной экосистеме озера, в частности, для выяснения роли биологической продукции в выведении микроэлементов из водной массы в донные отложения.

7.3. Бентосные организмы

Достаточной для целей биомониторинга биомассой обладают организмы макрозообентоса, основным преимуществом которых перед мелкими видами зообентоса является относительная простота отбора и идентификации. К ним относятся прежде всего моллюски, бокоплавы, малощетинковые черви (олигохеты) и личинки различных насекомых. Биотопами этих животных служат дно и водная растительность (макрофиты), поэтому донных беспозвоночных следует рассматривать в основном как индикаторы гидрогеохимического состояния придонного слоя воды и донных отложений в прибрежной зоне водоемов, в наибольшей степени подверженных загрязняющим воздействиям.

Разнообразная фауна бентали Байкала представлена многочисленными видами моллюсков, гаммарид (бокоплавов), олигохет, полихет, губками и личинками насекомых (в основном, хирономид) [155]. Поскольку осадкообразование в Байкале, как и в океане, характеризуется весьма низким темпом накопления натуральных осадков, которые в литоральной зоне озера легко смываются прибоем и течениями, — основная масса видов, населяющих бенталь открытых частей озера, питается почти исключительно детритом. Это обстоятельство делает водных беспозвоночных макрозообентоса весьма привлекательными объектами изучения в качестве индикатора загрязнения, связанного со взвешенными частицами.

7.3.1. Моллюски

Моллюски обитают практически во всех пресных континентальных водоемах. Этот тип животных давно и широко используется для биомониторинга загрязнения прибрежных морских вод и эстуариев в силу общепризнанных достоинств как индикаторных организмов: высокая биомасса, широкий ареал распространения, эврибионтность, оседлость, толерантность, простота добычи, хорошая изученность прямой зависимости загрязнение—накопление (индикационная способность) и т. д. К сожалению, индикационные свойства моллюсков — обитателей пресных водоемов — изучены в гораздо меньшей степени, при том, что их систематика, биология и экология в достаточно полной степени исследованы и описаны.

Моллюски Байкала относятся к двум классам: брюхоногие (Gastropoda) и двустворчатые (Bivalvia).

Брюхоногие моллюски, как правило, обитают в зарослях высших растений. Основная их пища — водоросли и мелкие животные, мелкие растительные и животные

Содержание микроэлементов в моллюсках оз. Байкал, мкг/г сухой массы

Элемент	<i>Benedictia baicalensis</i>		<i>Anodonta piscinalis</i>					
	Юж. Байкал		Бухта Загли-Нур (Малое море) [214]			Озеро в районе Иркутской ГЭС (р. Ангара)		
	Тело (2)		Мускул (2)	Жабры (2)	Печень (2)	Мускул (7)	Жабры (6)	Печень (6)
Al	2600	10 000*	27,5	970	690	100	280	280
Sc	—	2,2	—	—	—	—	—	—
V	26	16	0,2	11	1,0	0,3	21	1,7
Cr	10	6—30	0,43	5,4	2,2	0,9	4,0	2,8
Mn	300	300	115	4700	610	350	4500	370
Fe	9800	4500	90	1400	183	100	1400	110
Co	6	4	0,34	2	0,56	0,3	<0,4	0,6
Ni	7	—	0,3	2,6	0,8	1,1	2,0	1,4
Cu	70	—	3,0	150	24	27	180	15
Zn	270	250	30	480	6,0	42	450	42
Se	—	2	—	—	—	—	—	—
Br	—	15	—	—	—	—	—	—
Rb	—	16	—	—	—	—	—	—
Sr	—	70	—	—	—	—	—	—
Mo	0,4	—	0,2	5,4	0,6	0,8	7,6	1,0
Ag	0,36	—	0,015	1,4	0,07	0,06	1,4	0,05
Sb	—	1	—	—	—	—	—	—
Cs	—	1	—	—	—	—	—	—
Ba	100	32	28	1400	260	51	970	46
v—	—	3	—	—	—	—	—	—
—	—	5	—	—	—	—	—	—
Pb	2	—	<0,4	<0,4	0,3	0,6	(<0,4)—12	0,8
Th	—	1	—	—	—	—	—	—
U	—	4	—	—	—	—	—	—
m_0/m_1			8,6	6,9	7,5	5,6	6,9	6,1
m_1/m_2			32	2,1	17	28	2,2	27
m_0/m_2			275	14,7	125	156	14,9	165

Примечание. Цифры в скобках — кол-во анализов.

* Приведенные в этой колонке данные получены НА₃-методом, остальные — АЭ-методом.

остатки. В отличие от брюхоногих двустворчатые моллюски относятся к малоподвижным формам и обитают среди камней. Основная их пища — взвешенные в воде органические вещества живой и неживой материи (планктон, детрит), привносимые в раскрытые створки моллюска токами воды. По месту обитания и типу питания двустворчатые моллюски могут служить хорошими индикаторами загрязнения придонного слоя воды и верхнего слоя ила, формирующегося за счет осаждения минеральных частиц и детрита.

Брюхоногие моллюски *Benedictia baicalensis* были отобраны в 1980—1981 гг. в двух местах южного берега Байкала в районе пос. Большие Коты в количестве 100—120 штук в каждом биотопе. Образцы отмывали, помещали на 1 мин в кипящую дистиллированную воду, после чего раковины легко отделялись от тела моллюсков. Тела объединяли в одну пробу и высушивали.

Крупные двустворчатые моллюски *Anodonta piscinalis* отбирались в тот же период в двух местах в районе Малого моря (бухта Загли-Нур) и в Ангаре (в районе нижнего бьефа Иркутской ГЭС). Эти моллюски встречаются лишь в сорах и внутренних частях мелководных заливов. Пробы препарировались и отдельно изучались мягкие ткани — мускул, жабры и печень.

Результаты определения металлов в моллюсках приведены в табл. 7.5, составленной по опубликованным данным [18, 60, 62, 220, 221]. Следует заметить, что концентрации металлов в живых тканях моллюсков сильно варьируют от пробы к пробе и зависят от места обитания. В частности, содержание всех определяемых металлов в мышцах моллюсков из озер района Иркутской ГЭС, подверженных антропогенному влиянию, выше, чем в моллюсках из озера Загли-Нур. Концентрации металлов в жабрах, как правило, значительно выше, чем в мышцах и печени.

7.3.2. Губки

Байкальские губки (Porifera род *Lubomirskia*), встречаясь до глубин 25—50 м, распространены по всему озеру и в кругообороте органических веществ в прибрежной полосе Байкала играют существенную роль. По данным М. В. Кожова, они являются важнейшими потребителями планктона и особенно бактерий, развивающихся в толще прибрежных вод. Два вида байкальских губок были отобраны в 1980—1983 гг. в разных районах Юж. Байкала. Ветвистые губки *L. baicalensis* отобраны в районе пос. Большие Коты с глубины 5—12 м. Другой вид губок — корковые — отобран в районе пос. Маритуй и г. Байкальскá. Зольные препараты губок анализировали АЭ-, воздушно-сухие — НА- и АА-методами [18, 60, 62, 220—222]. Результаты определения металлов в губках приведены в табл. 7.6.

7.3.3. Гаммариды

Кроме зоопланктона и моллюсков массовыми видами беспозвоночных в Байкале являются гаммариды. Бентосные гаммариды широко распространены в озере и служат одним из важнейших объектов питания рыб. Это обстоятельство, а также известная по литературным данным для других водоемов высокая аккумулирующая способность ракообразных обусловили проведение исследований микроэлементного состава этих организмов.

Нами исследованы два центральных рода из четырех — *Acanthogammarus* и *Eulimnogammarus*, отличающиеся типом питания. Первый — хищник, второй — пита-

Таблица 7.6

Содержание микроэлементов в губках оз. Байкал, мкг/г сухой массы

Элемент	Ветвистая	Корковая	
	Юж. Байкал, пос. Бол. Коты	Юж. Байкал, пос. Маригуй	Юж. Байкал, г. Байкальск
Al	1300±560*	100	200
Sc	—	0,06	—
V	1,3±1,0	11	10
Cr	1,4±0,3	7,1	10,1
Mn	7,7±3,8	22	25
Fe	530±330	330	550
Co	<0,5	—	0,5
Ni	4,1±0,3	20	20
Cu	170±60	52	67
Zn	270±130	50	50
Mo	—	<0,6	<0,6
Ag	0,09±0,04	0,08	0,04
Sn	<0,6	<0,6	<0,6
Sb	—	0,1	—
Ba	10	33	—
Th	—	0,3	—
m_0/m_1	1,1	1,1	
m_1/m_2	1,3	2,2	
m_0/m_2	1,4	2,4	

* Среднее ± стандартная ошибка среднего.

Таблица 7.7

Содержание микроэлементов в бентосных ракообразных оз. Байкал, мкг/г сухой массы (АЭ-анализ)

Элемент	<i>Acanthogammarus grewinski</i> , 1982 г., Селенгинское мелководье (n = 3)	<i>Eulimnogammarus verrucosus</i> , 1980 г., район пос. Бол. Коты (n = 5)
Al	780 ± 89*	760 ± 150
V	0,5 ± 0,05	<0,7
Cr	3,0 ± 0,2	2,7 ± 0,5
Mn	77 ± 11	17 ± 5
Fe	975 ± 45	290 ± 50
Ni	1,0 ± 0,05	0,92 ± 0,07
Cu	15 ± 2	58 ± 11
Zn	100 ± 6	70
Mo	<0,6	<0,4
Ag	0,10 ± 0,05	0,037 ± 0,004
Sn	<0,3	<0,3
Ba	80 ± 50	70 ± 7
Pb	6,5 ± 1,7	1,1 ± 0,4
m_0/m_1	5,0 ± 0,5	3,7 ± 0,1
m_1/m_2	3,3 ± 0,4	3,2 ± 0,7
m_0/m_2	16,5 ± 0,6	12 ± 2,8

* Среднее ± стандартная ошибка среднего.

ется детритом и водной растительностью. Результаты АЭ-анализа ракообразных представлены в табл. 7.7 [18, 220, 222].

7.3.4. Индикаторные способности бентосных организмов

Опубликованные сведения об индикаторных способностях пресноводных моллюсков нуждаются в сравнительном анализе и обобщении. Содержание того или иного элемента в органах моллюска, помимо внешних факторов (концентрация элемента в воде, детрите, пище и т. п.), зависят, по-видимому, от вида, возраста, стадии жизненного цикла, времени года, массы тела и других биологических параметров. Тем не менее наблюдалась прямая зависимость содержания некоторых элементов в тканях моллюсков от степени загрязнения среды. Так, в работе [49] отмечаются значимые различия между содержанием свинца в теле и раковине двустворчатых моллюсков, отобранных на участках реки с убывающей антропогенной нагрузкой. Голландские исследователи пришли к выводу, что речной моллюск *Dreissena polymorpha* является хорошим индикатором содержания Cu, Zn, Cd и Pb в водах Рейна и его притоков. Так, концентрация Cd в мягких тканях моллюсков снизилась с 74 мкг/г (сухой массы) в 1974 г. до 1,5 мкг/г в 1988 г. При этом было установлено, что фоновые концентрации Cu, Zn, Cd и Pb в мягких тканях моллюска, обитающего в чистых озерах и реках Германии, равны, соответственно, 12, 110, 1 и 0,5 мкг/г [168] (эти значения хорошо согласуются с концентрациями Cu, Zn и Pb в мышцах и печени двустворчатого моллюска *Anodonta pisc.*, см. табл. 7.5).

На большую изменчивость концентраций элементов (до одного-двух порядков) в особях, отобранных практически на одном участке водоема, указывают многие авторы [49, 158, 159]. Основной вывод, который следует из этого феномена, заключается в необходимости применения статистических методов при интерпретации результатов наблюдений, как это имело место для концентраций элементов в воде (см. раздел 3.2). Это, в свою очередь, требует набора достаточно большого объема данных. Обойти эти трудности можно проведением серии анализов параллельных препаратов из одной объединенной пробы, составленной из нескольких десятков особей моллюсков из одного биотопа. Такой методический подход упрощает и сокращает аналитическую процедуру и существенно облегчает интерпретацию данных мониторинга [18, 60].

Коэффициенты накопления K_{al} и обогащения K_e в моллюсках, губках и гамма-ридах приведены в табл. 7.8. Анализ данных табл. 7.8 позволяет сделать некоторые общие выводы о накоплении микроэлементов в изученных бентосных организмах.

По критерию $K_{al} > 2$ наибольшей способностью к накоплению обладают мышечные ткани брюхоногих моллюсков. В них накапливаются Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Rb, Ag, Cs, La, Th. Необъяснимым остается высокий коэффициент накопления Sc, который не является биофильным элементом. Как следует из сравнения данных, приведенных в табл. 7.5, накопление элементов в мышцах двустворчатых моллюсков *Anodonta pisc.* намного ниже, чем в брюхоногих *Benedictia*. Однако в жабрах двустворчатых моллюсков металлы накапливаются столь же интенсивно, что и в телах брюхоногих, а Mn, Cu, Zn, Mo, Ag, Ba в жабрах *Anodonta* накапливаются в наибольшей степени. Объяснением подобных различий могут служить особенности элементного состава пищи моллюсков — ила для *Benedictia* и, преимущественно, детрита для *Anodonta*.

Губки и гаммариды значительно меньше накапливают металлы. В губках значительно накапливаются Cu и Zn, в гаммаридах только Mn имеет $K_{af} > 2$.

7.4. Рыбы

В 1979 г. были выполнены первые анализы тканей байкальских бычков с целью определения в них фоновых концентраций металлов и других микроэлементов методом АЭ-анализа [18]. Впоследствии эти исследования были значительно расширены как по географии отбора, так и по видам и органам рыб [60, 62, 161, 220, 222]. Основная цель этих исследований заключалась, помимо установления фундаментальных характеристик биогеохимического фона, в решении вопроса о возможности использования тканей рыб в качестве чувствительного и тонкого индикатора слабых изменений микроэлементных составляющих гидрогеохимического фона.

Материал для анализа был собран в летние периоды 1980—1983 гг. (см. табл. 7.1). Объектами анализа были половозрелые особи рыб: сиговых (омуль, сиг), хариуса, соровых (плотва, окунь, щука), а также эндемичные байкальские виды голомянко-бычкового комплекса (голомянки, бычок-желтокрылка, бычок-песчаная широколобка). Ниже приведено краткое описание условий отбора каждого вида рыб.

Омуль (*Coregonus autumnalis migratorius*) — несколько десятков экземпляров обоих полов, возраст 5—6 лет, 1982—1983 гг., Средний и Южный Байкал.

Хариус (*Thymallus arcticus baicalensis*) — несколько десятков экземпляров обоих полов, возраст 4—5 лет, средний вес 480 г, 1980—1983 гг., Южный Байкал и Малое море.

Сиг (*Coregonus lavaretus*) — 6 экземпляров обоих полов, возраст 7—10 лет, средний вес 1 кг, июль 1981—1982 гг., Чивыркуйский залив (Северный Байкал).

Плотва (*Rutilus rutilus* L.) — несколько десятков экземпляров обоих полов, возраст 3—6 лет, вес 62—208 г, 1982 г., Малое море, Средний Байкал, Селенгинское мелководье, Южный Байкал.

Окунь (*Perca fluviatilis* L.) — несколько десятков экземпляров обоих полов, возраст 3—5 лет, средний вес 100 г, 1981—1983 гг., Южный и Средний Байкал.

Щука (*Esox lucius* L.) — четыре экземпляра обоих полов, вес от 1000 до 1540 г, 1981—1982 гг, Малое море и Селенгинское мелководье; 1 экз. (самка) — июнь 1983 г., Малое море.

Голомянка большая (*Comephorus baicalensis*) и малая (*C. dybowskii*) по несколько десятков штук каждого вида, средняя масса большой голомянки — 12—15 г, малой — 6—7 г, 1982 г., Южный Байкал.

Бычок-желтокрылка (*Cottocomephorus grewinski*) и песчаная широколобка (*Paracottus kessleri*) — несколько десятков штук каждого вида, 1981—1983 гг., Южный и Средний Байкал, средняя масса бычка-желтокрылки — 14—15 г, бычка-песчанки — около 10 г.

После отлова рыбы замораживались, доставлялись в лабораторию, где препарировались инструментами из оргстекла. Из нескольких особей (от 5 до 20 шт.) без различия пола составлялись сборные пробы мышечной ткани, жабер, печени, кожи, гонад (икра и молоки отдельно) и скелета. Голомянки и бычки из-за малых размеров исследовались целиком.

Сырые пробы гомогенизировались, взвешивались, высушивались при $T = 105^\circ\text{C}$, и при необходимости подвергались мокрому или сухому озолению. В табл. 7.9 приведены коэффициенты перехода от сырого веса мышц и органов рыб m_0 к воздушно-сырому m_1 и к зольному остатку m_2 .

Коэффициенты перехода от сырой массы к воздушной сухой и зольному остатку для мышц и органов рыб

В и д	Орган	Кол-во проб	$P_{01} = m_0/m_1$	$P_{02} = m_0/m_2$
			(среднее \pm стандартное отклонение)	
Омуль	Мышцы	221	$5,4 \pm 0,8$	84 ± 7
	Жабры	42	$5,3 \pm 0,5$	$37 \pm 3,5$
	Печень	20*	$4,8 \pm 0,4$	78 ± 3
	Молоки	30—40	$4,1 \pm 0,2$	—
	Икра	20—30	$2,7 \pm 0,2$	—
	Кожа	20*	$3,4 \pm 0,3$	49 ± 9
Хариус	Мышцы	4*	$5,0 \pm 0,4$	$85 \pm 4,5$
	Жабры	2*	4,3	34
	Печень	3*	$5,6 \pm 0,4$	88
	Кожа	2*	3,1	75
	Икра	2*	3,3	—
Сиг	Мышцы	7	$4,8 \pm 0,6$	83 ± 6
	Жабры	9	$7,0 \pm 1,2$	46 ± 6
Плотва	Мышцы	8*	$6,0 \pm 0,8$	97 ± 11
	Жабры	8*	$6,1 \pm 1,1$	30 ± 3
	Кожа	7*	$2,7 \pm 0,35$	$9,6 \pm 1,9$
	Икра	4*	$3,3 \pm 0,5$	91 ± 3
	Скелет	3*	$3,1 \pm 0,3$	9 ± 2
Окунь	Мышцы	6*	$6,4 \pm 0,7$	$104 \pm 9,5$
Щука	Жабры	6*	$4,7 \pm 0,4$	$21 \pm 1,5$
	Мышцы	3	$4,9 \pm 0,1$	78 ± 4
	Жабры	3	$4,4 \pm 0,1$	$20 \pm 0,6$
Голомянка большая	Целиком	3	$3,2 \pm 0,2$	$55 \pm 0,6$
	Целиком	15	$6,0 \pm 0,5$	$46 \pm 1,2$
Бычок желтокрылка	Целиком	10*	$6,3 \pm 1,0$	43 ± 8
	Целиком	3*	$5,1 \pm 0,2$	$30 \pm 0,5$

Пр и м е ч а н и е. Масса: m_0 — сырая, m_1 — воздушно-сухая, m_2 — зольного остатка.

* Каждая проба — гомогенизированная и усредненная биомасса органов от нескольких (5—10) особей.

Для определения металлов использовались спектральные методы эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа и различные варианты нейтронно-активационного анализа.

Метод АЭ-анализа использовался для определения содержания Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba и Pb в зольных остатках проб мышечной ткани, жабер, кожи и скелета [62, 161]; АА-анализ применялся как для сухих, так и для сырых проб мышечной ткани и органов рыб, в т. ч. печени и гонад [62]; НА-анализ — в двух вариантах: инструментальном и с предварительным концентрированием [60]. С помощью вариантов инструментального анализа (HA_2 и HA_3) в воздушно-сухих пробах печени омуля и в зольных остатках бычков были определены Cr, Fe, Co, Zn, Se, Sb, Cs, Ba. Вариант

НА₄-анализа с мокрым озолением мышечной ткани концентрированной азотной кислотой и последующим концентрированием металлов на сульфиде висмута использовался для определения содержания Cr, Fe, Ce, Zn, Se, Sb и Hg [60].

Результаты определения содержания металлов в мышцах и органах рыб в пересчете на сухую массу представлены в табл. 7.10—7.12. Наибольшее число проб (20—40) приходилось на мышцы и жабры, для которых рассчитывались стандартные отклонения от средних концентраций, характеризующие разброс значений. В большинстве случаев стандартное отклонение выборки имеет тот же порядок величины, что и среднее значение. Это свидетельствует о большом разбросе данных и об асимметрии частотного распределения концентраций, как это имеет место и для распределения концентраций металлов в воде оз. Байкал. Определение содержания металлов в других органах рыб проводилось по небольшому числу проб (2—10), поэтому в табл. 7.12 приводятся только средние значения. По разбросу результатов (в таблице не приведены) можно предположить, что изменчивость концентраций в органах рыб примерно такая же, как в мышцах и жабрах. Наблюдаемый разброс концентраций в мышцах и органах выходит за пределы вероятных аналитических ошибок и отражает, по-видимому, природную изменчивость концентраций.

Сравнительный анализ показывает, что средние концентрации металлов в мышцах и жабрах рыб примерно соответствуют либо в несколько раз ниже их содержания в пресноводных рыбах, обитающих в относительно чистых пресных водоемах (этот вывод не относится к бычкам, для которых отмечается резко повышенное, по сравнению с мышцами других рыб, содержание большинства элементов в целой тушке). Например, в фоновой экосистеме р. Кеннебек (штат Мэн, США) концентрации Cr, Cu, Zn, Hg и Pb в мышцах окуня были соответственно 0,1—1,7; 1,5—7; 5—75; 0,25—4; 0,04—1,3 мг/кг сухой массы [159]. Фоновый уровень Hg в рыбах, обитающих в чистых озерах Швеции, оценивается в 0,22 мкг/г [169]. Эти уровни являются типичными для фоновых водных экосистем, и существенное превышение верхних границ указанных диапазонов может свидетельствовать о заметном техногенном загрязнении либо о геохимической аномалии. По-видимому, приведенные в табл. 7.10 концентрации металлов в мышечной ткани байкальских пелагических рыб и обитателей мелководий (окунь, плотва, щука) можно считать природным фоном для рыб слабоминерализованных олиготрофных водоемов.

Что касается содержания металлов в жабрах и других органах рыб, то при сравнении данных табл. 7.10—7.12 видно, что в целом в органах рыб, особенно в жабрах и печени, концентрации многих металлов заметно выше, чем в мышцах, что вполне естественно объясняется физиологическими функциями органов и биохимическими свойствами каждого металла.

Концентрации элементов в мышечной ткани рыб (см. табл. 7.10) использовались для оценки общего запаса элементов в биомассе ихтиофауны Байкала. С этой целью использовались средние значения концентраций для четырех видовых групп ихтиофауны: сиговые и хариус; соровые; бычки; голомянки. В табл. 7.13 приведены наши оценки средних концентраций для этих групп. В дополнение к ним (см. табл. 7.13) включены средние концентрации для первых двух групп, полученные нами путем усреднения представленных в работе [134] результатов НА-анализа мышечной ткани 9 экземпляров омуля и хариуса и 23 экземпляров соровых видов рыб (щука, окунь, налим, лещ, плотва и др.); рыбы были добыты в 1979 г. в Селенгинском мелководье. Для сравнения в табл. 7.13 включены также оценки средних концентраций микроэлементов в мягких тканях и скелете промысловых видов рыб (омуль, сиг,

Содержание микроэлементов (мкг/г сухой массы)

Элемент	Метод анализа	Омуль		Хариус		С и г		Плотва	
		1	2	1	2	1	2	1	2
Al	АЭ	31	26	16	14	21	16	21	2
Cr	АЭ	0,86	0,39	0,4	0,2	0,77	0,53	0,3	0,13
Mn	АЭ	0,4	0,05	—	—	0,07	0,06	1,2	0,9
Fe	АЭ	49	30	19	6	29	14	25	14
Co	НА	0,01	0,01	0,02	0,01	—	—	—	—
Ni	АЭ	0,32	0,16	0,16	0,07	0,14	0,05	0,1	0,05
Cu	АЭ	1,3	0,5	1,5	0,5	1,3	0,3	1,3	0,4
Zn	АЭ	28	6	23	7	33	16	29	16
Se	НА	0,8	—	0,5	—	—	—	0,6	—
Cd	АА	0,14	—	—	—	—	—	0,02	—
Sb	НА	0,02	—	0,02	—	—	—	0,03	—
Ba	АЭ	1,0	0,5	—	—	1	—	1	—
Hg	АА	0,07	—	0,22	—	—	—	0,5	—
	НА	0,2	—	0,27	—	—	—	0,85	—
Pb	АЭ	0,36	0,24	0,24	0,10	0,36	0,32	0,24	0,17

Примечание: 1 — среднее значение, 2 — стандартное отклонение выборки. Прочерк — не

Содержание микроэлементов (мкг/г сухой массы)

Элемент	Метод анализа	Омуль		Хариус	
		1	2	1	2
Al	АЭ	84	32	31	30
Cr	АЭ	0,9	0,4	0,4	0,2
	НА	0,45	—	0,4	—
Mn	АЭ	6,9	3,0	5,7	0,6
Fe	АЭ	350	170	135	56
	НА	130	—	60	—
Co	НА	0,15	—	0,1	—
Ni	АЭ	0,53	0,5	0,3	0,2
Cu	АЭ	2,4	0,85	3,7	2,6
Zn	АЭ	100	15	76	15
	НА	90	—	17	—
Se	НА	2,2	—	0,9	—
Sb	НА	0,06	—	0,03	—
Ba	АЭ	3,0	—	9,5	4,0
Hg	НА	1,6	—	0,4	—
Pb	АЭ	0,74	0,58	0,47	0,42

Примечание. См. табл. 7.10.

хариус, ленок, бычки, голомянки), полученные авторами работы [153] в 1988—1989 гг. Использование данных из работ [134, 153] позволило значительно расширить список элементов, для которых оценивался запас в ихтиофауне.

Полученные нами оценки среднего содержания в рыбах Fe, Co, Zn, Se, Sb (сиговые, хариус) удовлетворительно согласуются с данными работы [134]; однако средние концентрации Cr и Hg, согласно [134], намного ниже наших оценок (см. табл. 7.13). С другой стороны, только для Cr (бычки), Fe (бычки), Co (бычки) и Zn (все виды) наши данные в приемлемой степени соответствуют средним концентрациям

в мышцах рыб оз. Байкал [161]

Окунь		Щука		Голомянка				Бычок			
				большая		малая		желтокрылка		песчанка	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
17	8	17	5,4	18	12	21	10	35	30	68	61
0,64	0,26	1,5	1,0	0,25	0,16	0,96	0,24	4,2	3,8	0,6	0,4
0,64	0,06	0,37	0,01	7,4	1,2	17	0,6	14	2,5	34	10
41	21	21	9	31	10	70	20	220	150	99	71
—	—	0,02	—	—	—	—	—	0,6	—	—	—
0,26	0,13	0,2	0,07	0,28	0,18	0,6	0,18	0,76	0,6	0,82	0,25
1,0	0,06	1,3	0,3	0,7	0,3	1,8	0,6	13	10	4,5	2,5
24	6	19	1,5	24	2	45	5	130	60	69	4,3
0,8	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,004	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	—	1,5	—	1,9	1,2	6	4,4	4	—	4,6	3,1
0,85	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,85	—	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,3	0,19	1,0	—	0,5	0,05	1,0	0,5	0,3	0,1	0,4	0,15

определялось, если число проб было меньше 4.

Таблица 7.11

в жабрах рыб оз. Байкал

Сиг		Плотва		Окунь		Щука	
1	2	1	2	1	2	1	2
220	53	140	40	110	29	8,4	1,8
1,0	0,2	0,5	0,1	0,5	0,1	0,6	0,2
—	—	0,7	—	0,2	—	6,0	—
6,6	3,0	23	6	10	3,5	9,7	0,4
500	150	190	30	230	23	130	22
—	—	170	—	40	—	260	—
—	—	0,1	—	0,1	—	0,13	—
0,7	0,5	0,7	0,4	0,4	0,2	0,2	—
5,4	1,7	3,8	1,2	2,7	0,4	2,8	0,4
320	84	350	110	100	10	260	50
—	—	360	—	30	—	23	—
—	—	0,9	—	1,5	—	1,5	—
—	—	0,1	—	0,02	—	0,06	—
20	10	37	6	8,9	3,3	4,0	—
—	—	3,3	—	0,2	—	0,7	—
0,42	0,02	0,6	0,4	0,52	0,33	0,4	—

в ихтиофауне, полученным авторами работы [153]; во всех остальных случаях, когда сопоставление возможно, наши оценки намного ниже средних концентраций, приведенных в [153].

Расчет запаса микроэлементов во всей биомассе ихтиофауны Байкала производился путем умножения средней концентрации элементов (в сухой массе) в соответствующей видовой группе на полную биомассу входящих в эту группу видов (сухая масса). При этом принимались следующие средние значения биомассы (сырой вес, тыс. т); сиговые и хариус — 30; соровые виды — 20; бычки — 20; голомянки — 150 [158].

Содержание микроэлементов (мкг/г сухой массы) в органах рыб оз. Байкал [60, 62, 161]

Элемент	Орган	Омуль	Хариус	Плотва	Окунь	Щука
Al	Кожа	5,4	12	—	—	—
	Печень	0,2	0,7	—	0,2	—
Cr	Кожа	0,75	0,56	0,5	—	—
	Икра	—	—	0,7	0,2	—
	Гонады	0,8	0,5	—	—	—
	Скелет	—	—	0,6	—	—
Mn	Кожа	3,7	3,7	24; 25	—	—
	Гонады	—	—	10	—	—
	Скелет	—	—	63; 17	—	—
Fe	Печень	260	160	80	—	26
	Кожа	78	29	30	—	—
	Икра	—	—	33; 52	12	30
	Гонады	110	10	—	—	—
Co	Скелет	—	—	39; 60	—	570
	Печень	0,1	0,2	—	0,2	0,04
Ni	Кожа	0,44	0,93	0,84	—	—
Cu	Печень	—	—	—	—	22
	Кожа	5,8	2,5	2,1; 2,6	—	—
	Гонады	—	—	8	—	—
	Скелет	—	—	1,0; 2,4	—	—
Zn	Печень	160	140	10	—	55
	Кожа	83	85	230; 120	—	—
	Икра	—	—	220	180	400
	Гонады	130	—	140	—	—
Se	Скелет	—	—	250	—	160
	Печень	3,9	3,0	—	3,0	3,6
	Икра	—	—	1,3	3,3	3,4
	Гонады	1,1	2,0	—	—	—
Sb	Печень	0,04	0,02	—	0,01	0,04
	Икра	—	—	0,07	0,01	0,065
	Гонады	0,04	0,065	—	—	—
Ba	Кожа	6,5	6,5	14	—	—
	Скелет	—	—	20	—	—
Hg	Печень	3,2	0,5	0,4	0,4	0,1
	Икра	—	—	0,4	0,2	2,2
	Гонады	4,6	—	—	—	—

Для перехода к сухому весу использовались приведенные в табл. 7.9 коэффициенты P_{01} для мышечной ткани рыб, усредненные для каждой группы (в том же порядке): 5; 5,8; 5,7; 4,6. Запас As, Br, Cs, Se, Th, за неимением других данных, рассчитывался по данным [153] исходя из полной биомассы рыбы в Байкале — 230 тыс. т [158] и $P_{01} = 5$. Полный запас элементов в ихтиофауне Байкала показан в последней колонке табл. 7.13. Как и для планктона, точность приведенных оценок запаса определяется, в основном, точностью значений средних концентраций элементов в мышечной ткани рыб, которая оценивается нами в пределах доверительного интервала приблизительно в порядок величины: макс/мин = 10; при этом указанные в табл. 7.13 оценки средних концентраций соответствуют геометрическому среднему между границами доверительного интервала, т. е. $\bar{C} = \sqrt{\text{мин} \cdot \text{макс}}$. Рассчитанные по данным табл. 7.11—7.13 коэффициенты накопления K_{a1} и обогащения K_e в четырех видовых группах байкальских рыб приведены в табл. 7.14. Как видно из результатов, лишь в редких случаях

Средние концентрации (сухая масса) и запас микроэлементов в биомассе рыб оз. Байкал

Элемент	Сиговые, хариус			Соровые			Бычки		Голомянки		Промысловые виды [153], С, мкг/г	Суммарный запас, кг
	С, мкг/г		Запас, кг	С, мкг/г		Запас, кг	С, мкг/г	Запас, кг	С, мкг/г	Запас, кг		
	наши данные	[134]		наши данные	[134]							
Al	23	—	140	18	—	60	50	170	20	650	—	1000
Sc	—	0,001	0,01	—	0,001	0,003	—	—	—	—	0,012	0,05 ²⁾
Cr	0,7	0,15	2	0,8	0,15	2	2,4	8	0,6	20	3,2	32
Mn	0,2	—	1	0,7	—	2	24	84	12	390	82	480
Fe	32	65	300	30	52	140	160	560	50	1630	165	2600
Co	0,015	0,05	0,2	0,02	0,02	0,07	0,6	2,1	—	(20) ¹⁾	0,7	22
Ni	0,2	—	1,2	0,2	—	0,7	0,8	2,8	0,4	13	—	18
Cu	1,4	—	8	1,2	—	4	9	31	1,2	39	51	82
Zn	28	26	160	24	16	70	100	350	35	1140	51	1700
As	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,5	210 ³⁾
Se	0,65	0,7	4	0,6	0,35	2	—	—	—	—	8,1	370 ²⁾
Br	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	4600 ³⁾
Rb	—	18	110	—	7	24	—	—	—	—	13	550 ²⁾
Sr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	84	3900 ³⁾
Ag	—	0,03	0,2	—	0,03	0,1	—	—	—	—	—	1,4 ²⁾
Cd	0,14	—	0,8	0,1	—	—	—	—	—	—	0,37	4,6 ²⁾
Sb	0,02	0,02	0,1	0,02	0,002	0,02	—	—	—	—	0,09	1 ²⁾
Cs	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,36	17 ³⁾
Ba	1	—	6	1	—	3	4,3	15	4	130	36	150
Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,6	74 ³⁾
Hg	0,2	0,03	0,1	0,65	0,01	0,03	—	—	—	—	—	1 ²⁾
Pb	0,3	—	2	0,5	—	2	0,35	1	0,8	26	12	30 ³⁾
Th	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,08	4 ³⁾

¹⁾ Оценка по средней концентрации Co в бычках.

²⁾ Оценка для средних концентраций во всей биомассе ихтиофауны (мкг/г): Sc = 0,001; Se = 0,6; Rb = 12; Ag = 0,03; Cd = 0,1; Sb = 0,02; Hg = 0,02.

³⁾ Оценка по средним концентрациям в промысловых рыбах, приведенным в [153] (см. текст).

Характерные коэффициенты биологического накопления (K_{a1}) и коэффициенты обогащения (K_c) микроэлементов в мышцах и органах рыб

Элемент	Орган	Омуль, сиг. хариус		Соровые (плотва, окунь, щука)		Бычки		Голомянки	
		K_{a1}	K_c	K_{a1}	K_c	K_{a1}	K_c	K_{a1}	K_c
Al	Мышцы	0,02	0,25	0,02	0,2	0,04	0,15	0,02	0,25
	Жабры	0,1	2	0,07	1	—	—	—	—
	Кожа	0,01	0,1	—	—	—	—	—	—
Cr	Мышцы	0,08	1,0	0,1	1,0	0,3	1,0	0,07	1,0
	Жабры	0,06	1,0	0,06	1,0	—	—	—	—
	Кожа	0,07	1,0	0,06	1,0	—	—	—	—
	Печень	0,05	1,0	0,02	1,0	—	—	—	—
	Гонады	0,07	1,0	0,05	1,0	—	—	—	—
Mn	Мышцы	0,01	0,1	0,03	0,3	1,0	4	0,5	7
	Жабры	0,2	4	0,6	10	—	—	—	—
	Кожа	0,15	2	1	17	—	—	—	—
	Гонады	—	—	0,4	8	—	—	—	—
Fe	Мышцы	0,06	0,8	0,06	0,6	0,3	1	0,1	1,5
	Жабры	0,7	10	0,4	6	—	—	—	—
	Кожа	0,1	1,5	0,06	1	—	—	—	—
	Печень	0,4	8	0,1	5	—	—	—	—
	Гонады	0,1	1,5	0,06	1	—	—	—	—
Co	Мышцы	0,02	0,25	0,025	0,25	0,75	3	—	—
	Жабры	0,1	2	0,1	2	—	—	—	—
	Печень	0,2	4	0,15	8	—	—	—	—
Ni	Мышцы	0,02	0,25	0,02	0,2	0,1	3,5	0,05	0,7
	Жабры	0,06	1	0,05	0,8	—	—	—	—
	Печень	0,08	1	0,1	2	—	—	—	—
Cu	Мышцы	0,08	1	0,06	0,6	0,5	2	0,06	1
	Жабры	0,2	4	0,2	3	—	—	—	—
	Кожа	0,2	3	0,1	2	—	—	—	—
	Печень	—	—	1	50	—	—	—	—
	Гонады	—	—	0,4	8	—	—	—	—

Zn	Мышцы	0,4	5	0,3	3	1,4	5	0,5	7
	Жабры	2	30	3	50	—	—	—	—
	Кожа	1	15	2,5	40	—	—	—	—
	Печень	2	40	0,5	20	—	—	—	—
	Гонады	2	25	3	60	—	—	—	—
Se	Мышцы	0,65	8	0,6	6	—	—	—	—
	Жабры	1	20	1	20	—	—	—	—
	Печень	3,5	70	3	140	—	—	—	—
	Гонады	1,5	20	—	—	—	—	—	—
Cd	Мышцы	0,3	4	0,2	2	—	—	—	—
Sb	Мышцы	0,007	0,1	0,007	0,07	—	—	—	—
	Жабры	0,02	0,3	0,02	0,3	—	—	—	—
	Печень	0,01	0,2	0,01	0,4	—	—	—	—
	Гонады	0,02	0,2	0,02	0,4	—	—	—	—
Cs	Печень	0,5	10	—	—	—	—	—	—
Ba	Мышцы	0,01	0,1	0,01	0,1	0,04	0,1	0,04	0,6
	Жабры	0,05	1	0,07	1	—	—	—	—
	Кожа	0,07	1	0,15	2	—	—	—	—
Hg	Мышцы	2,5 (0,4)	30 (5)	8 (0,1)	80 (1)	—	—	—	—
	Жабры	12	200	17	300	—	—	—	—
	Печень	22	430	4	200	—	—	—	—
	Гонады	55	740	—	—	—	—	—	—
Pb	Мышцы	0,04	0,5	0,07	0,7	0,05	0,2	0,1	2
	Жабры	0,07	1	0,07	1	—	—	—	—

Примечание. Цифры в скобках — оценки, выполненные по данным из работы [134] (см. табл. 7.13).

K_{a1} превышает единицу, чаще всего в сухой биомассе содержание металлов в 10—100 раз ниже, чем в сухом остатке байкальской воды. В то же время оценки коэффициента накопления в сырой биомассе K_{a0} , рассчитанные по формуле (7.3) с учетом коэффициентов P_{01} (см. табл. 7.9), дают высокие значения K_{a0} — до 10^4 . Таким образом, ткани и органы байкальских рыб, являясь сильными концентраторами микроэлементов, представляют собой удобные аналитические объекты мониторинга микроэлементного состава вод озера. Особенно активно накапливаются Zn (жабры, печень, кожа, гонады), Se (печень) и Hg (мышцы и все органы).

Весьма полезным и информативным является анализ коэффициентов обогащения K_c , существенное превышение которого над единицей свидетельствует о преимущественном (относительно опорного элемента, т. е. Cr) накоплении металла в живой ткани. Эффект обогащения живой ткани каким-либо микроэлементом является, по-видимому, отражением как внешних факторов (пищевой субстрат), так и внутренних метаболических процессов. К числу таких “биофильных” (по отношению к байкальской ихтиофауне) металлов, по данным табл. 7.14 ($K_c > 1$), относится большинство изученных металлов, за исключением Al, Ni, Sb, Ba, Pb. В наибольшей степени ($K_c > 4$) ткани рыб обогащены следующими элементами (в скобках — максимальные значения K_c): мышцы — Zn, Se, Cd, Hg (80); жабры — Mn, Fe, Cu, Zn (50), Se, Hg (300); кожа — Mn, Zn; печень — Fe, Co, Cu (50), Zn (40), Se (140), Cs, Hg (430); гонады — Cu, Zn (60), Hg (740).

7.5. Нерпа

Весной и осенью 1979 г. в Сев. Байкале были добыты несколько взрослых и годовалых особей байкальской нерпы (*Pusa sibirica* Gmel.). В пяти взрослых особях (возраст от 6 до 10 лет) определялось содержание микроэлементов в скелете (ребра и позвонки), в пяти годовалых особях — в печени [162].

Элементы определялись в золе тканей методом АЭ-анализа, воспроизводимость результатов — 20—30 %. В табл. 7.15 представлены результаты анализа в виде средних концентраций элементов в сухой массе. Для пересчета концентраций от золы (m_2) к сухой массе (m_1) использовались значения коэффициентов $P_{12} = 2 \pm 0,3$ для костей и $P_{12} = 9,4 \pm 1,5$ для печени. При этом коэффициенты пересчета от сырого веса к золе были равны, соответственно, $P_{02} = 3,0 \pm 0,5$ (кости) и $P_{02} = 47 \pm 2$ (печень). Разброс концентраций элементов, за небольшим исключением, был в пределах ± 50 % от среднего.

Для сравнения и дополнения полученных нами результатов в табл. 7.15 включены данные элементного анализа тканей нерпы, опубликованные в работах [153] и [164].

В статье [153] приведены средние концентрации в сухих объединенных препаратах мягких тканей (мышцы, печень, почки) трех взрослых особей нерпы, добытых в 1989 г. в Сев. Байкале. Данные получены методами НА- и АА-анализа.

Представленные в работе [164] данные получены методом НА-анализа сухих препаратов скелета (ребра) и мягких тканей (мышцы, печень, почки) десяти молодых особей (5 самцов и 5 самок) нерпы, отловленных в апреле 1993 г. в Юж. Байкале. Как следует из анализа содержащихся в работе [164] результатов, концентрации Na, Cr, Co, Se, Br, Sr, Sb и Cs в мышцах и печени животных варьируют практически в одина-

Таблица 7.15

Элементный состав тканей (сухая масса) и запас микроэлементов в биомассе нерпы

Элемент	Отбор 1979 г. [162]		Отбор 1989 г. [153]	Отбор 1993 г. [164]		Накопление в мягких тканях**		Запас, кг
	скелет (n = 5), мкг/г	печень (n = 5), мкг/г	мышцы, печень, почки (n = 3), мкг/г	скелет, ребра (n = 10), мкг/г	мышцы печень (n = 10), мкг/г	K _{ал}	K _с	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na	—	—	—	8500	1800* 2200	0,03 0,04	0,3 0,4	1100
Al	90	2500	—	—	—	2,2	22	1300
Sc	—	—	0,017	—	—	0,3	3	0,01
V	<3	1,3	—	—	—	0,17	1,7	0,8
Cr	<2	1,0*	2,1	1,2	—	0,1	1,0	0,6
Mn	4	32	8,6	1,4	1,5* 9	0,06 0,4	0,6 4	1
Fe	400	2300	3200	190	390* 2600	0,8 5	8 50	230
Co	<0,5	0,25*	0,28	0,25	0,035 0,03	0,3 0,3	3	0,15
Ni	<2	3,5	—	—	—	0,4	4	2
Cu	13	>30	28*	—	—	1,5	15	17
Zn	200	275	111	60	160* 360	2,2 5	22 50	100
As	—	—	4,2	—	—	0,8	8	2,5
Se	—	—	16	0,6	1,25* 1,8	1 2	10 20	0,75
Br	—	—	172	20	20* 20	0,06 0,06	0,6 0,6	12
Rb	—	—	46	10	50* —	8	80	30
Sr	—	—	—	100	23* 33	0,03 0,04	0,3 0,4	14
Mo	<0,02	1,0	—	—	—	0,08	0,8	0,6
Ag	—	0,05	—	—	—	3	30	0,03
Cd	—	—	5	—	—	10	100	3

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sn	—	0,7	1,8	—	—	0,005*	2,7	27	1
Sb	—	—	—	0,07	0,003	0,003	0,002	0,02	0,003
Cs	—	—	—	0,43	0,1	0,13*	0,001	0,01	0,08
Ce	—	—	—	1,3	—	0,13	0,6	6	0,8
Pb	—	1	—	10	—	—	0,4	4	0,7
Th	—	—	1,1*	0,05	—	—	0,15	1,5	0,03

*Концентрации, по которым рассчитывались значения K_{a1} и K_c .

**Над чертой — значение параметра для мышц, под чертой — для печени.

ковых пределах (отдельно для каждого элемента). Концентрации Mn, Fe и Zn в печени животных в среднем в 2—7 раз выше, чем в мышцах, и отличаются большой изменчивостью — отношение макс/мин для этих элементов в печени меняется от 4 (Mn) до 12 (Fe). Для удобства сравнения в табл. 7.15 даны средние значения концентраций элементов в печени и мышцах, рассчитанные по приведенным в [164] диапазонам концентраций.

Анализ всей совокупности представленных в табл. 7.15 данных показывает, что в большинстве случаев, когда возможно сопоставление результатов независимых исследований, эти результаты удовлетворительно согласуются между собой, что означает различия не более, чем в 2—3 раза. Сомнение вызывают результаты определения Se и Pb в мягких тканях, выполненные авторами статьи [153] и средние концентрации Co, Br и Sb в печени и мышцах животных, согласно данным, представленным в публикации [164]. Полученный нами средний уровень Mn в печени годовалых животных (32 мкг) также намного превышает практически совпадающие результаты из работ [153] и [164] (8,6 и 9 мкг/г соответственно).

Для сравнения интересно привести данные о содержании Cu, Zn и Pb в печени погибших и добытых в европейских морских водах тюленей, приведенные в работе [163]. Диапазоны концентраций этих элементов в сухой ткани печени тюленя (пересчитанные нами от сырого веса к сухому с коэффициентом $P_{01} = 5$) составляют, мкг/г: Cu — 13; Zn — 130—400; Pb — 0,5—50. Эти значения хорошо согласуются со средними уровнями указанных элементов в печени и мягких тканях байкальского тюленя, представленными в табл. 7.15.

Средние концентрации элементов в печени и в мышцах нерпы, которые оценивались нами как наиболее достоверные, использовались для расчета характерных (типичных) коэффициентов накопления K_{a1} и обогащения K_c элементов в мягких тканях нерпы. Большинство из приведенных в табл. 7.15 металлов накапливаются в мягких тканях довольно слабо, однако Al, Fe, Zn, Rb, Cd и Sn имеют довольно высокие коэффициенты накопления в мышцах и печени при сравнении с сухим остатком байкальской воды. Значения K_{a1} для Cd (10) и Sn (2,7) получены с учетом принятых нами

для расчетов значений концентраций этих элементов в воде Байкала: 0,03 мкг/л для Cd [127] и 0,04 мкг/л для Sn (см. табл. 3.7). Максимальная (среди других элементов) величина накопления Cd в нерпе не имеет разумного объяснения и ставит под сомнение высокое значение концентрации Cd в мягких тканях (5 мкг/г), опубликованное в [153].

Следствием низкого значения $K_{a1} = 0,1$ для Cr является весьма значительное число элементов, обогащающих (по сравнению с Cr) элементный состав мягких тканей нерпы — $K_e > 3$ для Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Ag, Cd, Sn, Cs и Ce.

В последней колонке табл. 7.15 приведены наши оценки запаса элементов в биомассе нерпы. Для расчета запаса принималось значение биомассы 3000 т (численность стада в конце 1980-х годов около 60 тыс. голов при среднем популяционном весе тюленя 50 кг [125]); сухая биомасса — около 600 т при $P_{01} = 5$ в среднем для всех мягких тканей (см. выше). При расчете запаса использовались оценки среднего содержания Na, Mn, Fe, Zn, Se, Br, Rb, Sr, Sb, Cs в мышечной ткани нерпы, полученные нами при усреднении результатов, опубликованных в работе [164]; для остальных элементов брались средние концентрации элементов в мягких тканях нерпы, по данным работ [153, 162].

7.6. Анализ накопления металлов в водной трофической цепи и задачи мониторинга

7.6.1. Накопление в трофической цепи

В принципе корректная оценка накопления того или иного элемента в организме животных должна быть основана на сравнении его концентраций в тканях и усредненном пищевом субстрате (включая воду). Однако при анализе элементного состава байкальских гидробионтов мы вполне сознательно сравниваем его с элементным составом сухого минерального остатка воды озера. При этом имеется в виду, что коэффициенты накопления K_{a1} относительно воды лучшим образом отражают биоиндикационные способности водных организмов при решении задач мониторинга микроэлементного состава воды озера.

Сводка полученных нами в предыдущих разделах значений коэффициентов накопления K_{a1} в основных видах байкальских гидробионтов, составляющих трофическую цепь водной экосистемы озера, дана в табл. 7.16. Следует оговориться, что представленные в ней значения K_{a1} характеризуют в каждом случае, скорее, порядок величины K_{a1} , а не некоторое среднее или, тем более, точное его значение. Это следует из способа усреднения первичных данных о концентрациях элементов, используемых для расчета K_{a1} . Сами концентрации, помимо большой природной изменчивости (как правило, в пределах порядка величины), во многих случаях могут иметь неопределенные аналитические ошибки, как, например, в случае с Cd в нерпе (см. раздел 7.5). С другой стороны, большинство приведенных в табл. 7.16 значений K_{a1} рассчитаны по некоторым характерным концентрациям, полученным путем сравнительного анализа и сопоставления результатов определений разными методами и независимыми группами исследователей. За немногими исключениями, эти согласованные средние значения концентраций основаны на достаточно представительном экспериментальном материале.

Характерные коэффициенты накопления элементов K_{d1} в сухом веществе представителей водной трофической цепи оз. Байкал

Элемент	Фитопланктон	Зоопланктон	Моллюски	Гаммариды	Рыбы (мышцы)			Нерпа (мышцы, печень)
					омуль, сиг, хариус	соровые	голомянки, бычки	
Na	—	0,08	—	—	—	—	—	0,03
Al	1	0,07	5,5	0,7	0,02	0,02	0,02—0,04	2
Sc	5	9	34	—	—	0,015*	—	0,3
V	0,1	0,1	3	0,1	—	—	—	0,2
Cr	3	0,45	2	0,3	0,1	0,1	0,1—0,3	0,1
Mn	8	0,8	12	2	0,01	0,03	0,5—1	0,06
Fe	4	0,8	19	1,5	0,06	0,06	0,1—0,3	0,8
Co	1	3	6	—	0,02	0,02	0,8	0,3
Ni	2,5	0,4	0,8	0,1	0,02	0,02	0,05—0,1	0,4
Cu	3	0,65	4	2	0,08	0,06	0,06—0,5	1,5
Zn	1,5	2	3,5	1	0,4	0,3	0,5—1,5	2
As	0,4	1	—	—	—	1*	—	0,8
Se	6	2	2	—	0,6	0,6	—	1
Br	0,06	0,3	0,045	—	—	0,3*	—	0,06
Rb	1	2,5	3	—	—	2*	—	8
Sr	0,1	0,1	0,08	—	—	0,1*	—	0,03
Mo	—	0,03	0,03	<0,05	—	—	—	0,08
Ag	18	2,5	20	4	—	2*	—	3
Cd	—	2,5	—	—	0,3	0,2	—	10
Sn	3	4	—	<0,5	—	—	—	3
Sb	0,4	0,1	0,4	—	0,01	0,01	—	0,002
Cs	1,5	0,2	4	—	—	1,5*	—	0,6
Ba	0,3	0,45	0,7	0,75	0,01	0,01	0,04	—
La	—	0,25	2,5	—	—	—	—	—
Ce	0,6	0,2	1,5	—	—	0,5*	—	0,4
Hg	—	1	—	—	0,4	0,1	—	—
Pb	4	1,5	0,3	0,5	0,04	0,07	0,05—0,1	0,15
Th	0,3	1,5	3	—	—	0,2*	—	0,1
U	6	0,0015	0,6	—	—	—	—	—

Примечание. Прочерк — нет данных.

* Среднее для всех видов рыб, оценка по концентрациям, приведенным в [153], для Ag — по [134].

Анализ содержания табл. 7.16 дает основания для вполне фундаментального заключения относительно ложности гипотезы устойчивого роста концентраций металлов от первичного продуцента (фитопланктон) вверх по трофической цепи до замыкающего цепь консумента (нерпа). Действительно, из 29 элементов в табл. 7.16 ни один (кроме, возможно, Rb) не проявляет сколько-нибудь определенной тенденции к накоплению при переходе от низших звеньев цепи к верхним. Возможное исключение представляет Rb, устойчивое накопление которого в водной трофической цепочке было отмечено авторами работы [160]. Как правило, изменение K_{a1} между ступенями (звеньями) трофической цепи не подчинено какой-либо видимой закономерности.

Более того, если рассматривать упрощенную трофическую цепочку гидробионтов, обитающих в водном объеме озера (без бентоса), а именно: фитопланктон — зоопланктон — рыба — нерпа, то Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Se, Ag, Sb, Ce и Pb в наибольшей степени накапливаются в начальном звене цепочки; при этом накопление Cr, Mn и Sb устойчиво снижается от фитопланктона к нерпе.

Оценки запаса микроэлементов в организмах водной трофической цепочки, рассчитанные в предыдущих разделах этой главы (см. табл. 7.2, 7.4, 7.13 и 7.15), а также оценка суммарного запаса m_b в биоте водной массы приведены в табл. 7.17.

Таблица 7.17

Запас химических элементов в основных звеньях водной трофической цепи оз. Байкал, т

Элемент	Фитопланктон	Зоопланктон	Рыбы	Нерпа	Полный запас в биоте водной массы озера
Na	(730)	365	—	1,1	~1000
Al	160	6	1	1,3	170
Sc	0,05	0,04	$0,05 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \cdot 10^{-3}$	~0,1
V	0,16	0,07	—	0,001	0,23
Cr	4,8	0,3	0,03	0,001	5,1
Mn	32	1,5	0,5	0,001	34
Fe	320	30	3	0,2	350
Co	0,16	0,15	0,02	<0,001	0,33
Ni	3,2	0,3	0,02	0,002	3,5
Cu	8	0,9	0,1	0,02	9
Zn	16	9,5	1,7	0,1	27
As	0,32	0,38	0,21	0,002	0,9
Se	1,0	0,15	0,37	0,001	1,5
Br	3,2	7,3	4,6	0,01	15
Rb	1,0	1,1	0,55	0,03	2,6
Sr	13	6	3,9	0,01	23
Mo	(0,06)	0,03	—	<0,001	~0,1
Ag	0,05	0,003	0,001	<0,001	0,054
Cd	(0,18)	0,09	0,005	0,003	~0,3
Sn	0,32	0,2	—	0,001	0,52
Sb	0,16	0,02	0,001	<0,001	0,18
Cs	0,05	0,003	0,017	<0,001	0,07
Ba	4,8	3,3	0,15	—	8,2
Ce	0,32	0,05	0,07	0,001	0,44
Eu	0,06	0,03	—	—	~0,1
Hg	0,014	0,007	0,001	—	~0,02
Pb	4,8	0,9	0,03	0,001	5,7
Th	0,02	0,04	0,004	<0,001	0,06
U	6,4	0,001	—	—	6,4

Примечание. В скобках — оценки запасов в фитопланктоне из условия, что отношение запасов фито-/зоопланктон = 2 (см. текст). Значения запаса для фито- и зоопланктона рассчитаны для максимума биомассы в годовом цикле развития (см. текст).

Оценка потоков некоторых элементов в донные отложения в составе оседающего органического вещества

Элемент	Na	Cr	Cu	Zn	Sr	Ag	Cd	Sn	Sb	Hg	Pb	U
Орг. в-во P_b , т/год	(3600)	24	40	80	65	0,25	(0,9)	1,6	0,8	0,07	24	32
Полный поток P_s , т/год	$25 \cdot 10^3$	160	200	200	500	0,63	0,65	5,8	3	0,14	38	23

Примечание. В скобках — оценки по косвенным данным для фитопланктона (см. табл. 7.17).

Отметим, что запас элементов в планктоне относится к периодам его максимального развития (см. раздел 7.2). Запас m_b используется в дальнейшем при составлении баланса микроэлементов в водной массе озера (см. рис. 3.6). Здесь уместно оценить вклад гидробионтов в поток элементов в донные отложения.

Массу микроэлементов P_b , поступающих в донные отложения в составе потока автохтонного органического вещества (см. рис. 3.6), можно оценить при некоторых допущениях, основанных на балансе органического вещества в Байкале [111, 151]:

1) более 90 % валовой продукции органического вещества в озере приходится на фитопланктон — в среднем около $4 \cdot 10^6$ т $C_{орг}$ в год, $16 \cdot 10^6$ сухой массы в год;

2) в донные отложения поступает не более 5 % от биомассы валовой первичной продукции планктона, т. е. около $0,8 \cdot 10^6$ т/год сухой массы фитопланктона.

В табл. 7.18 приведены полученные нами оценки P_b , рассчитанные при указанных допущениях исходя из величины 800 тыс. т/год сухой массы фитопланктона, оседающего в донные осадки. Значения P_b сравниваются с оценками полных потоков элементов в донные отложения P_s (см. табл. 6.5). В табл. 7.18 были включены элементы, у которых доля P_b в полном потоке P_s была близка или превышала 15 %. Как показывают расчеты, для остальных рассматриваемых нами элементов (см. табл. 7.17), эта доля близка или ниже 10 %.

Сравнение P_b и P_s (см. табл. 7.18) показывает, что мы имеем явно завышенные оценки содержания Cd и U в биомассе фитопланктона, если принять во внимание, что достоверность значений полных потоков в донные осадки P_s значительно выше достоверности оценок P_b . В целом данные табл. 7.18 указывают на то, что биологическое поглощение таких элементов, как Zn, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, U может играть важную роль в выведении этих элементов из водной массы в донные отложения. При этом следует иметь в виду, что приведенные в табл. 7.18 значения P_b имеют смысл крайних верхних оценок*. В действительности, мы не располагаем данными прямых измерений поступления элементов в донные отложения в составе взвешенного органического вещества, оседающего на дно Байкала.

* К. К. Вотинцев оценивает поток седиментации $C_{орг}$ в 126 тыс. т/год [101], что соответствует приблизительно $0,5 \cdot 10^6$ т/год сухого органического вещества. (Прим. авт. В. В.).

7.6.2. Задачи мониторинга

Как уже было отмечено выше, концентрации металлов в тканях гидробионтов Байкала варьируют примерно в той же степени, что и в воде озера. По этой причине использование того или иного вида гидробионтов для мониторинга изменения базовых уровней металлов в воде озера, на первый взгляд, не имеет в методологическом плане (число проб, статистическая обработка больших представительных выборок данных и т. п.) особых преимуществ перед прямыми измерениями концентраций в озерной воде. Тем не менее гидробионты, как объект мониторинга, имеют, по крайней мере, два преимущества перед непосредственным объектом гидрохимического мониторинга, т. е. водой: 1) значительное концентрирование металлов в живых тканях и 2) способность накапливать и удерживать изменения гидрохимического фона в месте обитания в течение времени, порядка времени жизни.

Первое из этих свойств можно без труда понять, если принять в качестве коэффициента накопления величину K_{a0} (см. выражение 7.3). В разделе 7.1 было показано, что K_{a0} в 10^3 — 10^4 раз больше, чем K_{a1} , в зависимости от значения коэффициента P_{01} . Это означает, что концентрации практически всех металлов в сырой биомассе гидробионтов любого трофического уровня, по крайней мере, в сотни раз выше, чем в водах озера, а для металлов, у которых $K_{a1} > 2-3$, коэффициент K_{a0} может достигать 10^5 .

На деле это резко повышает аналитические возможности мониторинга. По этому свойству удобным объектом мониторинга элементного состава вод открытого Байкала могут служить массовые виды зоопланктона — эпишура и макрогектопус. К сожалению, в настоящее время нет достаточного количества и качества данных, на основе которых можно было бы делать рекомендации относительно практических методов осуществления мониторинга элементного состава планктона. Это замечание, впрочем, является вполне общим для остальных перспективных объектов биомониторинга. Можно лишь обозначить основные задачи исследований, которые нужно провести для получения необходимых знаний:

- определение периодов отбора проб в годовом и многолетних циклах изменения биомассы планктона;
- определение оптимальной глубины отбора проб планктона;
- разработка методов отбора, хранения и подготовки проб к анализу, исключающих вторичное загрязнение препаратов;
- определение оптимального набора методов анализа с возможностью интеркалибровки и контроля правильности;
- определение статистических характеристик природной и аналитической изменчивости результатов анализа.

Ясно, что эти задачи являются общими для других биологических объектов мониторинга.

Для мониторинга загрязнения относительно ограниченных литоральных зон озера с повышенной антропогенной нагрузкой наиболее подходящими объектами наблюдений были бы брюхоногие моллюски *Benedictia baic*. К перечисленным выше задачам следует добавить:

- определение необходимого объема однородной и представительной выборки, т. е. числа особей, близких по возрасту и (или) размеру.

Как уже отмечалось, моллюски в принципе могут служить хорошими индикаторами загрязнения воды металлами, имея в качестве пищевого субстрата взвешенные частицы и детрит. К числу несомненных достоинств этого объекта мониторинга

следует отнести способность “интегрировать” медленные изменения уровней загрязнения в течение всей жизни в условиях относительно ограниченного биотопа.

Такой же интегрирующей способностью обладают, по-видимому, ткани рыб и нерпы. По этой причине представители ихтиофауны традиционно рассматриваются как наиболее подходящие и удобные индикаторы медленных изменений фоновых уровней токсичных металлов в природных водах. С учетом относительно высоких коэффициентов накопления металлов в мышцах и печени рыб и нерпы, последние являются весьма привлекательными объектами мониторинга. Большим преимуществом промысловых видов рыб и нерпы является относительная простота получения практически неограниченного количества экспериментального материала, поскольку отбор проб мышечной ткани и печени можно с минимальными затратами организовать на предприятиях по первичной обработке продуктов промысла.

Таким образом, использование гидробионтов для мониторинга уровней микроэлементов в байкальских водах имеет определенные преимущества перед методологией “прямого” измерения концентраций в водных пробах. В особенности эти преимущества должны проявиться при мониторинге токсичных элементов со сверхнизкими фоновыми концентрациями, таких как As, Se, Cd, Hg, Pb, которые имеют высокие коэффициенты накопления K_{a0} в живых организмах.

7.7. Лишайники и хвоя деревьев как объекты фонового мониторинга

В последние два десятилетия заметно повысился интерес к исследованиям элементного состава эпифитных видов лишайников и хвои деревьев в связи с возможностью их использования в качестве индикатора при фоновом мониторинге загрязнения атмосферного воздуха. Для примера можно сослаться на работы [165—167], в которых показано, что химический состав хвои и доминантных видов лишайников, обитающих на стволах хвойных деревьев в лесах умеренного и холодного климата, зависит от расстояния, на котором находится источник атмосферных выбросов загрязняющих веществ.

Практическое использование этих объектов в целях мониторинга загрязнения атмосферы требует более подробного изучения их элементного состава для определения фоновых региональных уровней элементов в доминантных видах, влияния видового и возрастного факторов, изменчивости концентраций внутри вида. Конечным результатом исследований должны быть количественные характеристики содержания элементов, которые можно использовать для интерпретации данных мониторинга. Эти задачи ставились нами при изучении элементного состава эпифитных лишайников, хвои кедра и пихты в районе Байкальского ЦБК (г. Байкальск, Южное Прибайкалье, см. рис. 1.1) [64].

7.7.1. Лишайники

Авторы работы [166] отмечают, что лишайники являются более надежными индикаторами загрязнения атмосферного воздуха, нежели хвоя, и хорошо отражают поле концентраций загрязняющих веществ, выпадающих вокруг источника. Считается, что лишайники могут дать сведения об интегральных потоках элементов за длительный период — до 10 лет и более.

Для изучения возможностей использования эпифитных лишайников для мониторинга фонового загрязнения атмосферного воздуха в 1979—1982 годах изучалось

содержание металлов в различных видах лишайников в Южном Прибайкалье [64]. В нескольких доминантных видах лишайников методами НА- и АЭ-анализа определяли содержание более 20 химических элементов. Сеть площадок для отбора проб растений в горных таежных лесах хребта Хамар-Дабан охватывала как незагрязненные (фоновые) районы, так и зону влияния атмосферных выбросов Байкальского ЦБК (см. раздел 8.1). Здесь мы имели дело с весьма удобной натурной моделью точечного источника атмосферных выбросов, расположенного в фоновом районе региона Байкала.

В прибрежных районах между долинами рек Утулик на западе и Снежная на востоке (см. рис. 1.1) в летние месяцы 1979—1981 гг. отбирались пробы нескольких видов лишайников: *Hypogymnia physodes* (*H. phys.*), *Parmelia saxatilis* (*P. sax.*), *Bryoria* sp. (*Br. sp.*), *Usnea* sp. (*U. sp.*), *Evernia mesomorpha* (*E. mes.*), *Cetraria cetraria* (*Cetr. c.*). Отбор проводился специалистами Тартуского государственного университета под руководством проф. Х. Х. Трасса. Критериями для включения пробы в число “фоновых” служили как признаки видового разнообразия и встречаемости (плотности покрытия), так и данные по плотности выпадения атмосферного аэрозоля. В частности, плотность выпадения пылевых частиц на фоновых площадках была ниже $2 \text{ т/км}^2 \cdot \text{год}$, что в 2,5 раза ниже оценки средней плотности выпадения частиц на акваторию Южного Байкала (см. табл. 5.6).

В июне 1982 г. по долине р. Солзан, в устье которого расположен Байкальский ЦБК, была отобрана серия проб *H. phys.* на различных расстояниях от БЦБК — от 3,5 до 19 км по прямой.

Результаты анализа лишайников разных видов из фоновых районов отбора представлены в табл. 7.19.

Содержание элементов в образцах *H. phys.* определялось отдельно в нерастертых волокнах (талломах) и в пылевидной фракции (соответственно, “волокна” и “пыль” в табл. 7.19). В последней колонке для сравнения приведены концентрации ряда элементов в эпифитных лишайниках, характерные для фоновых районов скандинавских стран [167].

Как видно из содержания табл. 7.19, для большинства элементов наблюдаются заметные различия концентраций в разных видах лишайников при том, что разброс результатов для образцов одного вида был невелик — в пределах $\pm 30\%$ от среднего (в табл. 7.19 этот разброс не указан).

В целом концентрации металлов в лишайнике *H. phys.* в Южном Прибайкалье находятся в диапазоне значений, наблюдаемых в фоновых районах Скандинавии, хотя в некоторых случаях (Fe, Cu, Cd) они выше верхних границ этих диапазонов.

Следует отметить существенные различия в содержании большинства элементов в нерастертых волокнах и в пылевидной фракции препаратов вида *H. phys.* Можно предположить, что эти различия обусловлены тем, что элементный состав пылевидной фракции в какой-то степени отражает состав мелких аэрозольных частиц терригенного происхождения, попадающих (либо механически захватываемых) в растения из атмосферного воздуха (Na, Sc, Cr, Fe, Co, Cu, As, Rb, Cs, Th, Tb). С другой стороны, нерастертые волокна (талломы) в большей степени содержат элементы, участвующие в обменных биохимических процессах, т. е. вовлекаемые во внутриклеточный метаболизм.

Это предположение достаточно хорошо объясняет особенности элементного состава образцов *H. phys.*, отобранных в зонах с разной степенью загрязнения атмосферного воздуха (табл. 7.20). Анализ этих данных показывает, что содержание всех

Таблица 7.19

Концентрация элементов в эпифитных видах лишайников из фоновых районов отбора в Южном Прибайкалье, мкг/г

Элемент	<i>Hypogymnia physodes</i>		<i>Parmelia saxatilis</i> (5)	<i>Bryoria</i> sp. (5)	<i>Usnea</i> sp. (2)	<i>Evernia mesomorpha</i> (2)	<i>Cetraria cetraria</i> (1)	Фоновые районы Скандинавии [167]
	волокна (9)	пыль (9)						
Na	490	1100	660	180	310	450	280	50—1000
K	4500	4900	4200	3050	4400	4000	3700	500—5000
Ca	31000	12000	8000	5000	27300	6300	5000	200—40000
Sc	0,5	1,7	1,0	0,3	0,3	0,5	0,3	—
Cr	2,2	8,0	4,0	1,2	1,6	2,4	1,6	0—20
Fe	1200	3900	2000	300	600	1000	700	50—1600
Co	0,7	1,5	1,2	0,4	0,4	0,5	0,4	—
Cu	23	150	95	15	45	20	50	(<1)—50
Zn	38	28	33	35	25	20	14	20—50
As	0,5	1,3	1,0	0,5	1,0	1,7	1,0	—
Rb	7,6	13	16	10	5	15	9,2	—
Cd	86	12	24	30	21	14	50	1—30
Sb	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,2	—
Cs	0,1	0,5	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	—
La	2,5	7,0	4,0	0,8	1,7	1,7	1,6	—
Ce	4,6	10	6,5	1,2	2,0	2,8	2,3	—
Sm	0,4	0,9	0,6	0,2	0,2	0,2	0,2	—
Eu	0,1	0,2	0,2	0,02	0,05	0,05	0,05	—
Tb	0,036	0,07	0,05	0,003	0,03	0,02	0,02	—
Hf	0,2	0,5	0,2	0,1	0,02	0,2	0,1	—
Ir	0,003	0,005	0,001	—	0,002	0,002	—	—
Th	0,3	1,4	0,9	0,2	0,2	0,4	0,3	—

Примечание. В скобках — число проб; прочерк — нет данных.

Таблица 7.20

Содержание элементов в волокнах (в) и пылевидной фракции (п) лишайников вида *Hypogymnia physodes* на разных расстояниях от БЦБК, мкг/г (сухая масса)

Элемент	3,5 км		6 км		12 км		19 км		Фон	
	в	п	в	п	в	п	в	п	в	п
Na	1230	1720	860	1200	430	700	290	870	490	1100
Al	5400	12000	6000	10300	4000	—	2600	7000	(300—400)	
K	6200	5900	2900	3500	3600	3400	3400	4500	4500	4900
Ca	51000	22000	30000	13000	37000	8000	31000	10000	31000	12000
Sc	1,2	2,5	1,4	2,2	0,7	1,4	0,4	1,4	0,5	1,7
V	10	17	11	17	8,4	—	6,4	13	(0—10)	
Cr	5,8	13	4,2	10	5,0	9,0	4,0	15	2,0	8,0
Mn	165	130	64	76	200	—	320	380	—	—
Fe	1900	4600	2500	3300	1700	2500	1000	3300	1200	3900
Co	1,0	2,0	1,2	1,6	1,0	1,5	0,6	1,4	0,7	1,5
Cu	174	191	43	121	50	90	23	133	23	150
Zn	28	10	5,0	5,0	34	31	36	43	38	33
As	1,3	2,0	0,8	1,0	0,6	1,3	0,8	2,3	0,6	1,5
Rb	12	12	2,8	9,0	8,0	13	8,0	12	7,6	13
Cd	4,0	4,0	40	15	13	13	9,0	1,1	58	9,0
Sb	0,3	0,5	0,4	0,5	0,2	0,1	0,4	0,7	0,3	0,4
Cs	0,2	0,5	0,3	0,5	0,2	0,3	0,3	0,5	0,2	0,5
La	5,6	10	7,0	9,0	4,4	5,0	1,2	3,1	2,0	6,0
Ce	7,7	12	9,0	8,0	6,0	7,0	4,0	7,0	4,0	10
Sm	1,0	1,5	0,8	1,1	0,6	0,9	0,3	0,6	0,4	0,8
Eu	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,05	0,15	0,1	0,2
Tb	0,08	0,08	0,14	0,09	0,05	0,16	0,045	0,05	0,04	0,06
Hf	0,3	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,07	0,35	0,2	0,5
Th	1,0	2,0	2,0	1,5	0,2	0,7	0,3	0,9	0,3	1,3

Концентрации Cu, Zn и Cd в некоторых видах лишайников в фоновых и загрязненных районах, мкг/г (сухая масса)

В и д	Cu		Zn		Cd	
	фон	загряз.	фон	загряз.	фон	загряз.
<i>Hypogymnia phys.</i> (волокна)	23	174	38	28	58	3,3
<i>Parmelia sax.</i>	86	63	30	4	22	4
<i>Bryoria sp.</i>	50	71	120	46	100	9
<i>Evernia mes.</i>	40	87	40	11	28	—

определяемых элементов в пылевидной фракции, за исключением Mn, Zn и Cd, либо монотонно уменьшается с удалением от источника, либо остается приблизительно на одном уровне. В рамках нашего предположения, элементный состав пылевидной фракции представляет собой суперпозицию состава собственных органических частиц растения и частиц мелкого аэрозоля. Таким образом, явное уменьшение содержания Na, Al, K, Sc, Th с удалением от источника можно связать с преимущественным содержанием этих элементов в составе аэрозольных частиц, выбрасываемых из труб БЦБК.

Концентрации Na, Al, Cu, As, La, Sm, Eu и Th в волокнах *H. phys.* определенно отражают изменение уровня аэрозольного загрязнения воздуха: по данным прямых измерений плотность выпадения пыли, выбрасываемой из труб БЦБК в точке “3,5 км”, по крайней мере, в 4—5 раз выше, чем в точках “19 км” и “фон” [124] (см. разд. 8.1). Концентрации другой группы элементов (K, Ca, Sc, Cr, Sb, Ce, Sm, Tb) уменьшаются при этом от 1,5 до 2,5 раз, либо остаются практически без изменений (Sb, Cs). При этом имеет место и “обратный” эффект, т. е. увеличение в волокнах концентраций Mn, Zn и Cd при переходе от загрязненных к фоновым районам.

Для подтверждения обнаруженной “обратной” тенденции к увеличению содержания Zn и Cd при удалении от загрязненных районов к фоновым в табл. 7.21 приводятся результаты анализов нескольких проб различных видов лишайников из указанных районов; для сравнения здесь же приведены концентрации Cu. Анализ данных табл. 7.21 показал, что и в других видах лишайников обнаруженный в *H. phys.* “обратный” эффект проявляется вполне четко. Причиной этого явления может быть зависимость поглощения Mn, Zn и Cd растениями от pH атмосферных осадков (см. разд. 8.1).

Для выяснения характера поглощения (захвата) элементов растениями и участия каждого элемента во внутренних биохимических обменных процессах полезным методом является анализ отношений элементов к какому-нибудь опорному элементу, явно не участвующему в метаболизме. В качестве такового нами выбран Sc.

В табл. 7.22 приведены отношения концентраций C_i/C_{Sc} в образцах наиболее представительного вида *H. phys.* в пробах из фоновых и наиболее загрязненных районов. Для сравнения в табл. 7.22 приведены те же отношения отдельно для потоков труднорастворимых частиц из атмосферы и для общих потоков микроэлементов в составе атмосферных осадков, выпадающих в регионе; эти отношения рассчитаны по данным, приведенным в гл. 5 (см. табл. 5.9). Здесь же приведены отношения элементов в земной коре (по А. П. Виноградову [122]).

Можно предположить, что при активном участии элемента в обменных процессах величина отношения C_i/C_{Sc} в лишайниках (в особенности в волокнах) будет суще-

Отношение C_i/C_{Sc} в лишайнике *Hypogymnia physodes* в атмосферных осадках и в земной коре

Элемент	<i>Hypogymnia physodes</i> , 3,5 км		<i>Hypogymnia physodes</i> , фон		Атмосферные осадки (см. табл. 5.9)		Кларк земной коры [122]
	в	п	в	п	аэрозоль	общие	
Na	1030	700	1000	650	620	1900	2500
Al	4500	4800	5200	4100	3900	4300	8000
K	5200	2400	9000	2800	700	3000	2500
Ca	43000	8800	62000	7000	2000	15000	3000
Sc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
V	8,3	6,8	16	10	10	30	9,0
Cr	4,8	5,2	4,4	4,8	28	29	8,3
Mn	140	52	800	270	110	140	100
Fe	1600	1800	2400	2300	3900	3900	4600
Co	0,8	0,8	1,4	0,9	2	2	1,8
Cu	145	76	46	90	—	16	4,7
Zn	23	4	76	16	40	60	8,3
As	1,1	0,8	1,0	0,8	3	3,5	0,17
Rb	10	4,6	15	7,6	7,4	7,7	15
Cd	3,3	1,5	172	—	—	2,3*	0,01
Sb	0,25	0,2	0,6	0,2	0,7	0,9	0,1
Cs	0,12	0,2	0,2	0,3	0,5	0,5	0,4
La	4,7	4,0	5,0	4,1	2,7	2,7	2,9
Ce	6,4	4,7	9,2	6,0	11	11	7,0
Sm	0,8	0,6	0,8	0,5	—	—	0,8
Eu	0,15	0,15	0,2	0,1	0,1	0,1	0,13
Tb	0,07	0,03	0,07	0,04	0,06	0,06	0,4
Hf	0,3	0,2	0,4	0,3	0,3	0,5	0,1
Th	0,8	0,8	0,6	0,8	1,6	1,6	1,3

Примечание: в — волокна, п — пылевидная фракция.

* Согласно оценке полного потока из атмосферы на зеркало озера 2,2 т/год [127]

ственно выше, чем в атмосферных и терригенных частицах; элементный состав последних приблизительно соответствует кларкам земной коры. Исходя из этого критерия, Mn, Cu и Cd избирательно накапливаются в лишайниках. Отношения C_i/C_{Sc} для других элементов в лишайнике из загрязненного участка и из фоновых районов близки между собой и вполне удовлетворительно соответствуют элементному составу атмосферных выпадений и терригенных частиц (почвенных кларков). Такая близость значений C_i/C_{Sc} может свидетельствовать о пассивном характере поглощения этих элементов лишайниками в составе аэрозольных частиц, механически захватываемых и удерживаемых на поверхности растительных волокон.

7.7.2. Хвоя кедр и пихты

Образцы хвои кедр (*Pinus sibirica*) и пихты (*Abiel sibirica*) отбирались в 1984 г. с деревьев возрастом 15—20 лет на побегах, датируемых 1981 и 1984 гг. Пробные площадки были расположены на расстоянии 1—12 км от Байкальского ЦБК, а также в фоновом районе. В ближайшей к источнику (1 км) и фоновой точках были отобраны, кроме того, образцы хвои пихты на побегах 1978 г. Образцы отмывались от поверхностного загрязнения раствором ацетона в воде, высушивались при температуре 60—80 °C в течение 2—3 сут и измельчались. Из измельченных образцов отбирались навески 100—200 мг для инструментального НА-анализа и 1—2 г для НА-анализа с предварительным концентрированием на сульфиде висмута [64].

Содержание элементов в хвое кедр на различных расстояниях от БЦБК для побегов 1984 и 1981 гг., мкг/г (сухая масса)

Элемент	1 км		3,5 км		6 км		12 км		Фон	
	1984	1981	1984	1981	1984	1981	1984	1981	1984	1981
Na	72	82	49	64	20	25	12	25	11	37
K	6300	3300	5500	3200	8900	4500	7000	3000	8000	3000
Ca	700	8800	14000	46000	4700	1600	600	4100	600	3700
Sc·10 ⁻³	0,31	1,5	0,7	1,0	0,1	1,0	0,2	1,0	0,1	0,6
Fe	7,6	7,7	6,8	15	2,6	10	2,1	8,8	<1,0	7,0
Co	0,014	0,018	0,022	0,035	0,03	0,017	0,013	0,019	0,08	0,031
Cu	2,1	0,9	2,2	0,7	1,3	0,7	2,3	2,1	1,9	1,1
Zn	2,2	0,2	1,7	1,1	0,6	0,5	0,6	1,1	1,0	3,1
Sb	0,022	0,016	0,017	0,039	0,007	0,01	0,012	0,02	—	—
Ba	<0,6	<0,5	<0,6	<0,6	<0,5	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
La	0,024	0,12	0,03	0,045	0,006	0,03	0,04	0,03	0,02	0,04
Ce	0,01	0,13	0,02	0,1	0,01	0,06	0,001	0,05	0,001	0,01
Sm·10 ⁻³	1,1	3,8	2,2	4,3	1,0	4,0	0,8	5,0	0,8	1,7
Hg	0,02	0,08	0,007	0,06	0,014	0,02	0,02	0,06	0,04	—

Результаты определения элементного состава хвои кедр и пихты приведены в табл. 7.23, 7.24. Эти данные показывают, что видовые различия наиболее сильно проявляются для Ca и Ba, содержание которых в хвое пихты в несколько раз выше, чем в хвое кедр. Содержание Zn в хвое пихты также несколько выше. Для других биологически важных элементов (Na, K, Cu, Fe, Co) видовые различия проявляются не столь сильно. Гораздо четче выражена зависимость содержания от возраста, причем концентрации Na, Ca, Fe, Co и Ba увеличиваются с возрастом побега, а для K и Cu наблюдается обратная зависимость. Содержание Zn в хвое пихты на площадке, ближайших к источнику (1 км), выше в более старых побегах. При удалении от источника (3,5—6 км) разница уменьшается и затем снова возрастает на фоновой площадке.

Содержание редкоземельных элементов, Sc и Sb значительно повышено в образцах более старой хвои вблизи источника и имеет явную тенденцию увеличиваться с возрастом. Эти элементы обычно связаны с частицами аэрозоля, который, по видимому, механически внедряется в иглы. Разброс содержаний Sc и редкоземельных элементов в образцах хвои деревьев, расположенных на одной площадке, невелик и составляет ± 20 —30 % от среднего, что создает предпосылки для использования хвои в мониторинге выпадения аэрозоля.

Можно отметить, что изменение содержания элементов, связанное с возрастом и расстоянием от источника загрязнения,

Таблица 7.24

Содержание элементов в хвое пихты на различных расстояниях от Байкальского ЦБК для побегов 1984, 1981 и 1978 гг., мкг/г (сухая масса)

Эле- мент	1 км			3,5 км		6 км		12 км		Фон		
	1984	1981	1978	1984	1981	1984	1981	1984	1981	1984	1981	1978
Na	19	61	55	26	33	38	23	27	34	20	31	37
K	5700	4600	3500	7600	4300	8000	4700	6500	3800	7300	4100	3700
Ca	17000	28000	76000	18000	55000	13000	46000	28000	43000	12000	46000	29000
Sc·10 ⁻³	0,3	1,5	7,4	1,3	3,6	0,4	1,5	0,1	0,6	0,3	0,6	1,0
Fe	5,8	11	22	9,5	25	6,2	8,9	3,5	7,1	2,7	8,0	9,0
Co	0,01	0,018	0,05	0,02	0,06	0,016	0,05	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03
Cu	2,3	0,8	0,6	1,8	2,0	2,0	1,6	1,1	1,6	1,5	1,3	0,8
Zn	0,5	2,0	4,0	2,8	4,5	2,8	3,0	2,0	3,2	2,6	3,5	4,5
Sb	0,006	0,02	0,02	0,01	0,04	0,007	0,01	0,006	0,01	0,005	0,005	0,005
Ba	11	13	18	7,0	50	17	29	8,6	28	15	22	25
La	0,024	0,1	0,17	0,02	0,14	0,04	0,06	0,005	0,02	0,02	0,025	0,03
Ce	2,0	13	39	6,4	14	2,4	12	2,9	2,6	1,0	3,5	6,0
Sm·10 ⁻³	1,5	12	29	2,1	19	1,6	4,9	0,5	2,3	1,0	2,2	2,8
Hg	0,03	<0,005	<0,005	0,04	0,035	0,02	0,04	0,03	0,11	0,03	0,03	0,03

выражено более контрастно в хвое пихты, чем в хвое кедра. Данные табл. 7.24 показывают, что наибольшей индикационной способностью обладает самая “старая” хвоя с побегов 1978 г., а самые “контрастные” элементы в этой хвое — Sc, Sb и TR (La, Ce, Sm).

7.7.3. Лишайники и хвоя как биоиндикаторы загрязнения атмосферных осадков

Изучение элементного состава эпифитных лишайников, хвои пихты и кедра показывает, что содержание некоторых элементов в этих объектах связано с плотностью выпадения промышленной пыли в месте произрастания.

В зонах, подверженных влиянию газопылевых выбросов БЦБК, в лишайниках в целом увеличивается (относительно фоновых районов) содержание выбрасываемых из источника элементов — в наибольшей степени Na, Al, Cu, редкоземельных элементов, но при этом уменьшается содержание Mn, Zn и Cd. Этот феномен “обратного” влияния источника загрязнения требует детального изучения.

Элементный состав молодой хвои кедра и пихты практически не отражает степень загрязненности воздуха в месте пробоотбора. Отмечено видовое различие в элементном составе и явно выраженная зависимость концентраций от возраста хвои. При этом содержание Na, Ca, Fe, Co, Sc и редкоземельных элементов увеличивается, а K и Cu уменьшается с увеличением возраста хвои. Старая (5—6 лет) хвоя пихты может использоваться как биоиндикатор загрязнения воздуха металлами в составе промышленной пыли.

В итоге следует признать, что лишайники и старая (5—6 лет) хвоя пихты являются достаточно контрастными биоиндикаторами загрязнения атмосферного воздуха металлами, удобными объектами элементного анализа. Преимущество лишайников и хвои состоит в их способности избирательно захватывать и накапливать металлы непосредственно из воздуха и осадков. На практике эту способность к среднесрочному (от одного года до нескольких лет) депонированию загрязнения можно использо-

вать для идентификации источников выбросов металлов в атмосферу и для картирования зон влияния этих источников на окружающую среду. В последнем случае наибольший эффект может быть достигнут при сочетании методов биогеохимического мониторинга с геофизическими и экологическими методами мониторинга, такими как анализ проб снежного покрова (снегосъемка) и лишеноиндикация фоновое загрязнение атмосферного воздуха по видовому разнообразию и плотности покрытия.

Глава 8

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВЫБРОСАХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Два предприятия целлюлозно-бумажной промышленности — Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат (БЦБК, г. Байкальск) и Селенгинский целлюлозно-картонный комбинат (СЦКК, г. Селенгинск) — являются наиболее крупными промышленными объектами, атмосферные выбросы и стоки которых непосредственно загрязняют прибрежные воды Байкала и воды основного его притока — Селенги в её нижнем течении.

В период с 1972 по 1984 гг. был проведен комплекс работ по определению зон влияния сточных вод (СВ) обоих комбинатов в озере и в р. Селенге по неорганическим компонентам, в частности, микроэлементам [57, 106, 170, 171]. Одновременно изучалось влияние атмосферных выбросов БЦБК на поток неорганических веществ и микроэлементов на поверхность и водосборный бассейн озера [124, 172, 173, 175]. На первых порах эти работы имели довольно утилитарные цели и задачи в локальном масштабе, однако в дальнейшем они послужили толчком к разворачиванию исследований по определению фоновое содержания микроэлементов в природных средах региона с целью научного обоснования предельно-допустимых уровней сброса загрязняющих веществ и разработки системы мониторинга микроэлементов в масштабе всей экосистемы озера [76, 176—178].

8.1. Атмосферные выбросы Байкальского ЦБК

8.1.1. Характеристики источника

Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат, пущенный в эксплуатацию в 1968 г., расположен непосредственно на берегу Юж. Байкала. Это крупное химическое производство с собственной ТЭЦ, атмосферные выбросы которой заметно загрязняют воздушный бассейн озера и прилегающие к БЦБК прибрежные районы суши, в основном к востоку от г. Байкальска (см. рис. 1.1).

В 1980—1982 гг. изучался химический состав летучей золы, выбрасываемой из высоких труб БЦБК, а также снежных осадков в радиусе до 100 км от источника. Цель исследований состояла в изучении и прогнозе влияния БЦБК на химический состав атмосферных осадков и на потоки химических веществ из атмосферы на водосборный бассейн озера. При этом решались следующие задачи:

— оценить степень изменения естественного химического состава атмосферных осадков в прилегающем к БЦБК районе;

— найти в составе аэрозольных выбросов БЦБК компоненты, которые могут служить индикаторами распространения дымовых выбросов комбината на большие (сотни километров) расстояния;

— определить долю аэрозольных частиц, уносимых за пределы зоны локальных выпадений;

— оценить поступление химических веществ на береговые районы и на поверхность Юж. Байкала и влияние БЦБК на эти потоки.

Исследовательская программа включала в себя два раздела: первый предусматривал изучение химического состава растворимой и труднорастворимой фракций летучей золы, чтобы оценить общий выброс (т/год) основных компонент, второй — изучение содержания тех же химических веществ в пробах снежного покрова, отобранных в локальной зоне и в фоновых районах Прибайкалья и Забайкалья.

Согласно данным статистической отчетности (форма 2ТП “воздух”), в 1978—1982 гг. из труб БЦБК ежедневно выбрасывалось около 40 т пыли, 16—18 т SO₂, 1,5—3 т H₂S. В течение 1982 г. регулярно отбирались пробы летучей золы с электрофильтров и непосредственно из дымоходов трех групп котлоагрегатов БЦБК — энергетических, содорегенерационных и корьевых, которые являются основными источниками выбросов летучей золы в атмосферу через высокие (более 100 м) трубы. Методика анализа состояла в следующем.

Навеска 1 г каждой пробы летучей золы заливалась 1 л дистиллированной воды и выдерживалась в течение суток при периодическом взмучивании и перемешивании,

Таблица 8.1

Состав летучей золы, выбрасываемой в атмосферу из высоких труб БЦБК

Компонента	РФ		ТРЧ	
	г/т	т/год	г/т	т/год
Летучая зола	0,46·10 ⁶	6700	0,54·10 ⁶	7900
SO ₄ ²⁻	64·10 ³	930	—	—
Na	9·10 ⁴	1300	—	—
Mg	300	4,4	—	—
Al	>80	>1	7·10 ⁴	1000
K	1700	24	—	—
Ca	5200	76	—	—
Sc	0,05	7·10 ⁻³	14	0,2
V	75	1	130	2
Cr	6	0,1	120	2
Mn	60	0,9	150	2,2
Fe	70	1	2·10 ⁴	300
Co	0,3	0,004	12	0,2
Ni	4	0,06	55	0,8
Cu	5	0,07	50	0,7
Zn	15	0,2	35	0,5
Mo	7,5	0,1	<1	<0,015
Ag	0,4	0,006	4	0,06
Sn	0,5	0,007	5	0,07
Cs	1	0,015	—	—
Ba	8	0,1	250	3,7
Eu	0,07	0,001	5	0,07
Pb	2	0,03	20	0,3

после чего смесь обрабатывалась по схеме анализа снежных проб (см. рис. 2.2). В результате определялись следующие характеристики: доля труднорастворимых частиц от начального веса золы, %; рН фильтрата; содержание в фильтрате иона SO_4^{2-} ; элементный состав обеих фракций. При суммировании всех данных, с учетом вклада каждого источника в общий выброс летучей золы, были получены общие характеристики источника аэрозольных выбросов (табл. 8.1).

В марте 1981—1983 гг. проводился отбор проб снежного покрова в районе БЦБК с целью мониторинга поступления изучаемых компонент на подстилающую поверхность (рис. 8.1).

Для получения фоновых характеристик компонент химического состава снежного покрова в марте 1981 г. были отобраны пробы снега в горных районах Забайкалья и Южного Прибайкалья (см. раздел 5.2.1).

8.1.2. Береговые районы

В качестве основных загрязняющих компонент атмосферных выбросов из источника мы рассматривали труднорастворимые частицы и сульфат натрия, определяемый в водной фазе проб в виде ионов SO_4^{2-} и Na^+ ; существенным показателем загрязнения был также рН. Дополнительно для части проб были получены сведения о содержании указанных в табл. 8.1 элементов.

На рис. 8.1 выделены зоны с разной плотностью выпадения ТРЧ за период установления снежного покрова в 1981 г. (около 150 дней). Плотность выпадения ТРЧ (т/км^2) определялась по формуле, аналогичной выражению (5.2):

$$\sigma = K \cdot C_T \cdot \Delta h,$$

где C_T — концентрация ТРЧ в пробе, мг/л; Δh — высота снежного покрова, мм водного столба; K — коэффициент, учитывающий размерности.

По измерениям в фоновых точках в горных районах Южного Прибайкалья плотность выпадения ТРЧ за тот же период составила 1—2 т/км^2 , поэтому значение 2 т/км^2 было принято в качестве фонового уровня, по которому проводилась граница зоны влияния. Площадь этой зоны, с учетом ее конфигурации и неопределенностей экстраполяции, оценивалась нами в 360—400 км^2 .

На рис. 8.2 показана зависимость рН фильтрата талой снежной воды от концентрации ТРЧ по всем пробам за оба года наблюдений; пунктиром в левых нижних частях графиков выделены точки из фоновых районов; на графике за 1982 г. выделены 4 точки отбора на льду озера в 5—6 км от источника на восток. Если исключить фоновые точки и точки на льду озера, можно отметить явную зависимость между рН и концентрацией ТРЧ, более четкую для данных 1982 г. При “фоновых” рН = 4,8—5,4 с увеличением концентрации ТРЧ выше 10 мг/л наблюдается увеличение рН до 7—8 в наиболее загрязненных зонах.

Интересно сравнить полученные нами результаты с наблюдениями предыдущих лет [179, 180]. Так, по данным из статьи [180], полученным во время гидрохимической съемки в феврале 1973 г. в районе БЦБК, концентрация ТРЧ в снежном покрове изменялась от 465 до 9—34 мг/л с удалением от 2 до 10—12 км от источника, причем отмечалась существенная неравномерность загрязнения по разным направлениям от источника. В марте 1972 г. В. В. Власенко [179] наблюдал снижение плот-

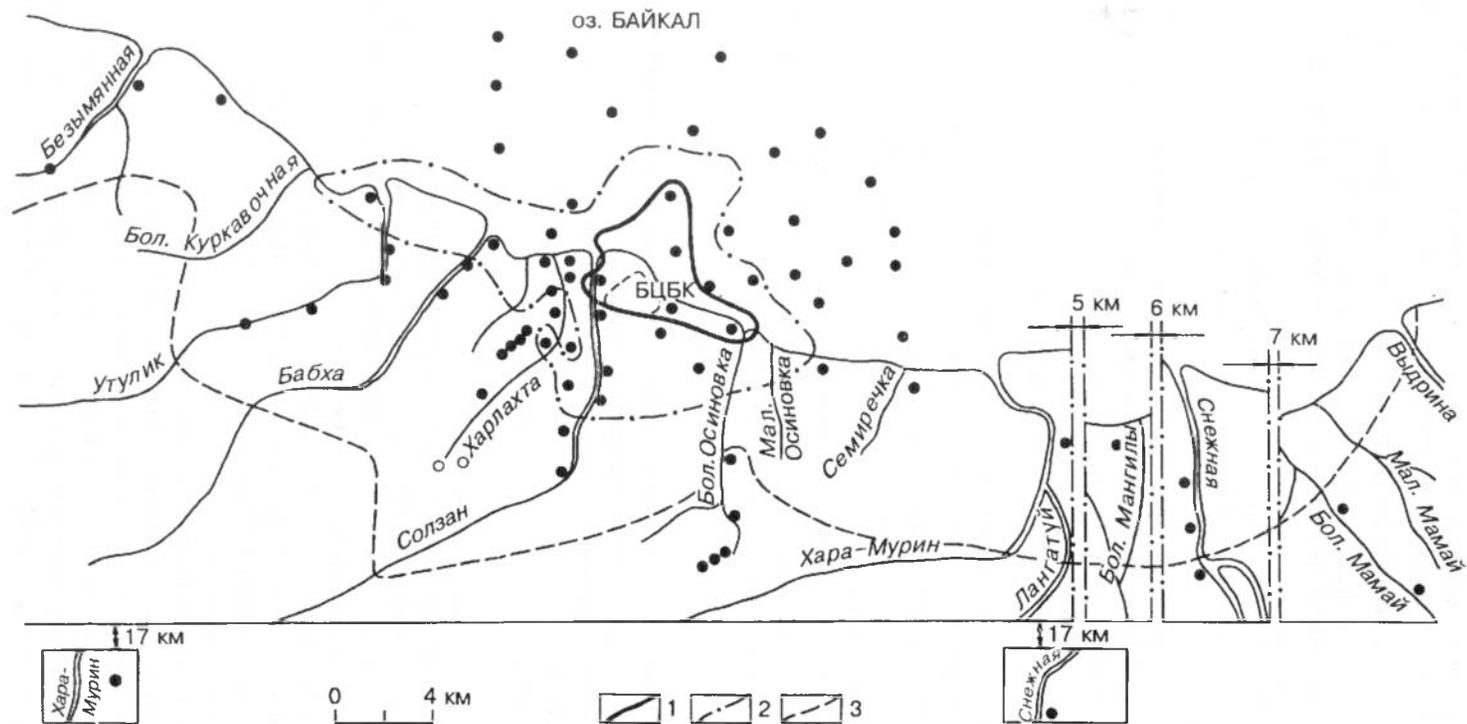


Рис. 8.1. Схема отбора проб снегового покрова в районе БЦБК в марте 1981 г. Плотность ТРЧ, т/км²: 1 — $\sigma \geq 20$; 2 — $\sigma \geq 10$; 3 — $\sigma \geq 2$.

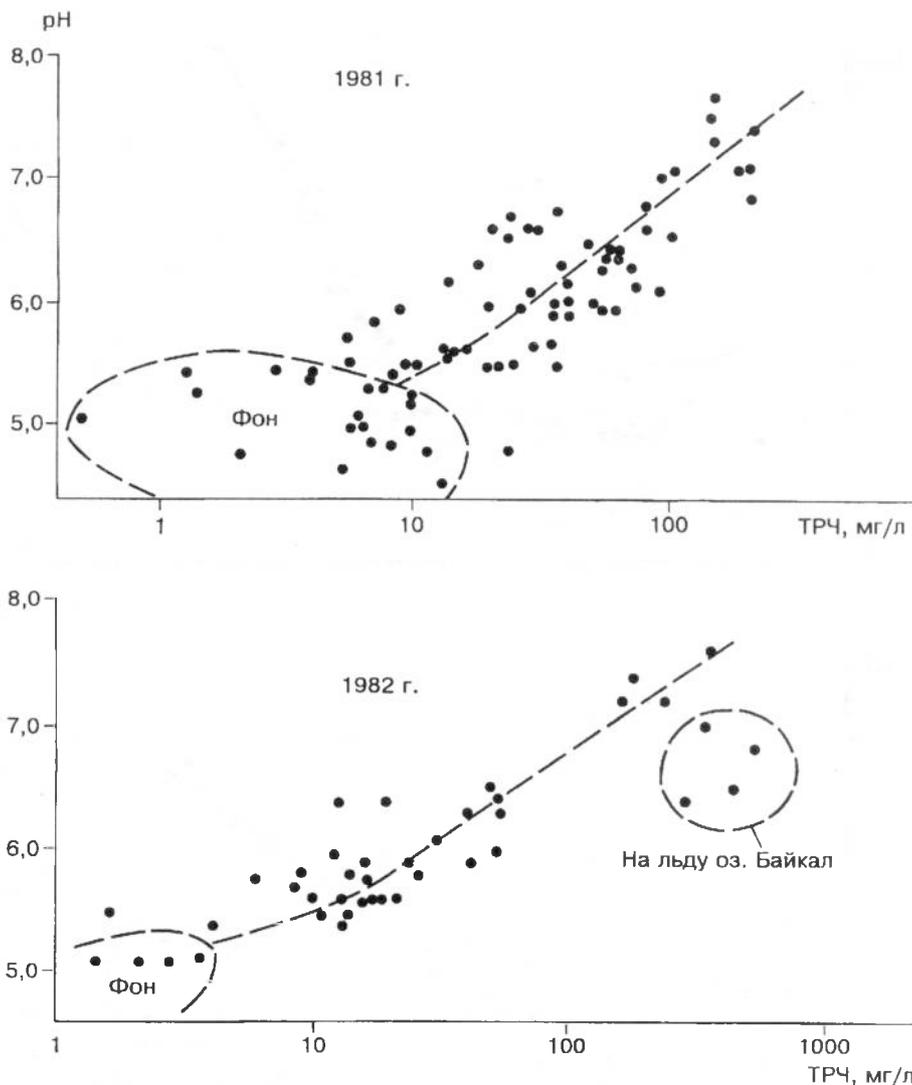


Рис. 8.2. Зависимость pH талой снежной воды от концентрации труднорастворимых частиц в пробах снега из района БЦБК (по данным снегосъемок 1981—1982 гг.).

ности выпадения ТРЧ от 25 т/км² вблизи от БЦБК до 2—3 т/км² на удалении 15—30 км от источника.

Таким образом, полученные нами спустя около 10 лет после упомянутых работ данные указывают на вполне устойчивую картину загрязнения пылью береговых районов за счет выбросов БЦБК, которая характеризуется следующими средними значениями параметров выпадения ТРЧ: полное поступление в зоне локальных выпадений на площади 300—400 км² — 8—10 т/сут; средняя интенсивность потока в этой зоне — около 30 кг/км²·сут [124, 175].

Связь между концентрациями сульфат-иона и ТРЧ в пробах 1981—1982 гг. показана на рис. 8.3.

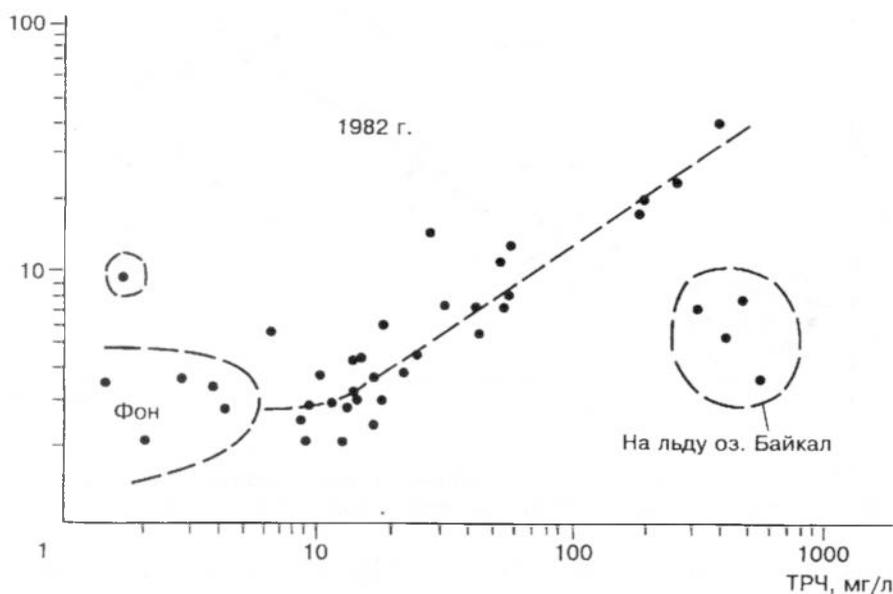
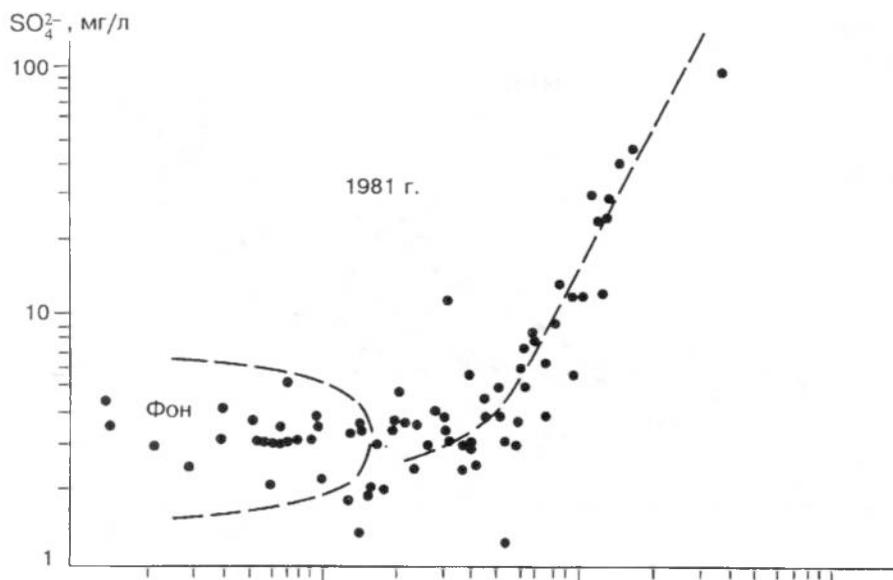


Рис. 8.3. Зависимость содержания сульфатов в талой снежной воде от концентрации труднорастворимых частиц по данным снежных съемок в районе БЦБК в 1981 и 1982 гг.

Основная особенность обоих графиков заключается в явном делении данных за один год на две группы, одна из которых относится к "фону", а другая — к частицам пыли из зон, заведомо загрязненных выпадениями от БЦБК. Корреляция между со-

Рис. 8.4. Корреляция между содержанием натрия и сульфат-иона в растворе снежных проб. Снегосъемка в районе БЦБК, 1981 г.

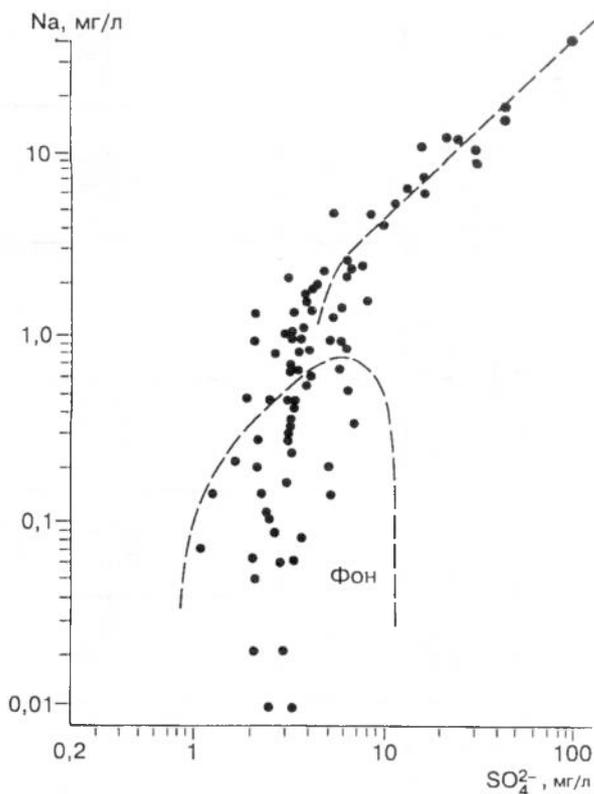
держанием сульфат-иона и ТРЧ в фоновой области (нижние левые части графиков) практически отсутствует; далее при увеличении концентрации ТРЧ выявляется явная корреляционная связь при концентрациях ТРЧ выше 20 мг/л.

Все эти особенности приводят к заключению о том, что в удаленных от БЦБК районах в поток сульфат-иона из атмосферы вносят вклад другие региональные и местные источники загрязнения.

В этой связи особый интерес представляют корреляционные зависимости между содержанием Na и сульфат-иона в водной фазе снежных проб (рис. 8.4). Здесь в загрязненных точках мы также наблюдаем явно выраженную корреляцию между обоими компонентами, причем в области концентраций сульфат-иона более 10 мг/л характер регрессии линейный с наклоном (в линейных координатах) приблизительно 0,5, т. е. $C_{Na} = 0,5 C_{SO_4^{2-}}$.

Из этого следует, что основной вклад в выпадения обоих ионов в локальной зоне загрязнения, где концентрация сульфат-иона превышает 6—7 мг/л (концентрация ТРЧ более 60 мг/л, см. рис. 8.3, 1981 г.), дает сульфат натрия, в котором по весу ионы Na^+ и SO_4^{2-} связаны соотношением 1:2.

По данным снегосъемки в марте 1981 г. путем интегрирования по той же площади, что и для ТРЧ (около 360 км²) были сделаны оценки поступления сульфат-иона и Na на береговые районы в локальной зоне выпадений. В качестве фоновых концентраций для сульфат-иона использовалась величина 3 мг/л, для Na — 0,2 мг/л (см. рис. 8.3 и 8.4). За зимний сезон 1980—1981 гг. на береговые районы в локальной зоне влияния БЦБК выпало около 180 т (1,2 т/сут) сульфат-иона и около 90 т (0,6 т/сут) Na.



8.1.3. Ледовый покров озера

С целью оценки вклада БЦБК в поток пыли и сульфатов из атмосферы на поверхность Юж. Байкала нами обработаны первичные данные гидрохимических снеж-

Потоки труднорастворимых частиц и сульфат-иона на лед оз. Байкал в 1977—1982 гг.

Район	Параметр	Труднорастворимые частицы					Сульфат-ион			
		1977	1978	1980	1981	1982	1978	1980	1981	1982
Сев. Байкал, 13 300 км ²	Средняя концентрация в снежной во-де, мг/л	—	—	(9,8)	16	13	—	(8,6)	2,7	3,5
	Средняя интенсивность потока, кг/(км ² сут)	—	—	(2,9)	4,4	7,2	—	(2,5)	0,8	1,9
Юж. Байкал, 6890 км ²	Средняя концентрация в снежной воде, мг/л	40	(23)	25	22	37	(7,6)	7,1	9,0	7,0
	Средняя интенсивность потока, кг/(км ² сут)	23	(12)	14	12	16	(3,7)	5,4	3,7	2,1
	Полное поступление, т/сут	150	(84)	93	84	109	(25)	37	25	14
БЦБК	Площадь сети пробоотбора, км ²	200	172	231	192	302	172	231	192	302
	Средняя концентрация, мг/л	100	110	190	59	180	15	22	8,4	12
	Средняя интенсивность потока, кг/(км ² сут)	68	36	47	38	63	7,2	6,5	5,2	4,0
	Полное поступление (за вычетом "фона"), т/сут	9	4,2	8,3	5,0	17	0,6	0,9	0,8	0,9
	Интенсивность выбросов БЦБК, т/сут	—	40	35	42	—	<u>28</u> 2,6	<u>27</u> 2,3	<u>25</u> 2,7	—

Примечание: Цифры в скобках: 1978 г. — средние по периферийным точкам сети отбора в районе БЦБК; 1980 г. — среднее по двум точкам отбора. Над чертой — с учетом 100 % перехода SO₂ в растворимые сульфаты, под чертой — расчет из условия 6,4 % содержания сульфат-иона в летучей золе из труб БЦБК (см. табл. 8.1).

ных съемок на ледовой поверхности озера, проведенных Байкальской гидрометеорологической службой (ГМО) в 1978, 1980—1982 гг.; дополнительно использовались опубликованные ранее наши оценки по результатам наблюдений, выполненных в 1977—1979 гг. [52, 172].

За исходные данные принимались концентрации ТРЧ и сульфат-иона в пробах снега (мг/л) и показания снегомера (мл/см²); расчеты проводились отдельно для трех районов озера: Северный Байкал, Южный Байкал (фоновые районы) и зона БЦБК. Детальная процедура расчета всех параметров описана в работах [124, 175].

Результаты расчетов приведены в табл. 8.2. Следует отметить некоторые их особенности.

Концентрация в снеге и интенсивность потока ТРЧ в 1980—1982 гг. на ледовую поверхность Южного Байкала были в 2—4 раза выше, чем Северного, что связано, по-видимому, с выносом в южную котловину озера пыли от промышленных комплексов в бассейнах Селенги и Ангары и от БЦБК. Интенсивность потока ТРЧ на Южный Байкал в зимний период 1977—1982 гг. составляла 12—23 кг/(км²·сут), что примерно вдвое ниже значений среднегодовой интенсивности потока ТРЧ в 1971—1972 гг. в пунктах Хамар-Дабан и Бол. Голоустное — 32—37 кг/(км²·сут).

Полученные нами более низкие оценки можно объяснить, во-первых, существенно меньшим (по сравнению с береговыми районами) средним уровнем осадков над всей южной частью озера и, во-вторых, уменьшением естественной запыленности атмосферы в зимний период. Следует напомнить, что все наши оценки для Южного Байкала сделаны по довольно редкой сети точек отбора без учета возможного неполного покрытия льда снегом.

Средние концентрации ТРЧ в снеге в зоне БЦБК претерпевают в разные годы большие изменения (до 3 раз и более), в то время как оценки интенсивности потоков дают более стабильные результаты (36—68 кг/(км²·сут)), что примерно в 3 раза выше “фона” на Южном Байкале (при сопоставлении за один год). Расчет интенсивности потока, сделанный нами по данным съемки 1972 г. на льду озера в зоне БЦБК (приведенным в работе [180]), дает близкую величину — 68 кг/(км²·сут). При этом оценки поступления ТРЧ на площадь исследуемой зоны за счет пыли из труб БЦБК сильно расходятся за разные годы — от 4,2 до 17 т/сут. Этот разброс можно объяснить, в основном, непостоянством площади самой сети отбора проб и отсутствием единой методологии в проведении снежных съемок с целью мониторинга атмосферных выпадений.

Для наиболее надежных данных 1981—1982 гг. средние концентрации сульфат-иона в снеге, выпавшем на всю поверхность Южного Байкала, в 2—3 раза выше, чем в северной части озера; как и для ТРЧ, это можно связать с влиянием промышленных источников. По данным, приведенным в статье [181], среднегодовая интенсивность потоков сульфатов в пунктах отбора проб Хамар-Дабан и Бол. Голоустное в 1971—1972 гг. была 3,6—11 кг/(км²·сут). Более низкий уровень наших оценок (2—4 кг/(км²·сут)) следует объяснять, по-видимому, теми же причинами, что и для ТРЧ.

Значения интенсивности потока сульфат-иона в зоне БЦБК за разные годы более устойчивы, нежели средние концентрации в снеге; в зоне БЦБК интенсивность потоков всего в 1,5—2 раза выше, чем в Среднем и Южном Байкале, а само поступление сульфат-иона составляет 3—7 % от общего поступления на поверхность Южного Байкала в зимний период. Здесь также следует отметить, что расчет, выполненный нами по данным гидрохимической съемки в феврале 1972 г. (приведенным в

работе [180]), дает величину интенсивности потока сульфат-иона в зоне БЦБК 5,6 кг/(км²·сут), что хорошо согласуется с нашими оценками.

Оценка вклада БЦБК в полный поток Na из атмосферы на Южный Байкал, сделанная нами по данным снегосъемки 1977 г., составила 25 % при полном потоке Na на Южный Байкал около 800 т/год [52]. Таким образом, в зоне влияния на ледовой поверхности озера за зимний период 1976—1977 гг. выпадало около 0,55 т/сут Na, что хорошо согласуется с оценкой поступления Na на береговые районы за зиму 1980—1981 гг. — 0,6 т/сут.

8.1.4. Микроэлементы

Концентрации растворенных форм элементов в пробах снежного покрова представлены в табл. 8.3.

Фоновые концентрации элементов в пробах, отобранных на осевом разрезе Юж. Байкала (ледовый покров, “фон”) и на северных предгорьях хр. Хамар-Дабан, хорошо соответствуют друг другу в пределах вероятных методических расхождений (за счет анализа в разное время и в разных лабораториях) и различий в уровне осадков. Последнее обстоятельство проявляется в том, что для большинства элементов концентрации на ледовом покрове выше, нежели в горных районах, где осадков больше (см. раздел 5.2.1).

Для зон влияния БЦБК на ледовом покрове и на суше также отмечается хорошее согласие между диапазонами наблюдаемых концентраций элементов в тех случаях, когда имеются данные для сопоставления. Как и для фоновых районов, в зоне влияния БЦБК на ледовом покрове концентрации Cr, Co, Rb, Ba, U выше, чем на суше; объяснением этому могут служить указанные выше причины.

На ледовом покрове в зоне влияния БЦБК следует отметить явные превышения концентраций Sc, Cs и U над фоновыми концентрациями в пробах осевого разреза Юж. Байкала.

В целом, за исключением Se и Hg, концентрации растворенных форм металлов в снежном покрове, загрязненном выпадениями пыли от выбросов БЦБК, ниже, чем в воде Юж. Байкала. Повышенные концентрации Se в снеге на льду озера в зоне влияния БЦБК могут свидетельствовать о значительных выбросах Se, связанных с большими выбросами SO₂ и сульфат-иона (Se обычно сопутствует сере во всех путях природной и техногенной миграции этого элемента). Повышенные концентрации Hg в той же зоне, помимо естественных причин (содержание в атмосферных выбросах БЦБК), могут также быть следствием аналитических погрешностей, как и в случае с определением фоновых уровней Hg в воде озера (см. раздел 3.1).

Концентрации элементов в ТРЧ, содержащихся в снежном покрове, приведены в табл. 8.4. При сопоставлении данных, относящихся к разным зонам, можно отметить следующее.

Содержание большинства элементов (кроме Cr и Sb) в ТРЧ в пробах из фоновых районов на ледовом покрове и на суше хорошо согласуются между собой. Диапазоны концентраций элементов в частицах из загрязненных зон на ледовом покрове и на суше также близки (кроме Cr и Sb). Концентрации Sc, Co, Ce, Eu, Th и U в пробах снежного покрова на суше возрастают в 2—2,5 раза при переходе от фоновых к наиболее загрязненным точкам. Для остальных элементов следует признать отсутствие видимой связи между их содержанием в ТРЧ и плотностью выпадения частиц, т. е. отсутствие влияния промышленной пыли на естественный геохимический фон аэрозоля.

Таблица 8.3

Концентрация растворенных форм элементов в снежном покрове в различных районах Южного Байкала, по данным снегосъемок 1977—1981 гг., мкг/л

Элемент	Ледовый покров		Береговые районы, 1981 г.			Вода Юж. Байкала (см. табл. 3.6)
	Фон	Зона БЦБК, 1977 г.	Хамар-Дабан, $\sigma < 2 \text{ т/км}^2$	Зона БЦБК		
				$2 < \sigma < 7 \text{ т/км}^2$	$\sigma > 7 \text{ т/км}^2$	
1	2	3	4	5	6	7
Sc	$\frac{0,007}{0,001-0,007}$	$(6-44) \cdot 10^{-4}$	$\frac{0,0061}{0,0030-0,0099}$	0,0059	$\frac{0,0064}{0,0051-0,0088}$	0,004
Cr	$\frac{0,30}{0,2-2,5}$	0,24—0,35	$\frac{0,24}{0,15-0,41}$	0,20	$\frac{0,082}{0,046-0,13}$	0,4
Fe	$\frac{19}{6-54}$	6,7	$\frac{14}{6,4-18}$	17	$\frac{5,5}{3,0-8,2}$	22
Co	$\frac{0,21}{0,02-0,40}$	0,01—0,22	$\frac{0,08}{0,03-0,11}$	0,064	$\frac{0,041}{0,013-0,062}$	0,06
Ni	—	—	$\frac{0,32}{0,16-0,50}$	0,28	$\frac{0,33}{0,18-0,48}$	0,4
Zn	$\frac{15}{2-39}$	2—12	$\frac{19}{5,5-44}$	60	$\frac{8,5}{4,9-15}$	7,4
As	—	—	$\frac{0,15}{(<0,01)-0,32}$	0,088	0,23	(0,3)
Se	$\frac{0,07}{0,03-0,78}$	0,6—0,8	—	—	—	0,06
Rb	$\frac{0,26}{0,14-0,40}$	0,37—0,44	$\frac{0,22}{0,09-0,32}$	0,42	$\frac{<0,09}{(<0,07)-(<0,11)}$	0,34
Sb	$\frac{0,10}{0,02-0,12}$	0,08—0,12	$\frac{0,094}{(<0,03)-0,13}$	0,11	—	0,2
Cs	$\frac{0,011}{0,06-0,017}$	0,016—0,081	$\frac{0,010}{0,005-0,015}$	0,011	$\frac{0,014}{0,0068-0,028}$	0,008

1	2	3	4	5	6	7
Ba	$\frac{10}{7-16}$	5,6—12	$\frac{4,7}{3,2-5,7}$	3,8	$\frac{8,4}{2,9-14}$	6,4
Eu	$\frac{9}{3-36} \cdot 10^{-4}$	—	$\frac{6}{2-11} \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$(8-9) \cdot 10^{-4}$	0,004
U	$\frac{0,05}{0,06-0,09}$	0,12—0,17	$\frac{0,037}{0,009-0,086}$	—	$\frac{0,041}{0,015-0,066}$	0,84
Hg	$\frac{0,019}{0,09-0,035}$	0,09—0,17	—	—	—	(0,005)

Примечание. Над чертой — среднее, под чертой — разброс значений.

Таблица 8.4

Содержание элементов в труднорастворимых частицах в пробах снежного покрова из разных районов Южного Байкала, мкг/г

Элемент	Ледовый покров		Суша			Кларк верхней части континентальной коры [96]
	Юж. Байкал (фон), 1976—1977 гг.	Зона БЦБК, 1977 г.	Хамар-Дабан (фон), $\sigma < 2 \text{ т/км}^2$	Зона БЦБК		
				$2 < \sigma < 7 \text{ т/км}^2$	$\sigma > 7 \text{ т/км}^2$	
Средняя концентрация ТРЧ	40	100	8,3	17	78	—
Средняя интенсивность потока ТРЧ, кг/(км ² ·сут)	23	68	6,1	18	85	—
Sc	$\frac{18}{14-25}$	7—37	$\frac{17}{5,8-23}$	$\frac{26}{20-46}$	$\frac{49}{45-58}$	16
V	—	—	—	170	$\frac{160}{50-300}$	110
Cr	$\frac{93}{64-130}$	20—130	$\frac{740}{135-1620}$	$\frac{680}{175-1760}$	$\frac{210}{150-270}$	99
Mn	—	—	—	$\frac{1100}{870-1200}$	1050	770
Fe, %	$\frac{4,2}{1,9-7,2}$	0,9—5,9	$\frac{3,6}{1,4-4,8}$	$\frac{4,2}{2,9-5,9}$	$\frac{4,3}{3,6-4,7}$	4,4

Co	$\frac{24}{16-19}$	8—55	$\frac{25}{9-39}$ 250	$\frac{40}{28-58}$ 220	$\frac{45}{40-52}$ 210	23
Ni	—	—	$\frac{80-520}{470}$	$\frac{50-450}{470}$	$\frac{(<30)-820}{420}$	58
Zn	—	—	$\frac{260-1020}{20}$	$\frac{180-910}{31}$	$\frac{75-870}{19}$	76
As	—	—	$\frac{3,7-35}{35}$	$\frac{18-73}{31}$	$\frac{13-26}{19}$	1,7
Rb	$\frac{32}{12-62}$	—	$\frac{15-62}{42}$	$\frac{5,5-49}{47}$	$\frac{<11}{24}$	110
Sb	$\frac{4,5}{0,6-15}$	0,8—5,8	$\frac{21-83}{4,5}$	$\frac{23-70}{5,4}$	$\frac{6-46}{4,0}$	0,2
Cs	$\frac{4,3}{2-9}$	0,8—4,3	$\frac{2,3-6,4}{575}$	$\frac{3,5-11}{470}$	$\frac{2,8-4,9}{350}$	4
Ba	$\frac{950}{590-1700}$	210—1100	$\frac{260-1080}{79}$	$\frac{85-820}{100}$	$\frac{85-580}{205}$	580
Ce	$\frac{120}{45-180}$	30—260	$\frac{29-110}{1,4}$	$\frac{70-210}{2,0}$	$\frac{160-245}{3,5}$	69
Eu	$\frac{0,7}{0,4-1,0}$	—	$\frac{0,7-1,8}{1,4-2,0}$	$\frac{1,4-2,0}{1,4-2,0}$	$\frac{3-4,5}{90}$	1,3
Pb	—	—	—	115	$\frac{66-126}{38}$	16
Th	$\frac{24}{12-41}$	9—47	$\frac{14}{5,2-19}$	$\frac{20}{11-45}$	$\frac{31-42}{17}$	13
U	$\frac{22}{7-31}$	8—44	$\frac{6,5}{2,5-8,8}$	$\frac{10}{7-21}$	$\frac{17}{15-21}$	2,5

Пр и м е ч а н и е. Над чертой — среднее, под чертой — разброс значений.

Сравнение концентраций элементов в ТРЧ с кларками для верхней части континентальной коры позволяет выделить три группы элементов:

а) элементы в “норме” во всех районах, включая загрязненные зоны: V, Mn, Fe, Cs, Ba;

б) элементы в “норме” в фоновых пробах, но обогащающие частицы, выпавшие в зоне влияния пылевых выбросов БЦБК: Sc, Co, Ce, Eu, Th;

в) элементы, которыми обогащены частицы аэрозоля из всех районов отбора на суше: Cr, Ni, Zn, As, Sb, U, а двумя последними обогащены частицы во всех пробах.

Вне этого деления остаются Pb, для которого имеются сведения только для загрязненной зоны, где его содержание в частицах намного выше кларка, и Rb, содержание которого во всех пробах в 3—10 раз ниже кларка, что свидетельствует о его хорошей растворимости в атмосферной влаге.

Из приведенного анализа данных следует, что во взвешенных частицах, содержащихся в верхнем слое воды в зоне влияния атмосферных выбросов БЦБК на прилегающей открытой акватории озера, может быть отмечено некоторое повышение содержания Sc, Co, Ce, Eu и Th по сравнению с элементным составом аэрозоля, загрязняющего поверхностный слой воды в фоновых районах Байкала.

8.1.5. Общая оценка потоков

Наиболее вероятным среднегодовым значением поступления ТРЧ на всю площадь зоны локальных выпадений на суше и акватории ($600—800 \text{ км}^2$) в зимний период 1977—1982 гг. мы принимаем 20 т/сут, или 7300 т/год. Но эта величина практически совпадает с годовым выбросом ТРЧ в атмосферу (см. табл. 8.1). Это означает, что более 90 % всех ТРЧ в составе летучей золы оседает в ближней зоне, в радиусе 10—15 км от источника, примерно поровну на суше и озере. Таким образом, на всю поверхность Юж. Байкала выпадает примерно 50 % от всех ТРЧ, содержащихся в атмосферных выбросах БЦБК, т. е. около 4000 т/год. Эта величина составляет около 10 % от полного потока ТРЧ, поступающего на поверхность Юж. Байкала с атмосферными осадками, — примерно 35 000 т/год в фоновых районах (исходя из данных, приведенных в табл. 5.6) плюс 4000 т/год в локальной зоне.

Относительно достоверную оценку поступления сульфат-иона на береговые районы мы имеем только по результатам снегосъемки в марте 1981 г. — 1,2 т/сут на площади 360 км^2 . Эта величина хорошо согласуется с величиной потока на ледовый покров 0,8—0,9 т/сут (см. табл. 8.2), что еще раз подтверждает вывод о приблизительно равном распределении выпадений загрязняющих веществ между сушей и озером.

Величина полного потока оседающего в локальной зоне сульфат-иона (более 2 т/сут на сушу и озеро) практически совпадает с количеством сульфат-иона выбрасываемого в атмосферу — около 2,5 т/сут (см. табл. 8.1). При этом аэровыбросы БЦБК увеличивают атмосферный поток сульфат-иона на весь Юж. Байкал (в среднем 25 т/сут, см. табл. 8.2) примерно на 1 т/сут, т. е. на 4 %. При этом основная доля сульфатов, загрязняющих локальную зону, относится к сульфату натрия. Выбрасываемый в гораздо больших количествах сернистый ангидрид в пределах локальной зоны (15—20 км от источника), по-видимому, не вносит заметного вклада в поток сульфат-иона с атмосферными осадками, по крайней мере, в зимний период. Этот вывод вполне очевиден и предсказуем, если учесть, что самая нижняя оценка времени пребывания сернистого ангидрида в атмосфере — 11 ч [182]. За это время при средней скорости ветра в зимний период 1,5 м/с атмосферные примеси уносятся на расстояние более 50 км от источника.

Общее поступление растворенных форм Na с атмосферными осадками на поверхность Юж. Байкала (фоновые районы), по нашим оценкам, составляло в 1980-х годах в среднем 520 т/год или 1,4 т/сут (см. табл. 5.8). Поток Na на акваторию Юж. Байкала за счет аэровыбросов БЦБК в зимний период в 1980—1982 гг. оценивается как 1/2 от потока сульфат-иона, т. е. около 0,5 т/сут (~180 т/год). Однако эта величина составляет всего лишь 14 % от выброса Na в атмосферу Байкальским ЦБК, а не 50 %, как следовало ожидать от распределения выпадений ТРЧ и сульфат-иона между сушей и берегом.

Остается предположить, что значительная доля Na, не входящая в состав сульфата натрия (около 830 т/год, см. табл. 8.1), выбрасывается в атмосферу в виде легко-растворимого в атмосферной влаге мелкого аэрозоля. Благодаря малому размеру, эта фракция летучей золы, не будучи связана с крупными конгломератами сульфата натрия, уносится на большие расстояния от источника и выпадает на всей площади региона. Не имея оснований для количественных оценок, мы можем только предположить, что вклад аэровыбросов БЦБК в атмосферный поток Na на весь Байкал (около 1200 т/год, см. табл. 5.8) может быть весьма значителен: 180 т/год (Юж. Байкал, в составе сульфата натрия) + 400 т/год (50 % от выброса в атмосферу Na, не входящего в состав сульфата натрия). При этом совершенно определенно, вклад аэровыбросов БЦБК в общий поток Na на поверхность Юж. Байкала, по самой нижней оценке, превышает 25 %. Эта оценка практически совпадает с первой оценкой вклада БЦБК в атмосферный поток Na на Юж. Байкал, полученной по результатам первых измерений содержания Na в снеге на льду озера в 1976—1977 гг. [52] (см. табл. 5.8).

Поскольку концентрации РФ микроэлементов в осадках, выпадающих на поверхность озера в зоне влияния БЦБК, практически не отличаются от концентраций в фоновых районах озера (см. табл. 8.3), нет смысла оценивать вклад атмосферных выбросов БЦБК в полный поток РФ элементов на поверхность Юж. Байкала. Исключением является Se, концентрация которого в водной фазе снежных осадков в зоне влияния БЦБК на порядок выше, чем в фоновых районах. С учетом отношения площади зоны на озере (400 км²) ко всей площади Юж. Байкала (6900 км²) эта разница в концентрациях может иметь результатом заметное увеличение полного потока Se из атмосферы на поверхность Юж. Байкала (120 кг/год, табл. 5.8) — примерно на 60 %.

8.2. Сточные воды Байкальского ЦБК и Селенгинского ЦКК

Разумный подход к нормированию химического состава сточных вод промышленных предприятий может быть основан на принципе сохранения гидрохимических характеристик приемного водоема в пределах их естественных вариаций. Для научного обоснования допустимых уровней загрязнения сточных вод БЦБК и СЦКК неорганическими соединениями и химическими элементами в 1978—1983 гг. была выполнена программа изучения химического состава стоков этих предприятий; основные результаты работ изложены в публикациях [57, 106, 170, 171].

8.2.1. Байкальский ЦБК

В конце 1970-х — начале 1980-х годов Байкальский ЦБК ежедневно сбрасывал непосредственно в оз. Байкал около 260 тыс. м³ очищенных сточных вод. Основ-

Таблица 8.5

Поступление взвешенных веществ, основных ионов и микроэлементов в оз. Байкал с очищенными сточными водами БЦБК в 1978—1980 гг.

Элемент	Концентрация растворенных форм, мкг/л		Доля РФ в общем стоке	Поток РФ, т/год	$\frac{\bar{C}_{\text{БЦБК (РФ)}}}{\bar{C}_{\text{Юж. Байкал}}}$
	$C_{\text{мин}} - C_{\text{макс}}$	$\bar{C}_{\text{БЦБК}}$			
МАКРОКОМПОНЕНТЫ					
Взвеш.		$10 \cdot 10^3$	—	$(1 \cdot 10^3)$	~10
SO_4^{2-}		$300 \cdot 10^3$	1	$28,5 \cdot 10^3$	55
Cl^-		$100 \cdot 10^3$	1	$9,5 \cdot 10^3$	230
Na^+	$(2,3-170) \cdot 10^3$	$85 \cdot 10^3$	1	$8,1 \cdot 10^3$	24
МИКРОЭЛЕМЕНТЫ					
Al	40—470	80	1	7,6	1,6
Sc	0,005—0,1	0,08	0,25—0,9	0,01	20
V	0,7—3,9	1,9	~1	0,2	5
Cr	7—21	13	0,95	1,2	35
Mn	100—410	240	0,5	23	200
Fe	120—390	220	0,3—0,8	21	10
Co	0,05—0,15	0,1	0,7—0,9	0,01	2
Ni	0,4—2,3	1,4	~1	0,13	3,7
Cu	0,5—4,2	2,0	~1	0,2	2
Zn	(<10)—70	38	0,9	3,6	5
Se	0,17—0,53	0,35	1	0,03	6
Br	20—140	60	0,8—1	5,7	2,7
Mo	0,4—1,3	0,7	1	0,07	1
Sb	1,0—2,5	1,2	1	0,1	6,3
Ba	14—106	67	1	6,4	10
Ce	0,6—8	3,3	0,7—1	0,3	17
Hg	0,4—0,9	0,6	1	0,06	120
Pb	0,5—2	1	1	0,1	2,5

ной вклад в минеральный состав сточных вод (минерализация около 600 мг/л) вносили ионы HCO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ и Cl^- .

Для оценки влияния проточек на микроэлементный состав вод Юж. Байкала в течение 1978—1980 гг. выполнялся регулярный анализ сточных вод на содержание более 20 микроэлементов. Пробы отбирались на выходе пруда-аэротатора (последняя ступень очистных сооружений) 1—2 раза в месяц, анализ проб выполнялся по той же схеме, что и для воды озера и притоков (см. рис. 2.1). Элементы определялись в основном в растворенных формах и лишь для небольшого числа проб производился анализ взвешенных частиц.

Результаты анализов микроэлементов вместе с данными о среднем содержании взвеси и основных компонент минерального состава сточных вод в этот период приведены в табл. 8.5. В последней колонке этой таблицы приведены отношения средних концентраций макрокомпонент и микроэлементов (в растворе) в СВ БЦБК к соответствующим средним концентрациям в водах Юж. Байкала. При этом для макрокомпонент были приняты следующие значения базовых уровней (мг/л): взвешенные вещества — 1 [86], SO_4^{2-} — 5,5; Cl^- — 0,44; Na^+ — 3,6 [95]. Как видно из этих отношений, наибольшее влияние на гидрохимические характеристики прибрежных вод озера в

районе сброса сточных вод БЦБК оказывают взвешенные вещества, сульфаты, хлориды и натрий.

Концентрации РФ большинства определяемых элементов в стоках в несколько раз превышают средние концентрации в воде Юж. Байкала. Для Na, Sc, Cr, Mn, Se и Hg это превышение составляет более 10 раз. Со взвешенными частицами промстоков преимущественно связаны Sc, Fe и Se.

Если использовать данные о разбавлении стоков БЦБК, полученные с помощью радиоактивного индикатора (см. раздел 8.3.2), можно оценить возможные изменения микроэлементного состава вод Байкала в зоне выпуска сточных вод. Такая оценка для Na, Se, Cr и Hg, сделанная для наихудших условий разбавления в условиях ледового покрова, позволяет сделать вывод об отсутствии вероятности регистрируемых изменений концентраций этих (а вместе с ними и остальных) элементов на расстоянии более 500 м от места выпуска сточных вод.

8.2.2. Селенгинский ЦКК

Влияние СЦКК на сток минеральных веществ в оз. Байкал с водами р. Селенги изучалось нами в 1983—1984 гг. путем регулярного отбора и анализа проб самих СВ и воды Селенги выше и ниже створа сброса СВ (см. раздел 4.2.1) [106]. В этот период (320 дней) очищенные СВ СЦКК в объеме около 12 800 тыс. м³/год (около 0,5 м³/с) сбрасывались в левую протоку р. Селенги в районе г. Селенгинска (см. рис. 1.1). Пробы промстоков отбирались на выходе из коллектора с периодичностью примерно один раз в месяц с января 1983 г. по январь 1984 г. Анализ проб проводился по схеме анализа воды оз. Байкал (см. рис. 2.1).

Результаты исследования (табл. 8.6) показывают, что в 1980-х годах (до введения замкнутого цикла водооборота) сточные воды СЦКК практически не могли по-

Таблица 8.6

Поступление взвешенных веществ, основных ионов и микроэлементов в р. Селенгу с очищенными сточными водами СЦКК в 1983 г. [106]

Элемент	Концентрация растворенных форм, мкг/л		Доля РФ в общем стоке	Поток РФ, т/год	Вклад СЦКК в годовой сток РФ в р. Селенгу, %
	$C_{\text{мин}} - C_{\text{макс}}$	$\bar{C}_{\text{СЦКК}}$			
МАКРОКОМПОНЕНТЫ					
Взвеш.	(1,0—14,2) · 10 ³	6,1 · 10 ³	—	(78)	0,014
SO ₄ ²⁻	(444—684) · 10 ³	624 · 10 ³	1	8000	0,2
Cl ⁻	(3—23) · 10 ³	12,8 · 10 ³	1	160	0,25
Na ⁺	(130—390) · 10 ³	210 · 10 ³	1	2700	1,6
МИКРОЭЛЕМЕНТЫ					
Al	6—147	72	0,5—1	0,92	0,09
V	(<1)—5,8	<2	1	<0,03	<0,15
Cr	—	<2	~1	<0,03	<0,4
Mn	29—370	135	0,3—1	1,7	1,8
Fe	11—145	45	1	0,6	0,1
Co	0,07—0,15	0,12	1	0,0015	0,1
Ni	1,1—5,7	2,7	1	0,035	0,2
Cu	2—21	11	~1	0,14	0,7
Zn	3—20	11	0,6	0,14	0,08
Mo	1,4—7,1	3	1	0,04	0,16
Hg	0,03—0,36*	0,17*	—	0,002*	0,07
Pb	—	1	—	0,013	0,2

* Полное содержание и полный поток.

влиять на регистрируемые значения гидрохимических показателей воды р. Селенги и на величину общего стока в Байкал минеральных веществ и химических элементов.

Действительно, содержание табл. 4.1 и 4.2, в которых сравниваются параметры стока макро- и микрокомпонент минерального состава вод р. Селенги в створах выше сброса СВ СЦКК и на выходе в Байкал, очевидным образом подтверждает это заключение.

8.3. Натурное моделирование разбавления промстоков БЦБК и СЦКК с использованием радиоактивного индикатора

8.3.1. Методология трассерных экспериментов

Согласно действующей концепции управления качеством воды в природных водоемах, испытывающих загрязняющую нагрузку от сброса промышленных сточных вод, нормы качества СВ должны основываться на опытных или расчетных данных об условиях их смешения с приемными водами в некоторых контрольных створах водотоков или точках (станциях) на акватории водоема. В наиболее общей форме разбавление загрязняющего вещества (ЗВ) в приемных водах выражается в виде кратности разбавления $D(r)$ при некоторых стационарных гидрологических и гидравлических условиях:

$$D(r) = \frac{C_0}{C(r)}, \quad (8.1)$$

где C_0 — начальная концентрация ЗВ в СВ; $C(r)$ — установившаяся концентрация ЗВ в точке наблюдения в водном объекте.

Эффективным методом решения проблем, связанных с количественной оценкой разбавления, служит так называемый трассерный эксперимент, т. е. натурное моделирование процессов дисперсии примеси в природных водах с помощью искусственного индикатора (трассера), поведение которого соответствует поведению изучаемой примеси.

Наиболее удобным в работе нами был признан радиоактивный индикатор — соединение ^{198}Au (период полураспада 2,7 дня, энергия гамма-излучения — 411 кэВ) в виде золотохлористоводородной кислоты, полностью растворимой в пресных водах [193].

Для измерения концентрации радиоактивного индикатора в природных водах при проведении трассерных экспериментов был разработан опытный образец погружного гамма-радиометра “Кедрач”, состоящего из погружного блока детектора, соединенного кабель-тросом с пультом прибора, который устанавливается на борту судна или в кузове вездехода, если измерения ведутся со льда водоема [183].

Чувствительность детектирования была 50 имп/с при концентрации ^{198}Au в водоеме 1 мкКи/м³ (около 40 Бк/л); предел обнаружения индикатора — около 0,4 Бк/л, что примерно в 5000 раз ниже допустимой концентрации ^{198}Au в природных водах.

В трассерных экспериментах нами применялись два вида инъекции трассера в коллекторных трубах СВ — непрерывный (продолжительный) и импульсный.

В работе [100] показано, что кратность разбавления в точке наблюдения при импульсной инъекции трассера может быть рассчитана путем интегрирования по времени импульсного отклика в этой точке:

$$D^{-1} = \frac{q}{A} \cdot \int_{\Delta\tau} C^*(t) dt = \frac{q}{A \cdot S} \cdot \int_{\Delta\tau} n(t) dt, \quad (8.2)$$

где q — поток СВ в водоем, $\text{м}^3/\text{с}$; A — полная активность индикатора, введенного в СВ, Бк; $C^*(t)$ — удельная активность индикатора (импульсный отклик), $\text{Бк}/\text{м}^3$; $\Delta\tau$ — эффективная продолжительность импульсного отклика, с; S — чувствительность детектора, $(\text{имп}/\text{с})/(\text{Бк}/\text{м}^3)$; $n(t)$ — скорость счета детектора, $\text{имп}/\text{с}$ (импульсный отклик); t — время, с.

При непрерывной инъекции кратность разбавления трассера в точке наблюдения рассчитывается просто как отношение соответствующих концентраций (см. формулу (8.1)).

8.3.2. Определение разбавления сточных вод БЦБК

Условия разбавления СВ, поступающих в прибрежные воды оз. Байкал, являются типичными для глубоких водоемов.

В глубоких водоемах со средними глубинами более 15—20 м, в которых даже сильное ветровое волнение не разрушает термоклин и не выравнивает температурную стратификацию, характер вертикального распределения (а с ним и разбавления) примеси определяется глубиной сброса и температурой СВ, а также стратификацией плотности (температуры) в водоеме. Таким образом, полное описание характеристик распространения примеси основано на объемном, трехмерном измерении распространения трассера.

В 1972—1976 гг. была выполнена серия трассерных экспериментов со стоками БЦБК, поступающими в прибрежные воды оз. Байкал.

При скоростях течения в озере менее 10 см/с способ инъекции трассера — импульсный; при скоростях более 10 см/с можно организовать эксперимент с непрерывной инъекцией индикатора, но область измерения будет ограничена расстоянием 500—600 м от места выпуска СВ.

Распределение трассера в озере изучалось в фиксированных точках акватории (станциях), сеть которых разбивалась заранее и корректировалась в процессе эксперимента. На каждой станции многократно измерялся вертикальный профиль концентрации индикатора. По данным этих измерений определялся импульсный отклик либо выход на стационарный режим на всех горизонтах данной станции.

Для каждого из измеренных вертикальных профилей в слое ΔH распространения индикатора рассчитывалась средняя по глубине H скорость счета:

$$\bar{n} = \frac{1}{\Delta H} \cdot \int_{\Delta H} n(H) dH. \quad (8.3)$$

Затем по значениям \bar{n} за различные моменты времени строился импульсный отклик $\bar{n}(t)$, при интегрировании которого рассчитывалась средняя по загрязненному слою кратность разбавления (выражение 8.2).

Подробно методика и результаты трассерных экспериментов на Байкале изложены в работах [184—186, 193]. На рис. 8.5 показаны результаты четырех зимних съемок со льда оз. Байкал в районе сброса СВ БЦБК в 1974—1975 гг. По результатам около 20 трассерных экспериментов в различные сезоны года были выявлены закономерности дисперсии примеси в основные гидрологические сезоны: трехмерное поле кратности разбавления, траектории, скорости переноса и конфигурации факела загрязнения.

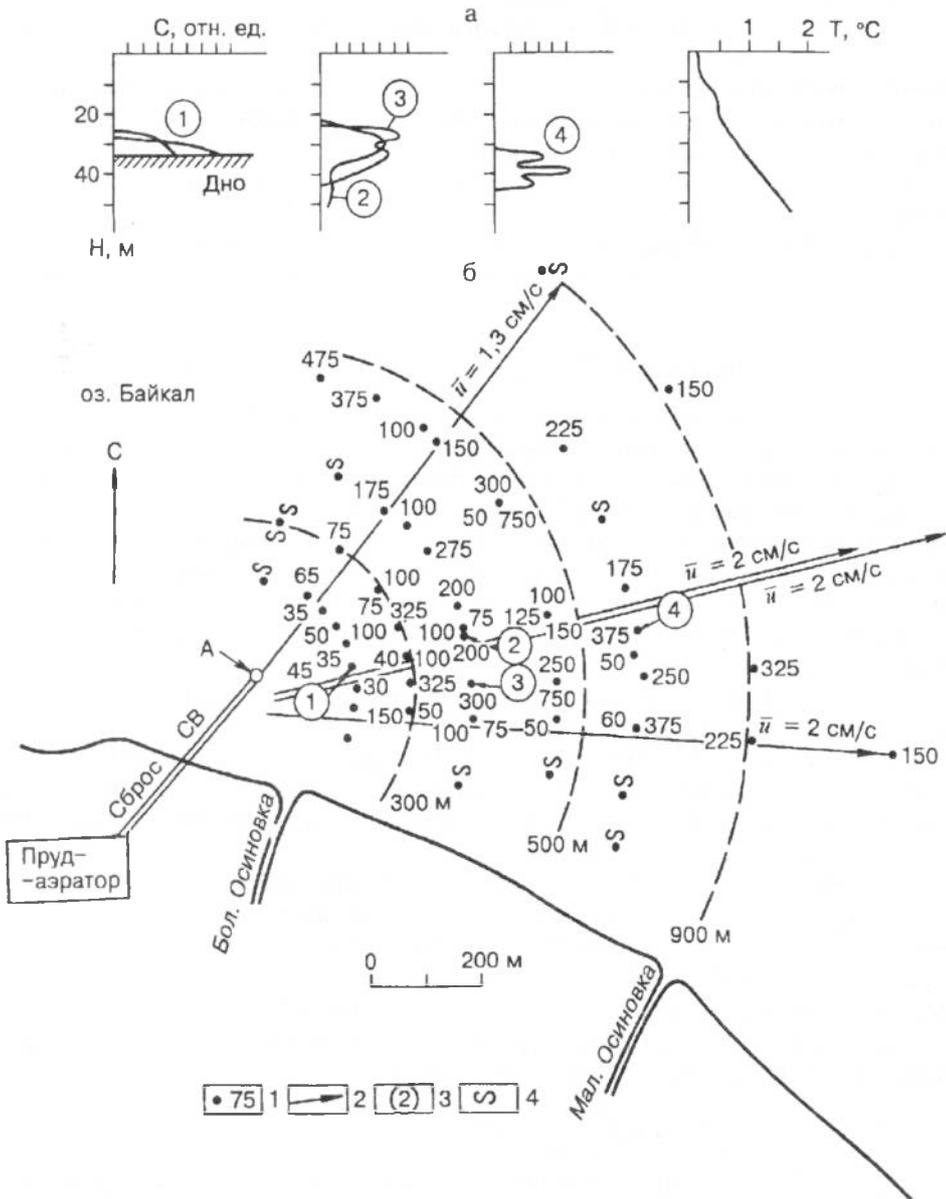


Рис. 8.5. Результаты трассерных экспериментов с радиоактивным индикатором в подледный период (март) 1974—1975 гг. в районе БЦБК [184];

а — глубинные профили загрязнения (в точках наблюдения ① — ④) и температуры, б — пространственное распределение загрязнения; 1 — станции наблюдения и значения кратности разбавления при различных выпусках индикатора, рассчитанные по импульсным откликам; 2 — траектория и скорость переноса индикатора; 3 — точки наблюдения соответствуют 1 — 4 на "а"; 4 — кратность разбавления больше 1000.

Коротко эти закономерности сводятся к следующему.

1. *Подледный период.* Преимущественный перенос консервативной примеси на восток и северо-восток со скоростью 1—2 см/с. Влиянию СВ подвергается, в основном, слой глубиной от 20 до 50 м. Степень разбавления (средняя по слою) грубо можно оценить усреднением всех полученных экспериментальных значений внутри некоторых произвольно выбранных зон. На рис. 8.5 эти зоны ограничены пунктирными кругами с радиусами 300, 600 и 900 м от рассеивающего выпуска СВ. Усреднение значений D_i внутри сектора, ограниченного направлением на север-северо-восток и береговой линией, проводилось по формуле

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{k} \cdot \sum_{i=1}^k \frac{\delta_i}{D_i}, \quad (8.4)$$

где k — число значений D_i внутри зоны осреднения; δ_i — весовой коэффициент, учитывающий пространственную неравномерность точек наблюдения внутри зоны. Таким способом получены средние значения кратности разбавления примеси в зонах: от точки выпуска А до 300 м — 50; от 300 до 600 м — 170; от 600 до 900 м — 500; далее 900 м — более 1000.

2. *Период летней гомотермии* (июнь—июль) характеризуется интенсивным вертикальным перемешиванием и относительно большими скоростями течения, направленными преимущественно на восток. Из-за большой скорости переноса (5—10 см/с) наблюдения в период трассерных экспериментов были крайне затруднены и дали полноценную информацию по ограниченному числу точек.

Во всех случаях примесь “прижимается” течением к берегу и распространяется сравнительно узкой полосой в слое от дна почти до поверхности воды. В этот период можно ожидать относительно устойчивого загрязнения литоральной зоны со степенью разбавления от нескольких десятков на расстоянии 100—200 м до нескольких сотен раз на расстоянии 2—3 км к востоку от точки выпуска.

3. *Период летнего термоклина* (август—сентябрь) отличается слабым переносом примеси на восток (скорость менее 2 см/с), слабым вертикальным перемешиванием. Примесь распространяется узким тонким слоем на глубине от 10 до 30 м, устойчивым при отсутствии сильного волнения. На расстоянии более 300 м от точки выпуска степень разбавления характеризуется величиной от нескольких десятков до нескольких сотен раз и слабо меняется на расстоянии до 2,5—3 км. В одном из экспериментов (26 авг. 1975 г.) индикатор распространялся с очень небольшой скоростью (< 1 см/с) практически изотропно от места выпуска СВ в тонком горизонтальном слое толщиной 10—15 м с максимумом на глубине выпуска СВ (около 30 м). При этом средняя по загрязненному слою кратность разбавления не превышала 200—300 на расстоянии до 500 м от точки выпуска. При сильном волнении во время шторма можно ожидать увеличения степени разбавления на 1—2 порядка.

4. *Периоду осенней гомотермии* (конец сентября — октябрь) присущи перенос примеси на восток с выносом на северо-восток в открытое озеро и сложная неустойчивая система течений с умеренными скоростями (2—5 см/с). Средняя степень разбавления в слое 10—50 м в зоне от 300 м от места выпуска — около 100 раз, от 300 до 600 м — 100—500, более 600 м — 500 и более.

По нашим оценкам, совокупная погрешность кратности разбавления в трассерных экспериментах может достигать 2 раз от определяемой средней (по слою распространения примеси) величины D . Эта погрешность, как показала практика, гораздо ниже погрешности теоретических расчетов (до двух порядков в сторону занижения D) и вполне приемлема для прогнозных оценок.

Результаты экспериментов использовались также для расчета коэффициента горизонтальной диффузии струи примеси

$$K_y = \frac{\bar{u}}{2} \cdot \frac{d\sigma_y^2}{dx}, \quad (8.5)$$

где \bar{u} — средняя скорость переноса примеси, рассчитанная по времени прохождения трассера от точки инъекции до точки измерения на оси факела; она равна 2 и 1,5 см/с для штилевых условий соответственно в зимних и летних опытах; σ_y^2 — поперечная дисперсия “облака” трассера.

Средние значения K_y оказались равными $5,3 \cdot 10^3$ см²/с зимой и $3 \cdot 10^3$ см²/с летом для характерного масштаба переноса 200—2000 м. Эти величины удовлетворительно соответствуют данным по горизонтальной диффузии примеси в глубоких водоемах и морях, в том числе полученным с применением трассерных экспериментов [187].

8.3.3. Определение разбавления сточных вод СЦКК

При сбросе СВ в реки и водотоки важно определить расстояние от точки сброса до створа полного перемешивания. Средняя по сечению потока концентрация консервативной примеси ниже створа полного перемешивания определяется по формуле

$$\bar{C} = \frac{q}{q+Q} C_0, \quad (8.6)$$

где Q — расход воды в створе полного перемешивания при отсутствии сброса СВ с расходом q .

С практической точки зрения, наиболее важны условия смешения СВ в контрольных створах (или точках) водоохранных зон ниже по течению от места сброса. Наиболее удобная форма ответов на эти вопросы — в терминах кратности разбавления СВ.

Для решения этих задач применяются оба варианта инъекции трассера. Непрерывная (продолжительная) инъекция применяется, как правило, при наблюдениях на небольших (до 1 км) расстояниях от места сброса индикатора и при значительных ($> 0,5$ м/с) скоростях течения реки. В других случаях более предпочтителен импульсный способ инъекции. Измерение концентрации индикатора в реке проводится на заранее размеченных поперечных сечениях (створах) по всей глубине, от поверхности до дна реки.

В 1976—1977 гг. была выполнена серия трассерных экспериментов со стоками Селенгинского целлюлозно-картонного комбината, поступающими в левую протоку р. Селенги. Задача экспериментов состояла главным образом в отработке методики натурного моделирования с радиоактивным индикатором и определении основных параметров смешения СВ — кратности разбавления в контрольном створе 500 м ниже рассеивающего выпуска и расстояния до створа полного смешения. Работы проводились в периоды минимального (март, ~ 10 м³/с) и максимального (август, ~ 1000 м³/с) расхода воды в протоке. Для примера на рис. 8.6, 8.7 приведены данные, иллюстрирующие продолжительную инъекцию, измерение и результаты расчета кратности разбавления в контрольном створе в зимний период. Результаты экспериментов свелись к следующему.

Рис. 8.6. Интенсивность ин-
жекции (а) и скорость счета в
мониторной точке (б) в створе
500 м ниже сброса СВ в
р. Селенгу (март 1976 г., глу-
бина 1,5 м).

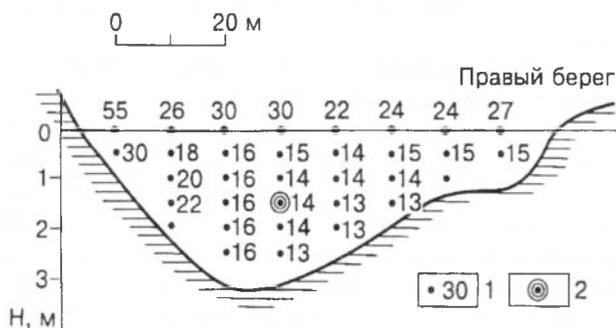
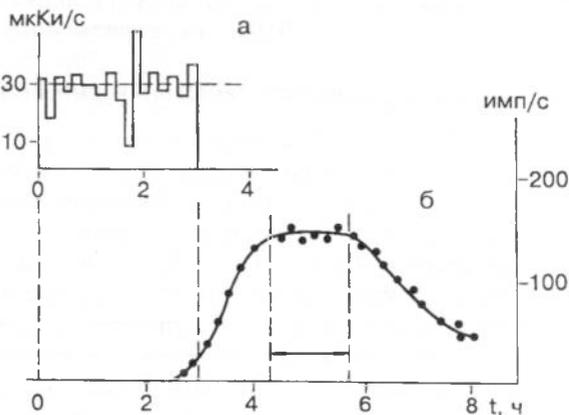


Рис. 8.7. Кратность раз-
бавления СВ (1) в протоке
р. Селенги в створе 500 м
ниже сброса сточных вод
Селенгинского ЦКК (март
1976 г.), местоположение
(2) мониторинг точки (см.
рис. 8.6).

В условиях зимней межени (скорость течения $< 0,1$ м/с) полное смешение СВ происходит на расстоянии не более 100 м от створа сброса СВ. Кратность разбавления при полном смешении оценивается элементарно из соотношения (8.6):

$$D = \frac{C_0}{C} = \frac{Q+q}{q} \approx \frac{Q}{q} \quad (\text{при } Q \gg q). \quad (8.7)$$

В зимнюю межень эта величина была более 10 при расходе воды в протоке в пределах $5-10$ м³/с (см. рис. 8.7).

В летний период скорость течения в протоке была выше 1 м/с и относительно полное смешение СВ достигалось на расстоянии 500—800 м от створа выпуска. При этом равномерность вертикального перемешивания примеси обеспечивалась на расстоянии не более 100 м от выпуска (по ширине самого выпуска).

Помимо определения разбавления в контрольном створе, с помощью трассерных экспериментов изучено влияние СВ на гидрохимический режим Селенги, а именно: установлена траектория выноса СВ в основное русло; рассчитана скорость переноса и разбавление примеси в основном русле в меженный период (февраль—март); определено расстояние до створа полного смешения в зависимости от режима водного стока; оценен коэффициент продольной диффузии примеси, который оказался порядка 10^3 см²/с для максимальной скорости течения (5—10 см/с) в подледный период на расстоянии до 1000 м от створа сброса СВ.

8.4. Эколого-гидрохимический подход к нормированию качества сточных вод БЦБК и контроль зоны влияния

8.4.1. Концепция экологического нормирования антропогенной нагрузки

В работе [188] была предложена трехступенчатая классификация природных гео- и экосистем по степени допустимой (приемлемой) антропогенной нагрузки в зависимости от их хозяйственного (экономического), социального, эстетического и научного значения: 1) заповедные, 2) испытывающие умеренную нагрузку и 3) сильно преобразованные. Озеро Байкал, несомненно, относится к первой категории природных объектов, для которых недопустимы никакие антропогенные экологические модификации [5]. Под экологической модификацией понимается перестройка структуры и метаболизма биоценозов под воздействием антропогенных факторов. Теория экологических модификаций в последнее десятилетие предложена и разработана в работах В. А. Абакумова [189, 190] и получила широкое признание при разработке практических подходов к нормированию экологической нагрузки на водные экосистемы (см., например [191]).

По определению, экологическое нормирование — это ограничение антропогенных воздействий. По отношению к оз. Байкал, с учетом его уникального (заповедного) природного статуса, одним из критериев допустимой антропогенной нагрузки может служить сохранение природных гидрохимических характеристик воды озера в пределах, которые в принципе обеспечивают стабильность структур и метаболизма водных биоценозов озера, т. е. отсутствие экологических модификаций. Другими словами, возможные изменения химического состава байкальской воды под неизбежным антропогенным воздействием не должны выходить за какие-то пределы, за которыми эти изменения могут быть причиной возникновения экологических модификаций.

По отношению к солевому и элементному составу вод озера эти пределы можно обозначить, если принять во внимание два важных обстоятельства.

Во-первых, токсическое действие (или любое другое регистрируемое действие) основных макрокомпонент солевого состава (ионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^-) и микроэлементов начинается при концентрациях, как правило, в десятки и сотни раз превышающих средние природные концентрации в слабоминерализованной байкальской воде. Об этом свидетельствует сравнение средних концентраций некоторых главных ионов и микроэлементов в воде озера с соответствующими санитарно-токсикологическими ПДК (табл. 8.7). В эту таблицу включены SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ и те микроэлементы, содержание которых в СВ БЦБК в 10 раз и более превышает средние концентрации в Юж. Байкале (см. табл. 8.5).

Во-вторых, природные статистические распределения концентраций ионов и элементов содержат концентрации, значительно (для микроэлементов — в несколько раз) превышающие средние концентрации (см. раздел 3.2). В табл. 8.7 приведены среднеквадратичные отклонения S природных распределений и значения квантиля 95 % обеспеченности X_{95} для Юж. Байкала. Значения C_0 и S для трех главных ионов взяты из работы [192]; величина X_{95} для них рассчитывалась по значениям S при условии нормального распределения аналитических данных: $X_{95} = C_0 + 1,65S$.

Вышеуказанные свойства показателей гидрохимического фона байкальских вод позволяют, в свою очередь, сформулировать три важных положения, на которых

Таблица 8.7

Содержание нормируемых компонент минерального состава сточных вод БЦБК в воде
Юж. Байкала (фон)

Элемент	МАКРОКОМПОНЕНТЫ, мг/л						ПДК* [194]
	По данным [192] 1967—1980 гг.			По данным [95] 1988 г.			
	C_0	S	X_{95} (ПДК _{усл.})	C_0	S	X_{95} (ПДК _{усл.})	
SO_4^{2-}	5,9	0,7	7,0	5,5	0,12	5,7	100
Cl^-	0,8	0,18	1,1	0,44	0,025	0,48	300
Na^+	2,6	1,0	4,2	3,6	0,1	3,8	120
МИКРОЭЛЕМЕНТЫ, мкг/л							
	Наши данные (см. табл. 3.6)						ПДК*
	C_0	S	X_{95} (ПДК _{усл.})				
Sc	0,004		0,003	0,011			—
Cr	0,37		0,50	1,6			20(Cr ⁶⁺); 500(Cr ³⁺)
Fe	22		20	79			100
Ba	6,4		2,4	(10)			4000
Ce	0,2		0,12	(0,4)			—
Hg	(0,005)		(0,005)	(0,01)			0,5

Примечание. Числа в скобках — оценки по косвенным данным (см. текст).

*По санитарно-токсикологическим показателям вредности (хозяйственное питьевое водоснабжение).

основан предлагаемый методологический подход к оценке экологически допустимых норм содержания минеральных компонент в сточных водах БЦБК.

1. Предполагается, что относительно кратковременное воздействие на гидробионтов концентраций, близких к X_{95} (см. табл. 8.7), в некоторой узкой полосе на границе зоны влияния находится в пределах допустимой экологической нагрузки. Это предположение основано на том, что по смыслу определения X_{95} около 5 % времени в естественных условиях гидробионты находятся под случайным воздействием концентраций, превышающих X_{95} . Выбор квантиля с обеспеченностью 95 % количественно характеризует допустимую, по нашему мнению, степень риска при приближении к экологически более опасным, или нежелательным, условиям среды обитания байкальских гидробионтов.

2. При сбросе сточных вод в озеро в прибрежных водах возникает так называемая зона влияния по гидрохимическим показателям. Вследствие переменного и случайного характера факторов, формирующих поле примеси в зоне (течения, волнение и т. п.), распределение концентраций загрязняющих веществ также носит случайный характер и в фиксированной точке водной массы выражается некоторым статистическим распределением.

3. Условие нормирования качества вод на границе зоны влияния, в качестве которой (границы) мы принимаем заданный контрольный створ (или контур), следующее: средняя концентрация загрязняющего вещества вдоль контрольного контура не должна превышать квантиль X_{95} фоновое статистического распределения этого вещества. В дальнейшем примем этот квантиль в качестве условной ПДК для районов оз. Байкал, испытывающих прямую антропогенную нагрузку: $ПДК_{усл.} = X_{95}$.

Таким образом, предлагаемый подход опирается на относительно безопасные концентрации минеральных веществ, к которым, как мы полагаем, в какой-то мере адаптированы гидробионты в естественных условиях Байкала. При этом в самой зоне влияния сохранение природного гидрохимического фона не гарантируется; ее разме-

ры (границы) должны быть заданы исходя из приемлемого экологического ущерба, неизбежного при любом импактном антропогенном воздействии.

Методологическая схема нормирования компонент минерального состава включает следующие этапы:

- выбор контрольного створа/контура, ограничивающего зону влияния;
- статистическая обработка гидрохимических данных о фоновом содержании нормируемых компонент в воде озера и определение значений $\text{ПДК}_{\text{усл}} = X_{95}$;
- расчет или экспериментальное определение кратности разбавления в контрольном створе ($D_{\text{кс}}$), т. е. на границе зоны влияния;
- расчет норм качества сточных вод по принятым $\text{ПДК}_{\text{усл}}$ с учетом $D_{\text{кс}}$.

8.4.2. Выбор параметров и расчетная схема

Выбор контрольного створа (контура) предлагается произвести как компромисс между двумя противоречивыми условиями, а именно:

а) минимизация экологического ущерба, т. е. площади зоны влияния, а вместе с ней и расстояния от точки сброса СВ до контрольного створа (контура);

б) обеспечение представительности проб при контроле качества байкальских вод в контрольном створе (контуре); динамическое влияние затопленных струй СВ при выходе из оголовков рассеивающего выпуска формирует зону турбулентного рассеяния, в которой концентрация контролируемой примеси сильно колеблется; согласно имеющимся теоретическим оценкам и натурным водолазным наблюдениям, зона турбулентных колебаний поля скорости течения прослеживается на расстоянии до 150—200 м от оголовков.

С учетом всех обстоятельств и соображений предлагается расстояние (радиус) 500 м от некоторой условной средней точки рассеивающего выпуска до контрольного контура, т. е. границы “зоны влияния”.

Само понятие “створ” в условиях береговой линии Байкала (ширина озера в районе БЦБК около 40 км) теряет свой прямой смысл и в дальнейшем будет применяться условно для обозначения дуги окружности радиусом 500 м с центром в средней точке рассеивающего выпуска СВ (см. рис. 8.5). В любой точке контрольного контура должно выполняться условие для средней концентрации нормируемого вещества

$$\bar{C}_{\text{кс}} \leq \text{ПДК}_{\text{усл}} = X_{95}. \quad (8.8)$$

Определение $\text{ПДК}_{\text{усл}}$. В табл. 8.7 приведены два варианта данных о средних концентрациях и стандартных отклонениях аналитических результатов определения ионов SO_4^{2-} , Cl^- и Na^+ . Первый набор этих параметров взят из работы [192], авторы которой обработали большой массив данных режимных гидрохимических съемок, выполненных организациями Госкомгидромета СССР в 1967—1980 гг. Более современные значения C_0 и S для указанных ионов в воде озера были получены в результате съемки, проведенной в июле 1988 г. совместной советско-американской экспедицией [95]. Данные этой работы, по-видимому, более точно отражают параметры природного статистического распределения концентраций главных ионов в целом для всей водной массы озера, поскольку они получены одной группой аналитиков с применением более совершенной аналитической процедуры. Однако для расчета $\text{ПДК}_{\text{усл}}$ мы воспользуемся обоими наборами данных, чтобы проиллюстрировать ключевую роль этого этапа в общей схеме нормирования качества загрязняющих стоков.

Значения X_{95} для распределений концентраций Sc, Cr и Fe в Юж. Байкале взяты из табл. 3.6. Оценки X_{95} для Ba и Se, для которых не было значений этого квантиля, установлены путем сравнения с близкими по форме статистическими распределениями для других элементов (см. табл. 3.6). Для Hg взята принятая нами условно средняя концентрация в озере (см. табл. 3.7), а S и X_{95} оценивались из условия типичного для группы микроэлементов с минимальными средними концентрациями “широкого” распределения, при котором $C_0/S \sim 1$ (см. рис. 3.4).

Кратность разбавления в контрольном створе. Согласно результатам трансферных экспериментов, наихудшие условия для разбавления имеют место в зимний период (см. рис. 8.5). При этих условиях средняя по толщине слоя примеси кратность разбавления сточных вод на оси факела примеси на расстоянии 500 м от средней точки выпуска равна примерно 200. Под кратностью разбавления здесь понимается величина

$$D = \frac{C_{CB} - C_0}{C(r) - C_0} \quad (8.9)$$

или, при $C_{CB} \gg C_0$

$$D = \frac{C_{CB}}{C(r) - C_0}, \quad (8.9a)$$

где C_{CB} — концентрация примеси в СВ; $C(r)$ — средняя концентрация в точке измерения в водоеме; C_0 — базовый уровень в воде Юж. Байкала (см. табл. 8.7).

Следует заметить, что при обработке данных натурного моделирования принималась линейная модель зависимости установившейся концентрации примеси в точке измерения (точнее, превышения над фоном) от интенсивности сброса (потока) примеси при некоторых стационарных гидрологических условиях:

$$C(r) - C_0 = F(r, p) = p f(r), \quad (8.10)$$

где $f(r)$ зависит только от конкретных гидродинамических условий смешения в водоеме. Как следствие допущения (8.10), при изменении расхода q (при постоянном p) следует пересчитать экспериментальные значения D для новых значений q' по соотношению, вытекающему из выражений (8.9a) и (8.10):

$$D' = (q/q')D \quad (\text{при } p = \text{const}). \quad (8.11)$$

Нормы качества сточных вод. Вычитая C_0 из обеих частей неравенства (8.8), получаем

$$\bar{C}_{kc} - \bar{C}_0 \leq \text{ПДК}_{\text{усл.}} - \bar{C}_0. \quad (8.12)$$

С учетом выражения (8.9a) условие (8.12) переводится в условие для качества СВ:

$$C_{CB} \leq (\text{ПДК}_{\text{усл.}} - C_0) D_{kc} = C_n, \quad (8.13)$$

где C_n — норма, т. е. предельное содержание нормируемого вещества в СВ при соответствующем расходе q ($\text{м}^3/\text{с}$), для которого была измерена кратность разбавления в контрольном створе D_{kc} .

Поскольку, как это указывалось выше, концентрация примеси в точке водоема определяется интенсивностью сброса примеси (p), а не ее концентрацией в СВ, более общим условием нормирования будет ограничение потока (сброса) примеси, которое получается из выражения (8.13) умножением обеих частей неравенства на расход q :

$$P \leq (\text{ПДК}_{\text{усл.}} - C_0) D_{kc} q = \text{ПДС}, \quad (8.14)$$

где ПДС — предельно допустимый сброс примеси в водоем.

8.4.3. Расчет норм качества сточных вод БЦБК по неорганическим компонентам

В качестве примера практического применения эколого-гидрохимического подхода в табл. 8.8 представлены значения нормируемых показателей сброса СВ — средних предельных концентраций C_n и предельно допустимого сброса ПДС, которые рассчитывались по формулам (8.13) и (8.14). Нормы для сульфатов, хлоридов и Na были рассчитаны в двух вариантах, соответствующих разным определениям базовых уровней C_0 и квантилей X_{95} (см. табл. 8.7). В последней колонке табл. 8.8 указаны фактические концентрации определяемых веществ в СВ комбината в начале 1980-х годов (см. табл. 8.5).

Сравнение расчетных эколого-гидрохимических норм (C_n) с фактическим содержанием ионов и микроэлементов в СВ ($C_{\text{БЦБК}}$) показывает, что нарушение ПДК_{усл.} в полосе вдоль контрольного контура 500 м будет иметь место для ионов SO_4^{2-} и Cl^- , независимо от варианта применяемой аналитической методики (принятой на сети Росгидромета [192] или более точной [95]); для Na нарушение ПДК_{усл.} будет происходить в случае применения более точной методики, с помощью которой получены современные данные о содержании Na в воде озера [95]. Этот вывод указывает на принципиальную важность точности аналитических методик, используемых для контроля и мониторинга гидрохимических показателей качества приемных вод.

Следует иметь в виду, что приведенные в табл. 8.8 нормы получены для самых неблагоприятных условий разбавления в зимний период. В безледный период разбавление в створе 500 м, как показали трассерные эксперименты, намного выше и вполне обеспечивает соблюдение норм по главным ионам для обоих вариантов оценки C_n .

Таблица 8.8

К расчету эколого-гидрохимических норм содержания некоторых ионов и микроэлементов в сточных водах БЦБК при установлении контрольного створа 500 м от места выпуска СВ

Элемент	C_n	ПДС _{усл.}	Фактическое содержание в СВ БЦБК, 1983 г. ($C_{\text{БЦБК}}$)
	ГЛАВНЫЕ ИОНЫ		
	мг/л	т/сут	мг/л
SO_4^{2-}	<u>220</u>	<u>57</u>	300
	40	10	
Cl^-	<u>60</u>	<u>16</u>	100
	8	2,1	
Na ⁺	<u>320</u>	<u>83</u>	85
	40	10	
МИКРОЭЛЕМЕНТЫ			
	мкг/л	кг/сут	мкг/л
Sc	1,4	0,4	0,08
Cr	240	62	13
Fe	$11 \cdot 10^3$	2900	220
Ba	720	190	67
Ce	40	10	3,3
Hg	1	0,3	0,6

Примечание. Над чертой — значения C_n , рассчитанные по данным [192], и соответствующие им ПДС; под чертой — C_n и ПДС, рассчитанные по данным [95] (см. табл. 8.7).

На это указывают результаты контроля содержания сульфат-иона в контрольном створе БЦБК в 1991—1992 гг. Согласно этим данным, значения X_{50} и X_{75} для концентраций SO_4^{2-} в створе 100 м от места выпуска СВ в 1991 г. были ниже соответствующих фоновых значений, а в 1992 г. (три летние съемки) X_{50} немного превысил фон (соответственно, 6,2 мг/л против 6,0 мг/л), зато увеличение X_{95} в контрольном створе было значительным: 12,0 мг/л против 7,2 мг/л в фоновых точках [194, с. 234].

Оценки предельных норм содержания шести наиболее значимых металлов намного превышают их фактическое содержание в СВ. Это означает, что в полосе створа 500 м (а на самом деле, уже в зоне турбулентного смешивания СВ, т. е. в радиусе до 200 м от оголовков рассеивающего выпуска) никаких значимых отличий концентраций этих элементов от средних уровней в воде озера обнаружить практически невозможно. Этот вывод распространяется и на остальные элементы, перечисленные в табл. 8.5.

8.4.4. Контроль зоны влияния очищенных сточных вод БЦБК в озере Байкал

При относительно слабом влиянии СВ на концентрации главных ионов и микроэлементов в зоне сброса СВ средняя концентрация изучаемой компоненты в точке наблюдения в гораздо меньшей степени чувствительна к воздействию СВ, чем квантили “хвоста” распределения, например, X_{95} . На это свойство статистического распределения концентрации примеси в природных водах впервые было указано в работе [100], в которой на основе сравнения квантилей X_{95} был предложен метод оценки степени загрязнения прибрежных морских вод в условиях больших вариаций концентрации примеси. Такой же методический прием был использован при мониторинге загрязнения р. Рур (приток Рейна) тяжелыми металлами. Показателем состояния служило отношение квантилей X_{99}/X_1 в распределении накопленных частот концентрации ЗВ (см. рис. 3.2). Каждый металл имел характерное значение этого показателя, который рассматривался как более чувствительный индикатор загрязнения, чем параметр \bar{C} [12].

По отношению к зоне влияния СВ Байкальского ЦБК нами был предложен сходный методологический подход к определению критериев влияния и к оценке размеров зоны [196]. На практике этот способ применили авторы работы [195] для оценки влияния промстоков БЦБК на распределение органических кислот в Юж. Байкале. В разделе 3.3 подробно изложен общий методологический подход к оценке гидрохимического состояния отдельных районов или частей водной массы озера на основе сравнения набора (вектора) параметров статистического распределения концентраций химических веществ в воде в этом районе с соответствующими фоновыми значениями параметров. Этот подход в полной мере соответствует задачам контроля и мониторинга гидрохимического состояния зоны влияния БЦБК.

Из вышеизложенного следует, что методологической основой оценки гидрохимического состояния в зоне сброса СВ БЦБК должно быть сравнение статистических рядов наблюдений в зоне и в фоновых районах озера. Вполне очевидно, что в зоне сброса СВ мы будем иметь дело со “слабым” влиянием на гидрохимический фон рассматриваемых минеральных компонент при разбавлении хотя бы в 100 раз — для этого достаточно сопоставить соответствующие данные в табл. 8.7 и 8.8.

При практическом осуществлении статистического подхода к гидрохимическому контролю в зоне сброса СВ необходимо решить следующие приоритетные задачи [196]:

- нормативное установление границ (размеров) контролируемой зоны;
- выбор критериев для оценки “влияния” по различным компонентам;
- определение оптимального числа точек (станций) и горизонтов отбора проб на площади контролируемой зоны;
- определение оптимальной частоты наблюдений на каждой станции (горизонте);
- выбор (разработка) алгоритмов статистической обработки, представления и интерпретации данных мониторинга.

Здесь возможны два варианта реализации статистического подхода:

— проведение редких одноразовых съемок (скрининга) на достаточно большом числе точек (станций), достаточно плотно покрывающих контролируемую зону; расчет единого для всей зоны вектора гидрохимического состояния на момент съемки (см. раздел 3.3.3);

— проведение регулярных (достаточно частых в годовом цикле) наблюдений на небольшом числе точек (например, по контуру контролируемой зоны); расчет векторов состояния по всем данным за весь период наблюдения отдельно для каждой точки (станции).

В обоих случаях вопрос о значимости различий контролируемых параметров вектора состояния (\bar{C} , X_{50} , X_{95} , S , IQR и т. п.), определенных в зоне влияния и в фоновых районах озера, может в принципе решаться с помощью обычных критериев Стьюдента и Фишера, если статистическое распределение значений концентрации близко к нормальному. К сожалению, соответствующих критериев значимости различий для параметров одномодальных сильно асимметричных распределений (типа логнормального) пока не существует, и на практике приходится ограничиваться качественной оценкой. Понятно, что последнее замечание относится, главным образом, к микроэлементам (см. раздел 3.2).

В любом случае выбор критериев “влияния”, т. е. допустимого превышения значения того или иного параметра над соответствующим фоновым значением, а также выбор контрольного створа (или, что то же, размера контролируемой зоны) будут отражать ту степень риска либо величины экологического ущерба, которую общество в лице регулирующих органов готово платить за использование природных ресурсов.

Глава 9

РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ БАЙКАЛА

Радиоактивность различных геохимических сред в геосистеме оз. Байкал, как и в любом другом фоновом регионе биосферы, представлена радионуклидами естественного происхождения (ряды радиоактивного распада ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{40}K) и техногенными радионуклидами, главным образом, долгоживущими продуктами испытаний ядерного оружия и продуктами крупных ядерных катастроф (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^3H). В этой главе мы приводим краткую сводку результатов исследований, выполненных нами и другими авторами, которые в самых общих чертах характеризуют содержание естественных и техногенных радионуклидов в природных средах геосистемы Байкала. В частности, приводятся данные о влиянии выпадений продуктов аварии на Чернобыльской АЭС (26 апреля 1986 г.) на радиоактивный фон в регионе.

9.1. Естественные радионуклиды

9.1.1. Вода озера

Радиоактивность байкальской воды обусловлена содержанием в ней продуктов распада (цепочек) ^{238}U , ^{232}Th , а также ^{40}K , входящего в состав естественной смеси изотопов калия в количестве 0,012 % (по весу). Радиоактивностью цепочки распада ^{235}U при оценках общей радиоактивности объектов биосферы обычно пренебрегают ввиду низкого содержания ^{235}U в естественной смеси изотопов урана (~0,7 %).

Содержание U и Th в водах Байкала, по нашим данным, составляет, соответственно, 0,4 и 0,022 мкг/л (см. табл. 3.7); средняя концентрация K, согласно последним измерениям — 0,94 мг/л [95]. Значения средних концентраций этих элементов использовались для расчета естественной радиоактивности вод Байкала, выраженной в Бк/м³ (табл. 9.1). В этой таблице приведена также оценка плотности гамма-квантов в воде (квант/(см³·с)), характеризующая интенсивность гамма-поля при прямом измерении удельной активности радионуклидов с помощью специальной радиометрической аппаратуры. Значения удельной активности ^{238}U , ^{232}Th и ^{40}K на единицу массы соответствующего элемента (Бк/г) и выход гамма-квантов на один распад каждого из этих радионуклидов (для ^{238}U , ^{232}Th — для всей цепочки распада в условиях радиоактивного равновесия) были взяты из работы [199].

Естественная радиоактивность воды оз. Байкал

Элемент	Содержание элемента в воде, мкг/л	Концентрация радионуклида, мкг/л	Уд. активность радионуклидов, Бк/г	Выход гамма-квантов, квант/расп.	Уд. активность воды, Бк/м ³	Плотность гамма-квантов, квант/(см ³ ·с)
Уран (²³⁸ U)	0,4	0,4	1,24·10 ⁴	2,66	5	13·10 ⁻⁶
Торий (²³² Th)	0,022	0,022	3,7·10 ³	3,12	0,08	0,25·10 ⁻⁶
Калий (⁴⁰ K)	940	0,11	2,4·10 ⁵	0,11	26	2,9·10 ⁻⁶
ВСЕГО					31	16·10 ⁻⁶

Прямые измерения гамма-поля в водах Байкала проведены в августе 1975 г. на всей акватории озера с помощью радиометра “Кедрач” (см. раздел 8.3.1), а в 1981 г. — с применением более чувствительного погружного гамма-спектрометрического детектора [198]. Согласно результатам этих измерений, удельная активность байкальской воды была ниже 100 Бк/м³, а плотность поля гамма-квантов — менее 100×10⁻⁶ квант/(см³·с); обе величины вполне согласуются с оценками, приведенными в табл. 9.1.

Необходимо отметить, что в действительности суммарная удельная активность продуктов распада ²³⁸U — а это, главным образом, суть продукты распада радона (²²²Rn) — будет зависеть от глубины водного слоя из-за сдвига равновесия между газообразным радоном и его предшественником радием (²²⁶Ra). Сдвиг равновесия происходит, с одной стороны, вследствие эсхалации радона из воды в атмосферу и, с другой стороны, в результате поступления радона из донных отложений в водную массу озера. По этим причинам общая радиоактивность воды озера может испытывать колебания в пределах ±20 % от указанного в табл. 9.1 базового уровня (около 30 Бк/м³). Устойчивость последнего, тем не менее, обеспечивается весьма незначительными вариациями концентрации К — в пределах ±4 % от базового уровня 0,94 мг/л [95], поскольку радиоактивность байкальских вод примерно на 80 % обусловлена радиоактивным распадом ⁴⁰K. Торий практически никак не влияет на общую радиоактивность байкальской воды.

Весьма примечательной особенностью приведенных в табл. 9.1 данных является значение отношения Th/U = 0,055 в воде озера, которое лежит в интервале между нижним значением для морских вод — 3,3·10⁻⁵ и верхним — для речных вод — 0,25 (см. табл. 3.7). Величина отношения Th/U в воде озера на два порядка ниже значения для земной коры — в пределах 4—5 [96].

Этот феномен объясняется разной миграционной способностью Th и U в природных водах. По А. И. Перельману [200], количественно миграционная способность выражается коэффициентом миграции:

$$K_m = \frac{C_b \cdot 100 \%}{C_k \cdot m}, \quad (9.1)$$

где C_b — концентрация элемента в воде, г/л; C_k — кларк элемента в горных породах и почвах, %; m — минерализация воды, г/л. Байкальская вода относится к типу гидрокарбонатно-кальциевых вод, характеризующихся окислительной обстановкой. В этих условиях, по А. И. Перельману, уран принадлежит к группе элементов с сильной

миграцией ($K_m = n \div 10n$), а торий — к элементам со слабой и очень слабой миграцией ($K_m = 0,01n \div 0,1n$) [200].

Указанное выше различие на два порядка в значениях Th/U в воде озера и в горных породах вполне соответствуют миграционным характеристикам Th и U по классификации А. И. Перельмана.

9.1.2. Горные породы и донные отложения

Авторы работы [115] попытались систематизировать накопленные к началу 1990-х годов знания о содержании естественных радионуклидов в горных породах обрамления и в донных отложениях Байкала. Содержание урана в горных породах колеблется в широких пределах — от 0,14—0,71 г/т в кальцитовых мраморах до 2,3—4,2 г/т в сланцах. В столь же широком диапазоне изменяется содержание тория: от весьма низкого 0,06—1 г/т в бруситовых мраморах до максимального 7,7—25 г/т в нефелиновых сиенитах. При этом в семи из девяти изученных пород содержание Th в среднем превышает содержание U, а в 50 % образцов отношение Th/U превышало кларковое (4—5), достигая значений 6—7. К сожалению, в работе [115] не приведены данные о содержании естественных радионуклидов в почвах и почвообразующих породах бассейна Селенги и других крупных притоков, водный сток которых формирует элементный состав байкальских вод. Концентрации U, Th и K в твердой и жидкой фазах поверхностного водного стока определяются денудацией этих элементов из почвообразующих пород и почв на всей водосборной площади озера, и в этих процессах обрамляющие озеро коренные гранитоиды и комплексы изверженных пород сами по себе не играют сколько-нибудь значительной роли.

Можно приблизительно оценить уровень естественной радиоактивности почвенного покрова в регионе, если для расчета принять кларки K, Th и U в осадочных породах, т. е. в глинах и сланцах (по А. П. Виноградову [204]), а именно: K — 2,3 %; Th — 11 г/т; U — 3,2 г/т. При этих значениях кларков средняя удельная активность почвенного слоя в регионе, рассчитанная с использованием приведенных в табл. 9.1 коэффициентов, будет равна 740 Бк/кг (^{40}K — 660 Бк/кг; ^{232}Th — 40 Бк/кг, ^{238}U — 40 Бк/кг) при условии радиоактивного равновесия цепочек распада ^{232}Th и ^{238}U . Радиоактивное равновесие не может быть обеспечено из-за эсхалации радона и его диффузии вверх из коренных пород, поэтому реальная активность верхнего слоя почвы изменяется в довольно широких пределах — 500—1000 Бк/кг при указанных кларковых содержаниях K, Th и U.

Данные о содержании Th и U в различных гранулометрических типах донных отложений во всех котловинах озера приведены в работах [115, 129]. Согласно нашим данным (см. табл. 6.1), в верхнем 20-сантиметровом слое диатомовых илов отношение Th/U колеблется в пределах 1—2, а в пелитовом иле оно близко к единице в пробах из всех трех частей озера. При этом среднее содержание Th и U в пелитовых илах по результатам наших анализов (НА-метод) лежит в пределах 10—13 г/т, т. е. практически совпадает с величиной 12 г/т, определенной комплексом независимых методов в стандартном образце глубоководного байкальского ила БИЛ-1 (глубина 1600 м, пелит с примесью диатомового ила [39, 131], см. табл. 6.1).

Для оценки суммарной естественной радиоактивности байкальских донных отложений нами принимались следующие средние значения концентраций K, Th и U в верхнем 10—20-сантиметровом слое осадков (г/т сухой массы): K — $1,65 \cdot 10^4$ [136]; Th — 12; U — 12. Простой расчет с использованием приведенных в табл. 9.1 коэф-

фициентов дает средние значения активности соответствующих радионуклидов в байкальском иле: ^{40}K — 476 Бк/кг; ^{238}U (вся цепочка распада в равновесии) — 150 Бк/кг; ^{232}Th (вся цепочка распада в равновесии) — 44 Бк/кг; суммарная удельная активность — около 670 Бк/кг. Вариации суммарной естественной радиоактивности донных отложений определяются, главным образом, вариациями в содержании U и K в различных гранулометрических типах донных осадков. Так, по данным, приведенным в работе [115], содержание U в крупных фракциях осадков (песок и крупнозернистые илы) изменяется в пределах 2,5—12,5 г/т; вариации в содержании U в диатомовых илах, по нашим данным 7,3—11 г/т (см. табл. 6.1). В то же время среднее содержание K в разных типах донных осадков изменяется незначительно — от (1,2±0,07) % в диатомовых илах до (1,8±0,4) % в песках [136].

С учетом этих вариаций суммарная естественная радиоактивность байкальских донных осадков лежит в пределах 400—800 Бк/кг.

9.2. Техногенные радионуклиды

С начала атомной эры, которая ведет отсчет от первого испытания атомного оружия в атмосфере в июле 1945 г. (США), территория Евразийского континента была подвержена выпадениям радиоактивных продуктов испытаний, которые к началу 1990-х годов образовали устойчивое загрязнение поверхности земли долгоживущими радионуклидами ^{137}Cs (период полураспада 30 лет), ^{90}Sr (28,5 лет) и плутонием. При смыве этих радионуклидов в поверхностные воды в течение десятков лет формируется радиоактивное загрязнение водных экосистем. В радиоактивном загрязнении поверхностных вод заметную роль играет также тритий (^3H), образующийся в больших количествах при ядерных взрывах. Дополнительный вклад в общий поток глобальных радиоактивных выпадений в регионе Байкала внесла Чернобыльская катастрофа (26 апреля 1986 г.), при которой в атмосферу было выброшено большое количество ^{137}Cs , ^{90}Sr , плутония и трития.

Следует отметить, что влияние местных (региональных) источников техногенных радионуклидов (если таковые имеются) на общий радиационный фон, по видимому, незначительно. К такому выводу приводит отсутствие достоверной информации о сколько-нибудь масштабных радиационных аномалиях в регионе на общем фоне глобального радиоактивного загрязнения. В этом разделе мы ограничиваемся главным образом обзором данных о загрязнении природных сред в регионе Байкала ^{137}Cs , ^{90}Sr и плутонием, поскольку вкладом остальных радиоактивных продуктов ядерных испытаний и Чернобыльской катастрофы в общую техногенную радиоактивность биосферы можно пренебречь.

9.2.1. Водосборный бассейн

Общее представление о плотности загрязнения поверхности земли ^{137}Cs и ^{90}Sr в регионе Байкала можно получить из обзоров [201, 202]. Согласно этим данным, плотность загрязнения ^{137}Cs , определенная как с помощью прямых полевых измерений [201], так и путем интегрирования данных о радиоактивных выпадениях за длительный период [202], составляет в регионе Байкала в среднем около 80—90 МКи/км² или около 3000 Бк/м² (по состоянию на начало 1990-х годов). Следует заметить, что этот средний уровень может варьировать в довольно широких пределах (50—

120 мКи/км² или 1800—4400 Бк/м²) в зависимости, главным образом, от уровня атмосферных осадков, высоты и широты местности [201]. Для водосборного бассейна Байкала это весьма существенное замечание, если принять во внимание большое разнообразие ландшафтно-климатических условий в границах бассейна — от полупустыни на юге (Монголия) с низким уровнем выпадений (50—60 мКи/км²) до горной тайги на склонах Хамар-Дабана с высоким уровнем осадков (свыше 600 мм/год), где уровень радиоактивных выпадений в 2—3 раза выше, чем на равнине. Такие неравномерности ландшафтно-климатических условий имеют следствием большую неоднородность фона глобальных выпадений. Прямые измерения запаса ¹³⁷Cs в регионе Байкала проведены в 1987 г. путем отбора проб верхнего слоя почвы при проведении экспедиционного обследования радиоактивного загрязнения природных сред продуктами аварии на Чернобыльской АЭС; работы выполнялись сотрудниками Лаборатории мониторинга природной среды и климата Госкомгидромета и АН СССР [113]. В результате установлено, что запас ¹³⁷Cs в верхнем (0—3 см) слое почвы в бассейне Селенги изменялся в пределах 12—79 мКи/км² (400—3000 Бк/м²), а на побережье Сев. Байкала — от 50 до 120 мКи/км² (1800—4400 Бк/м²). По физико-химическим свойствам почв в районах отбора, в 0—3-сантиметровом слое содержалось более 90 % всего запаса глобального ¹³⁷Cs [113].

В других почвенных условиях ¹³⁷Cs может проникать и в более глубокие слои, однако практически во всех типах почв в верхних 10 см необработанной почвы фиксируется более 90 % запаса глобального ¹³⁷Cs. Таким образом, при плотности необработанной (целинной) почвы 1,3—1,5 г/см³ средняя удельная активность ¹³⁷Cs в верхнем 10-сантиметровом слое находится в пределах 13—30 Бк/кг; при этом в дерновом слое глубиной 3—5 см, где фиксируется до 90 % всего запаса ¹³⁷Cs в луговых почвах, удельная активность может быть в несколько раз выше — до 100—150 Бк/кг.

В почве был обнаружен также ¹³⁴Cs, который в 1987 г. служил меткой глобальных чернобыльских выпадений [113]. Отношение активностей радионуклидов ¹³⁷Cs/¹³⁴Cs в радиоактивных продуктах аварии на Чернобыльской АЭС, выброшенных в окружающую среду, было равно 1,8 на момент аварии [207] или 3 в августе 1987 г. По нашим грубым оценкам средняя плотность выпадений чернобыльского ¹³⁴Cs в водосборном бассейне Байкала равна 1,0±0,5 мКи/км² (около 40±20 Бк/м²) по состоянию на август 1987 г. [113]. При этом вклад чернобыльских выпадений в общий запас глобального ¹³⁷Cs в регионе оценивается нами величиной 3±1,5 мКи/км², т. е. не превышает 10 % от запаса “дочернобыльского” ¹³⁷Cs в почвах.

Одной из важных характеристик дальнего атмосферного переноса является доля радиоактивных продуктов аварии, выпавших на водосборный бассейн Байкала. Эта доля может быть оценена как отношение суммарного количества ¹³⁴Cs на водосборном бассейне ($1 \text{ мКи/км}^2 \times 5,5 \cdot 10^5 \text{ км}^2 = 0,55 \text{ кКи}$) к полному количеству ¹³⁴Cs, выброшенного в атмосферу при аварии, которое составило около 800 кКи в августе 1987 г., исходя из величины полного выброса ¹³⁷Cs при Чернобыльской катастрофе 2300—2400 кКи [210] и отношения ¹³⁷Cs/¹³⁴Cs = 3 в августе 1987 г. Искомая доля составляет около 0,07 %. Она является весьма полезным параметром для теоретических прогнозистических моделей глобального переноса примеси, по которым можно оценить загрязнение Байкала от эмиссий удаленных источников.

Запас ⁹⁰Sr в почвах на территории СССР авторами работы [201] оценивался, исходя из соотношения запасов ¹³⁷Cs/⁹⁰Sr = 1,85±0,2 (по состоянию на 1974 г.), полученного на основе обработки большого количества данных полевых измерений. Ввиду небольшой разницы в периодах полураспада обоих радионуклидов это отношение

должно приблизительно сохраняться в течение десятков лет. Действительно, более поздняя оценка этого отношения, сделанная в работе [203] по данным независимых измерений, — $17 \pm 0,2$ (на 1980—1982 гг.) — достаточно хорошо совпадает с прежними значениями. С учетом этого последнего соотношения средний запас ^{90}Sr в почвах региона Байкала в начале 1990-х годов оценивается нами приблизительно в 50 мКи/км^2 (около 1800 Бк/м^2) при тех же вариациях в зависимости от ландшафтно-климатических условий, что и для ^{137}Cs , т. е. в пределах $30\text{—}70 \text{ мКи/км}^2$ ($1100\text{—}2600 \text{ Бк/м}^2$). В отличие от ^{137}Cs ^{90}Sr обладает большей подвижностью в почвах, благодаря чему основная (порядка 90 %) доля его запаса в почве содержится в более толстом верхнем слое — от 10 до 30 см в зависимости от почвенных условий. Можно грубо оценить среднюю удельную активность ^{90}Sr в верхнем 20-сантиметровом слое целинных почв в пределах $4\text{—}10 \text{ Бк/кг}$.

Таким образом, суммарная радиоактивность ^{137}Cs и ^{90}Sr , за счет фона глобальных выпадений, в почвах региона Байкала должна лежать в пределах $20\text{—}40 \text{ Бк/кг}$, что в $10\text{—}20$ раз ниже суммарной радиоактивности от естественных радионуклидов.

Интегральная плотность выпадений плутония (сумма радионуклидов ^{239}Pu и ^{240}Pu , периоды полураспада 24 380 и 6 537 лет соответственно) в северном полушарии в полосе широт $40\text{—}60^\circ$ с. ш. в 1982 г. составляла 1,8 % от средней плотности выпадений ^{90}Sr , по данным Научного комитета ООН по действию атомной радиации (НКДАР) [205]. С учетом радиоактивного распада ^{90}Sr это соотношение дает значение запаса плутония на начало 1990-х годов в регионе Байкала в пределах $25\text{—}65 \text{ Бк/м}^2$. Известно, что миграционная способность плутония в почвах низка и практически весь его запас фиксируется в верхних 10 см целинных почв. При этом условии средняя удельная активность плутония в почвах на водосборном бассейне Байкала составит $0,2\text{—}0,5 \text{ Бк/кг}$, однако с учетом экспоненциального профиля, в верхних $2\text{—}3$ см почвы удельная активность плутония может быть в несколько раз выше — до $2\text{—}3 \text{ Бк/кг}$.

9.2.2. Донные отложения

Гамма-спектрометрические измерения содержания ^{137}Cs в двух сборных пробах байкальских донных отложений были выполнены в Лаборатории мониторинга природной среды и климата (ЛАМ) Госкомгидромета и АН СССР в 1989 г. Пробы песчаных и илистых донных отложений были отобраны в конце июля 1986 г. на небольших глубинах (от 5 до 200 м) вблизи южного побережья Байкала (пробы для анализа предоставлены В. Д. Пампурой, ИГХ СО РАН). Удельная активность ^{137}Cs в пробах была $4\text{—}11 \text{ Бк/кг}$.

Результаты измерений удельной активности ^{137}Cs в двух пробах донных отложений, также отобранных на шельфе у южного берега Байкала в 1987 г., были опубликованы в работе [115]. Согласно этим данным, в верхнем ($0\text{—}1$ см) слое осадка удельная активность ^{137}Cs была $33\text{—}48 \text{ Бк/кг}$, что соответствовало величине запаса в донных отложениях 1700 Бк/м^2 .

Более полные и достоверные сведения о распределении ^{137}Cs в верхнем 10-сантиметровом слое натурального осадка получены американскими исследователями при измерении послойных проб глубоководных донных отложений, отобранных на 10 станциях во всех трех частях озера во время совместной советско-американской экспедиции в 1988 г. [114]. При том, что форма вертикального распределения ^{137}Cs в верхнем слое осадка близка к экспоненциальной, практически весь запас ^{137}Cs нахо-

дится в верхних 2—4 см натурального осадка (на глубинах свыше 600 м), причем удельная активность ^{137}Cs в верхнем 1-сантиметровом слое составляет 100—200 Бк/кг, а запас в глубоководных осадках — 400—2600 Бк/м². При этом на двух глубоководных станциях из восьми содержание ^{137}Cs в донных отложениях оказалось ниже 100 Бк/м². В то же время в двух пробах осадка, отобранных на Селенгинском мелководье (глубина 100—280 м), наблюдались максимальные значения запаса — 5700—7000 Бк/м², при удельной активности ^{137}Cs в верхнем 1-сантиметровом слое осадка — 500—600 Бк/кг.

Относительно содержания ^{90}Sr в донных осадках Байкала опубликованных данных к середине 1995 г. не было.

В 1991 г. сотрудниками Института геохимии им. В. И. Вернадского РАН определено содержание ^{239}Pu и ^{238}Pu в двух пробах глубоководных пелитовых илов, отобранных в Южной и Северной котловинах озера [115, 209]. Удельная активность ^{239}Pu в пробе из Юж. Байкала (глубина 1470 м) сосредоточена в верхнем 2-сантиметровом слое осадка — 5 Бк/кг, в нижележащем 1-сантиметровом слое удельная активность уменьшается более чем в 10 раз — 0,4 Бк/кг. Активность ^{238}Pu в верхних 2-сантиметровом слое ила на этой станции незначительна — 0,06 Бк/кг. В пробе из Северной котловины озера удельная активность ^{239}Pu в верхнем 2-сантиметровом слое осадка более чем в 10 раз ниже, чем в Южной котловине — 0,4 Бк/кг. При этом нижний предел возраста натурального осадка в 2-сантиметровом слое оценивается приблизительно в 30 лет [115]. Таким образом, интегральная плотность (запас) ^{239}Pu в верхнем слое глубоководных илов Байкала при средней плотности сухого вещества в натуральном осадке 0,3 г/см³ [114] составляет от 2,4 Бк/м² (проба из Сев. Байкала) до 30 Бк/м² (проба из Юж. Байкала).

Анализ этих материалов дает нам основание для нескольких важных выводов относительно формирования техногенного радиоактивного загрязнения байкальских донных отложений.

Во-первых, пределы изменения запаса ^{137}Cs в глубоководных илах (400—2600 Бк/м²), по которому имеется ограниченный набор данных, близки к диапазону плотности выпадений этих радионуклидов на водосборном бассейне (1800—4400 Бк/м²). Это дает основание для предположения о том, что основной источник формирования техногенного радиоактивного загрязнения глубоководных донных осадков — атмосферные выпадения на водную поверхность озера, которые накапливались в верхнем 2—4-сантиметровом слое глубоководных илов за последние 30—40 лет с начала интенсивных серий испытаний атомного оружия в США и СССР в конце 50-х годов.

Во-вторых, большой разброс и неоднородность плотности загрязнения ^{137}Cs донных осадков (от менее 100 до 2600 Бк/м² [114]), свидетельствуют прежде всего о сложных процессах седиментации труднорастворимых частиц из водной массы озера, которые приводят к появлению больших неоднородностей в темпах накопления ТРЧ в донных отложениях. Эти неоднородности связаны прежде всего с системой течений во всей водной толще озера, с глубиной, наклоном дна (“перетекание” донных осадков вниз по склону), вторичным подъемом (взмучиванием) верхнего слоя ила под действием придонных течений и т. п.

В-третьих, роль твердого стока рек в формировании антропогенного загрязнения донных осадков ограничивается, по-видимому, придельтовыми мелководными участками дна озера (“конусами выноса”), поскольку здесь происходит “разгрузка” частиц твердого стока, смываемых со всей площади водосборного бассейна. Этот

процесс может быть одной из причин больших значений запаса ^{137}Cs в донных осадках Селенгинского мелководья — 6000—7000 Бк/м² [114], что более чем в 2 раза выше глобальной плотности выпадений ^{137}Cs в регионе. Другой причиной высоких значений запаса ^{137}Cs в конусе выноса Селенги может быть сорбция и осаждение растворенного ^{137}Cs в донные осадки из озерной воды на взвешенных частицах, вносимых с водами Селенги. При этом твердый сток Селенги (и других притоков озера) играет роль своеобразного сорбционного фильтра, выводящего растворенные загрязняющие вещества из водной массы озера в донные отложения.

9.2.3. Вода

Первые измерения содержания ^{137}Cs в водах Байкала и Селенги, а также в обитающих в озере рыбах выполнены в 1987—1988 гг. при проведении радиоэкологических исследований в связи с Чернобыльской катастрофой. Основной целью работ было выяснение влияния атмосферного переноса чернобыльских радионуклидов на фон техногенной радиоактивности в регионе, а также определение миграционных свойств “свежих” радиоактивных выпадений [113, 206].

Отбор проб воды проводился в октябре 1988 г. в Южном Байкале в 10 км от берега в створе г. Байкальска; в тот же период отобраны несколько проб воды р. Селенги в створе с. Кабанск (30 км выше дельты). Несколько половозрелых особей омуля и хариуса возрастом 5—6 лет были выловлены в районе о-ва Большой Ушканий в сентябре 1987 г. Пробы воды объемом от 500 до 2000 л пропускались через бумажные фильтры и ферроцианидный сорбент; для определения содержания радионуклидов цезия фильтры и сорбент анализировались на низкофоновом полупроводниковом гамма-спектрометре фирмы ORTEC.

Приведены результаты определения концентраций ^{137}Cs и ^{134}Cs в растворенных формах в водах Байкала и Селенги и в мышечной ткани омуля и хариуса (табл. 9.2).

Анализ данных табл. 9.2 проводился с учетом отношения радионуклидов цезия ($^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs} = 3,8$) в чернобыльских выпадениях в октябре 1988 г. Используя это отношение, мы могли оценить долю глобального (“дочернобыльского”) ^{137}Cs в общем его содержании в воде и рыбах (см. табл. 9.2).

Данные табл. 9.2 свидетельствуют о том, что в результате чернобыльских выпадений содержание ^{137}Cs в поверхностном слое водной массы озера в конце 1980-х годов увеличилось более чем в 3 раза, поступление с водами р. Селенги — в 8 раз по сравнению с “дочернобыльским” периодом. Интересно отметить, что уровень “дочернобыльского” ^{137}Cs в поверхностных водах Байкала (0,6—1,6 Бк/м³) в этот период был в несколько раз выше, чем в среднем в поверхностных водах азиатской части СССР по состоянию на конец 1970-х годов, а именно 0,2—0,3 Бк/м³ [212], но в несколько раз ниже уровня в поверхностных водах открытого океана в тот же период — 3—7 Бк/м³ [205].

Данных о содержании ^{90}Sr в водах Байкала не имеется. Можно лишь указать на обзор [212], в котором приведен диапазон средних концентраций ^{90}Sr в поверхностных водах СССР в период 1976—1982 гг. — 17—24 Бк/м³. Средняя концентрация ^{90}Sr в поверхностных водах открытого океана в этот период оценивалась в 7 Бк/м³ [205], но в Балтийском море в 1985 г. средняя концентрация ^{90}Sr была 24 Бк/м³ [213].

Распределение трития в водной массе Байкала определялось в 1970-е годы при проведении исследований водообменных процессов в озере [23]. Согласно данным этой работы, в 1973 г. средняя концентрация ^3H в Байкале была около 5 Бк/л. В этот же период, согласно докладу НКДАР [215], в поверхностных континентальных водах

Среднее содержание ^{137}Cs и ^{134}Cs в воде оз. Байкал (растворенные формы) и в мышечной ткани омуля и хариуса (окт. 1988 г.)

Объект	Ед. измер.	^{134}Cs	^{137}Cs	
			общий	“дочернобыльский”
Вода р. Селенги	Бк/м ³	0,9	4	0,5
Вода оз. Байкал (0,5—200 м)	Бк/м ³	0,6	3,2	0,9
		0,3—0,8	1,7—4,7	0,6—1,6
Омуль	Бк/кг	0,8	9,8	6,7
Хариус	Бк/кг	0,8	7,4	4,3

Примечание. Над чертой — среднее, под чертой — разброс значений.

США среднее содержание трития было около 10 Бк/л, а в поверхностных водах Атлантического океана — 2—3 Бк/л. С учетом того, что начиная с 1963 г. концентрация трития в поверхностных континентальных водах уменьшалась примерно в 10 раз каждые 10 лет [215], можно предположить, что к началу 1990-х годов средняя концентрация трития в Байкале составляла около 50 Бк/м³.

Несмотря на явную ограниченность приведенных в табл. 9.2 данных, представляющих собой средние концентрации, определенные по 2—4 пробам, они несут в себе достаточно интересную информацию относительно миграционных свойств радиоактивных выпадений в водных экосистемах.

Доля радиоцезия, связанного со взвешенными частицами в водах Байкала и Селенги, по нашим данным, не превышала нескольких процентов от общей концентрации в воде, поскольку содержание обоих радионуклидов во взвешенных частицах было ниже предела обнаружения методики. Концентрации ^{134}Cs и ^{137}Cs в Селенге использовались для оценки модуля смыва M_c (м⁻¹) и коэффициента годового смыва K_c [206, 208]:

$$M_c = \frac{\bar{C}}{\bar{\sigma}} = \begin{cases} 24 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1} \text{ для } ^{134}\text{Cs} \\ 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1} \text{ для “дочернобыльского” } ^{137}\text{Cs} \end{cases}$$

(\bar{C} — средняя концентрация радионуклида в речной воде, Бк/м³; $\bar{\sigma}$ — средняя плотность загрязнения (запас) на водосборной площади, Бк/м²,

$$K_c = \frac{\bar{C} \cdot Q}{S} = \begin{cases} 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ для } ^{134}\text{Cs} \\ 2 \cdot 10^{-5} \text{ для “дочернобыльского” } ^{137}\text{Cs} \end{cases}$$

(Q — годовой водный сток Селенги, 30 км³/год; S — площадь водосборного бассейна Селенги, 4,4 · 10¹¹ м²).

Полученные значения модуля M_c и коэффициента годового смыва K_c для выноса “свежих” чернобыльских выпадений (^{134}Cs) и “дочернобыльских” ^{137}Cs с водосборного бассейна Селенги хорошо согласуются с аналогичными величинами, полученными для водосборных бассейнов рек европейской части бывшего СССР [206, 208]. Примечательным является относительно низкая величина годового смыва “свежих” (возрастом до нескольких лет) и “старых” (десятки лет) выпадений радио-

цезия с водосборного бассейна Селенги — соответственно 0,16 % (^{134}Cs , возраст 2 года) и 0,02 % (средний возраст около 20 лет). Можно предположить, что значение коэффициента годового смыва ^{137}Cs , связанного с твердым стоком реки, как минимум, в 10—20 раз ниже, чем для растворенных форм. В этом случае за год в Байкал с твердым стоком Селенги выносятся не более $2 \cdot 10^{-6}$ части от запаса “дочернобыльского” ^{137}Cs на всей водосборной площади Селенги, который оценивается нами величиной (по верхней оценке средней плотности загрязнения 2500 Бк/м^2):

$$A = \bar{c} \cdot S = 2500 \text{ Бк/м}^2 \cdot 4,4 \cdot 10^{11} \text{ м}^2 = 1 \cdot 10^{15} \text{ Бк.}$$

За весь период накопления глобального ^{137}Cs в бассейне Селенги (около 40 лет) к началу 1990-х годов в Байкал было вынесено $2 \cdot 10^{-6} \cdot 40 = 8 \cdot 10^{-5}$ часть от всего запаса, или $8 \cdot 10^{10}$ Бк. Если предположить, что вся эта активность осядет в придельтовой зоне Селенгинского мелководья площадью примерно 200 км^2 (50—60 км — протяженность дельты, 3—4 км — ширина придельтовой зоны “разгрузки” твердого стока), то мы получим среднее значение плотности загрязнения ^{137}Cs в донных отложениях в придельтовой зоне около 400 Бк/м^2 . Это среднее значение в 15—18 раз меньше плотности загрязнения донных осадков ^{137}Cs , обнаруженной на двух станциях в Селенгинском мелководье — $6000—7000 \text{ Бк/м}^2$ [114]. Отсюда можно сделать вывод, что гипотеза о накоплении ^{137}Cs в донных осадках в районе Селенги за счет осаждения ^{137}Cs , связанного с твердым стоком реки, вызывает серьезные сомнения. Тем не менее она не может быть отвергнута, если принять во внимание сугубо приблизительный характер вышеприведенного расчета выноса ^{137}Cs в составе твердого стока, который основан на данных единичных измерений. Реальная величина поступления ^{137}Cs с твердым стоком в Байкал представляет большой интерес для понимания процессов денудации химических элементов с водосборного бассейна и роли этих процессов в формировании гидрохимического режима озера; надежная оценка этой величины требует более детальных исследований.

Общее поступление ^{134}Cs с атмосферными осадками на зеркало озера после Чернобыльской катастрофы (т. е. за период с конца апреля 1986 г. до октября 1988 г., см. табл. 9.2) можно оценить, если принять плотность выпадений на зеркало озера такой же, как и в бассейне р. Селенги, т. е. $40 \pm 20 \text{ Бк/м}^2$ (см. раздел 9.2.1); это дает общее поступление ^{134}Cs из атмосферы на поверхность озера приблизительно $(1,3 \pm 0,65) \cdot 10^{12}$ Бк. Поступлением ^{134}Cs в озеро с водами притоков в этих расчетах можно пренебречь (см. выше, годовое поступление ^{134}Cs с водами Селенги менее $1 \cdot 10^{11}$ Бк). Исходя из представления об относительно медленной вертикальной диффузии невесомой примеси в Байкале (характерная скорость вертикального обмена $0,1—0,01 \text{ см/с}$, время замещения глубинных вод поверхностными 11 лет [23]) можно предположить, что к осени 1988 г. чернобыльские выпадения были относительно равномерно перемешаны в верхнем слое толщиной порядка 20—25 % от средней глубины, т. е. в объеме $(4—5) \cdot 10^{12} \text{ м}^3$. В этом слое воды средняя удельная активность ^{134}Cs должна лежать в пределах $0,1—0,4 \text{ Бк/м}^3$. Середина этого диапазона примерно в 2,5 раза ниже измеренного среднего значения ($0,6 \text{ Бк/м}^3$, см. табл. 9.2), что является хорошим совпадением при таких грубых оценках. Прямым подтверждением того, что обнаруженный нами в октябре 1988 г. в Юж. Байкале радиоцезий обусловлен, в основном, чернобыльскими выпадениями, служит соотношение $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$, близкое к расчетному для чернобыльских радионуклидов цезия (3,8 в октябре 1988 г., см. выше).

Если оценить среднюю плотность выпадений ^{137}Cs на зеркало озера величиной 3000 Бк/м^2 (на начало 1990-х годов, см. раздел 9.2.1), то полная активность ^{137}Cs , поступившая к этому времени из атмосферы в водную массу озера, составит около $1 \cdot 10^{14}$ Бк. При равномерном перемешивании в воде озера объемная активность ^{137}Cs к началу 1990-х годов должна быть в пределах $4\text{—}5 \text{ Бк/м}^3$. Это значение может быть получено при двух допущениях: 1) поступлением ^{137}Cs с водами притоков в озеро можно пренебречь (коэффициент смыва с водосборного бассейна менее 10^{-4} , см. выше); 2) весь выпавший из атмосферы ^{137}Cs находился в легкорастворимых формах. Однако полученное нами среднее значение концентрации “дочернобыльского” ^{137}Cs $0,9 \text{ Бк/м}^3$ (см. табл. 9.2) составляет всего лишь около 20 % от расчетной концентрации. К тому же плотность загрязнения глубоководных донных отложений на 6 станциях отбора из 8 по всему озеру — $400\text{—}2600 \text{ Бк/м}^2$ — имеет тот же порядок величины, что и интегральная плотность атмосферных выпадений. Из этого короткого анализа следует, что значительная часть атмосферных выпадений ^{137}Cs (по нашим оценкам более 50 %) к концу 1980-х годов осела в донные отложения. Интересно сопоставить этот вывод с представлением о том, что к началу 1970-х годов только несколько процентов от всей активности ^{137}Cs , выпавшей на поверхность океана, достигло донных отложений [215].

9.2.4. Омуль и хариус

Мягкие ткани байкальских рыб являются хорошими биогеохимическими концентраторами микроэлементов (см. раздел 7.4), поэтому попытка обнаружения чернобыльского радиоцезия в мышцах омуля и хариуса в 1987 г. оказалась весьма успешной (см. табл. 9.2) [113].

Действительно, коэффициенты биологического накопления “свежего” (чернобыльского) ^{134}Cs и “старого” (дочернобыльского) ^{137}Cs в мышцах этих видов рыб, рассчитанные по приведенным в табл. 9.2 данным, оказались равны

$$K_{a0} = \frac{\text{Уд. активность в мышцах, Бк / кг (сырой вес)}}{\text{Уд. активность в воде, Бк / л}} = \begin{cases} 1300 \text{ для } ^{134}\text{Cs} \\ 4700\text{—}7400 \text{ для} \\ \text{“старого” } ^{137}\text{Cs} \end{cases}$$

Эти значения удовлетворительно согласуются с ранее опубликованными данными, полученными в середине 1970-х годов, о накоплении глобального ^{137}Cs в сига, обитающем в слабоминерализованных водоемах Кольского п-ова ($K_{a0} = 1200\text{—}2100$ [211]).

9.2.5. Растения как индикаторы радиоактивных выпадений

При радиоэкологических исследованиях в регионе Байкала, выполненных в августе 1987 г., изучалось содержание чернобыльских радионуклидов в пробах мха, лишайников и хвои кедра. Воздушно-сухие образцы этих растительных объектов массой $0,3\text{—}2 \text{ кг}$ были измерены в объемной геометрии (сосуды Маринелли $0,5\text{—}3 \text{ л}$) на высокочувствительном низкофономом гамма-спектрометре ORTEC. В пробах была определена удельная активность ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{106}Ru , ^{125}Sb и $^{110\text{m}}\text{Ag}$ (табл. 9.3) [113]. Для сравнения в табл. 9.3 включены данные о содержании этих радионуклидов в нескольких пробах верхнего слоя почвы в водосборном бассейне Байкала, а также ^{137}Cs и ^{134}Cs в пробах почвы, мха, багульника, бадана и хвойной подстилки, отобранных при исследовании техногенного радиоактивного загрязнения территории Алтайского края в 1991—1992 гг. [216].

Таблица 9.3

Содержание техногенных радионуклидов в почвах, мхах, лишайниках и наземных растениях в регионе оз. Байкал [113] и на территории Алтайского края [216] в 1987—1992 гг. (Бк/кг) на время отбора проб

Район отбора	Вид пробы	Время отбора	^{134}Cs	^{137}Cs		^{106}Ru	^{125}Sb	$^{110\text{m}}\text{Ag}$
				общ.	черноб.			
Баргузинский заповедник Сев. Байкал	Почва 0—1 см	август 1987	4,0	96	12	<1	<1	<0,06
	Почва 0—3 см	—	2,2	100	9	2,1	1,4	<0,2
Бассейн р. Селенги	Почва 0—3 см	—	0,4—2,1	15—100	1—6	(<1)—11	(<0,5)—1,7	<0,06
Алтайский край	Почва 0—3 см	июнь 1992	1,9	115	27	—	—	—
Баргузинский заповедник	Наземный лишайник (ягель)	август 1987	29	330	90	9,5	4,2	<0,5
Там же	Эпифитный лишайник <i>Bryoria</i> sp.	—	67	360	200	41	9,6	<2
Там же	Мох сфагнум	—	36	310	100	24	3,8	1,2
Алтайский край	Мох	декабрь 1991	8,7	110	106	—	—	—
Баргузинский заповедник	Хвоя кедр	август 1987	1,3	17	4	2,1	0,9	<0,4
Алтайский край	Хвойная подстилка	август 1992	4,1	292	41	—	—	—
Там же	Багульник	ноябрь 1991	7,5	129	86	—	—	—
Там же	Бадан	—	1,4	16	16	—	—	—

Примечание. Прочерк — нет данных.

Данные табл. 9.3 свидетельствуют о значительном преимуществе растений, как индикаторов “свежих” радиоактивных выпадений, перед верхним слоем целинной почвы. Критериями индикаторных способностей того или иного природного объекта по отношению к радиоактивным выпадениям служат следующие его свойства:

- способность концентрировать радиоактивные выпадения (Бк/кг);
- избирательность по отношению к “свежим” выпадениям;
- способность удерживать радиоактивность в течение длительного времени (месяцы, годы);
- распространенность и доступность.

Всем этим критериям отвечают перечисленные в табл. 9.3 растительные объекты, из них в наибольшей степени эпифитный лишайник *Bryoria* sp., верхний слой мохового покрова (сфагнумное болото и крыши домов), багульник и бадан. Способность к концентрированию чернобыльских выпадений у лишайников в десятки раз выше, чем для верхнего 0—1-сантиметрового слоя почвы. К тому же в пробах мха и бадана из Алтайского края даже спустя 5 лет после чернобыльской аварии отношение $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$ оказалось почти в точности соответствующим чернобыльским выпадениям, что свидетельствует об исключительной избирательности этих объектов мониторинга.

9.3. Задачи мониторинга

В отношении радиоактивного загрязнения регион Байкала принадлежит к фоновым районам биосферы, в которых уровни содержания естественных радионуклидов определяются кларками соответствующих элементов (K, Th, U), а техногенных радионуклидов — глобальными выпадениями долгоживущих продуктов ядерных испытаний в атмосфере с незначительной добавкой продуктов Чернобыльской катастрофы (^{137}Cs , ^{90}Sr , тритий, плутоний) в количествах, характерных для широтного пояса 40—60° с. ш. Этот вывод важен для территории рассматриваемого региона в целом и имеет следствием отсутствие оснований для включения радиоактивности в приоритетный список загрязняющих веществ, представляющих реальную угрозу здоровью населения в регионе.

Тем не менее для окончательной оценки радиоактивного загрязнения территории региона в числе других факторов риска от техногенного загрязнения окружающей среды требуются более детальные сведения, которые могут быть получены в итоге специальных радиозологических съемок с целью картирования радиационных параметров (мощность дозы внешнего гамма-излучения, плотность загрязнения подстилающей поверхности земли отдельными радионуклидами, содержание техногенных радионуклидов в поверхностных водах и т. п.) в пределах региона или, по крайней мере, в населенных районах. При достаточно крупном масштабе картирования (например, 1 : 200 000 или 1 : 100 000) такая работа позволяет выявить районы с повышенным уровнем радиоактивности в почве, воде или атмосфере, которые могут потребовать особого подхода к контролю и мониторингу содержания радионуклидов в окружающей среде. В любом случае карты радиозоологической обстановки в пределах административных границ региона и водосборного бассейна Байкала представляют собой базовую информацию, необходимую для достоверных и надежных оценок коллективной дозы, получаемой населением в той или иной части территории. Доза, в свою очередь, является единственным количественным параметром, позво-

ляющим сравнивать радиоактивность с другими факторами риска и определять, таким образом, ее место в списке приоритетов, требующих ответных управленческих решений в общей схеме мониторинга качества окружающей среды (см. рис. 3.5).

Таким образом, радиоэкологическое картирование следует признать первоочередной задачей мониторинга радиоактивного загрязнения природных сред в регионе Байкала.

К числу других важных задач мониторинга мы относим составление баланса техногенных радионуклидов, главным образом ^{137}Cs , в границах водосборного бассейна Байкала. В этом аспекте к мониторингу техногенных радионуклидов применим тот же подход, что и для других микроэлементов (см. раздел 3.3.1). Однако помимо чисто прикладной задачи прогноза загрязнения водной массы озера в рамках общей концепции мониторинга (см. рис. 3.5), наблюдения за миграцией таких радионуклидов, как ^{137}Cs , ^{90}Sr и тритий в масштабе всего бассейна Байкала дают нам знания о закономерностях миграции микроэлементов, которые не могут быть получены другими методами. Действительно, техногенные радионуклиды играют роль “меченых” атомов в природной лаборатории масштаба целого региона, с помощью которых можно решать следующие задачи:

— определение коэффициентов смыва ^{137}Cs и ^{90}Sr с водосборной площади в озеро в растворенных формах и с твердым стоком;

— определение времени пребывания (периодов полувыведения) растворенных и взвешенных форм радионуклидов в водной массе озера;

— определение скорости седиментации взвешенных частиц в донные отложения в различных районах озера;

— определение параметров вертикального и горизонтального водообмена в водной массе озера;

— количественная оценка вклада удаленных источников атмосферных выбросов в поток загрязняющих веществ на водосборную площадь.

Примеры решения этих задач можно найти в работах [23, 113, 114] и в разделе 9.2 этой главы, однако возможности использования ^{137}Cs , ^{90}Sr и трития в качестве радиоактивных меток далеко не исчерпаны. В частности, практически нет современных данных о содержании ^{90}Sr и трития в природных средах региона, а данных о содержании ^{137}Cs в воде озера и притоков, в донных отложениях и на водосборном бассейне явно недостаточно для проведения надежных балансовых расчетов.

Следует отметить, что вышеперечисленные задачи имеют, на первый взгляд, научную направленность, прямо не связанную с утилитарными задачами мониторинга как системы регулярных наблюдений, оценки и прогноза. Однако решение этих задач дает ключ к пониманию механизмов миграции многих элементов, близких по своим химическим свойствам к ^{137}Cs и ^{90}Sr и в конечном счете к повышению надежности оценки и прогноза экогеохимического состояния оз. Байкал.

Глава 10

ОЦЕНКА И ПРОГНОЗ ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ СРЕД В РЕГИОНЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ

10.1. Общая оценка современного эколого-геохимического состояния окружающей среды

Под экогеохимическим состоянием природных сред — приземного слоя атмосферы, почвы, поверхностных вод, биоты, донных отложений — мы понимаем содержание в них химических элементов, соотнесенное к естественным природным концентрациям — кларкам, фермам и локальным концентрациям, которые для краткости обычно называют природным фоном. Особый интерес представляют биологически активные и токсичные элементы, нарушение геохимических балансов которых может нанести ущерб собственно экологическому состоянию рассматриваемого района биосферы.

Как уже отмечалось во введении, в итоге всех процессов техногенной миграции и рассеяния микроэлементов в биосфере происходит необратимое увеличение их концентраций в геофизических средах и биоте. Эта фундаментальная закономерность техногенного рассеяния и накопления микроэлементов в биосфере имеет следствием неизбежное загрязнение природных сред в результате хозяйственной деятельности человека. Необходимо заметить, что эта закономерность не распространяется на макроэлементы земной коры, такие как С, N, O, P, S, K, которые участвуют в образовании органического вещества и по этой причине при определенных условиях их содержание в компонентах отдельных биоценозов может варьировать иногда в широких пределах. Самый простой пример — сезонные колебания содержания растворенного кислорода в природных водоемах вследствие жизнедеятельности сообществ гидробионтов. В преобразованных экосистемах, таких как агроценозы, может иметь место устойчивое снижение концентраций N, P, K и некоторых микроэлементов в почве за счет выноса этих элементов с урожаем при недостаточной химической мелиорации. Но в случае широкомасштабной техногенной миграции микроэлементов, экогеохимическое состояние эко- и геосистем может изменяться только в одну сторону — увеличения общего содержания химических элементов в окружающей среде (заметим попутно, что эта закономерность следует из второго принципа термодинамики в приложении к материальным потокам массы химических элементов в биосфере, рассматриваемой как квазизамкнутая система).

Таким образом, оценка экогеохимического состояния природных сред в границах региона должна выполняться всего лишь по одному критерию, в качестве которого выступает вектор фоновых значений концентраций химических элементов в той или иной составляющей природной среды. Мы ограничиваемся рассмотрением основных составляющих приходной и расходной частей баланса микроэлементов в водной массе Байкала: атмосферные осадки, притоки, гидробионты, донные отложения и собственно водная масса озера (см. рис. 3.6).

Такой методологический подход к оценке экогеохимического состояния региональной геосистемы предполагает получение ответа на два вопроса:

— какие значения концентраций микроэлементов следует принять в качестве фоновых (базовых) уровней?

— какие превышения фоновых концентраций следует рассматривать как значимые, свидетельствующие о реальном изменении экогеохимического состояния, т. е. о загрязнении?

Приведенный в гл. 3 анализ статистической природы концентраций микроэлементов в водах Байкала, а также вся совокупность изложенных в предыдущих главах знаний об изменчивости природных концентраций микроэлементов в других геофизических средах и гидробионтах озера не внушают оптимизма в отношении получения достаточно простых и убедительных ответов на оба вопроса, от которых зависит практический успех оценки, как необходимого этапа мониторинга. Например, при попытке решения первого вопроса “в лоб” для вод притоков, мы будем вынуждены рассчитать некоторое среднее значение концентрации элемента в приточных водах путем усреднения имеющихся данных по водному и химическому стоку рек, для которых эти данные были получены. Ясно, что полученное таким способом среднее значение концентрации элемента есть некий “артфакт”, т. е. умозрительная величина, не поддающаяся проверке путем прямых измерений, причем точность оценки этой концентрации весьма невелика (см. раздел 4.4). При недостаточной точности оценок средних концентраций элементов в приточных водах ответ на второй вопрос теряет смысл, т. к. величина достоверного превышения средней концентрации над исходной (фоновой), которая должна служить критерием наличия или отсутствия загрязнения, может оказаться слишком большой для своевременного принятия управленческих решений.

Повысить точность оценок средних значений или квантилей фоновых статистических распределений концентраций элементов в природных средах можно лишь путем многократного наращивания числа наблюдений и увеличения точности анализов, что на практике неизбежно ограничивается естественными экономическими и техническими пределами.

Выход из этих трудноразрешимых противоречий мы находим в системной природе мониторинга, которая проявляется в прямых и обратных связях между тремя основными блоками (направлениями) исследования — наблюдением, оценкой и прогнозом (см. рис. 3.5). Действительно, задача оценки экогеохимического состояния геосистемы Байкала значительно упрощается, если она переводится с уровня оценок средних концентраций в природных средах на уровень оценок баланса потоков элементов в водную массу озера и из нее. Как будет показано ниже, анализ потоков и полуколичественные оценки динамики баланса во времени “в будущее” (прогноз) и в “в прошлое” (эпигноз) дают вполне достаточные основания для ответов на оба принципиальных вопроса, составляющих содержание собственно оценки состояния.

Таким образом, мы имеем два различных методологических подхода к оценке экогеохимического состояния природных сред в геосистеме Байкала. Первый из них состоит в сравнении наблюдаемых концентраций элементов в природных средах с соответствующими фоновыми значениями (ферсмами). Для приведенных в предыдущих главах данных такое сравнение в принципе невозможно, поскольку для региона Байкала эти данные суть первое генеральное обобщение наблюдений, выполненных за всю историю исследований, в основном в период 1975—1995 гг. Сравнение с соответствующими мировыми данными по фоновым концентрациям изученных элементов (кларкам) свидетельствует в пользу того, что полученные нами базовые уровни (средние концентрации) микроэлементов следует, с большой степенью уверенности, считать ненарушенным (доиндустриальным) экогеохимическим фоном. При этом остаются открытыми все вопросы, относящиеся к точности оценок базовых уровней либо вообще к самой возможности и целесообразности выражения вектора состояния через однозначные базовые уровни (см. разделы 3.2 и 3.3.3).

Другой подход к оценке состояния основан на анализе баланса потоков элементов в геосистеме. При этом, если за ключевой объект оценки принимается состояние водной массы озера (“гидрохимическое состояние”), то критерием оценки становится устойчивость баланса, которую можно установить даже при относительно грубом определении значений потоков. Как будет показано ниже, решающим фактором в этой логической схеме становится время, точнее, огромная инерционность гидрохимических характеристик озера как следствие больших периодов водообмена его морфометрических частей.

10.2. Баланс содержания микроэлементов в водной массе озера

10.2.1. Основные составляющие баланса

Общий подход к составлению баланса какого-либо химического элемента в водной массе Байкала был изложен в разделе 3.3.1 и отражен на рис. 3.6 и в уравнении баланса (3.1). Следует отметить, что этот подход приемлем для любой консервативной примеси, т. е. для любых веществ, не испытывающих химических превращений, которые приводят к образованию либо к исчезновению вещества. В качестве таковой примеси в наших балансовых расчетах рассматриваются растворенные формы микроэлементов.

В табл. 10.1 приведены значения потоков, входящих в уравнение баланса (3.1), а также значения полной массы элементов в воде озера, рассчитанные путем умножения базовых уровней (см. табл. 3.7) на объем водной массы. Помимо микроэлементов в балансовых расчетах мы рассматриваем также три (из основных) макрокомпоненты минерального состава вод озера — сульфаты (SO_4^{2-}), хлориды (Cl^-) и натрий. Средние значения концентраций этих веществ в воде озера были взяты из работы [95]: сульфаты — 5,5 мг/л, хлориды — 0,44 мг/л, натрий — 3,6 мг/л.

Указанные в табл. 10.1 значения потоков макрокомпонент и микроэлементов в озеро с водами притоков взяты из табл. 4.8. Потоки с атмосферными осадками на зеркало озера для микроэлементов и натрия (без учета атмосферных выбросов БЦБК) содержатся в табл. 5.9; значения атмосферных потоков для сульфатов и хлоридов были взяты из работы К. К. Вотинцева [101].

Таблица 10.1

Составляющие баланса SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ и растворенных форм некоторых химических элементов в водной массе оз. Байкал (1975—1985 гг.)

Вещество	Запас в озере, т		Приход, т/год					Расход, т/год	
	Водная масса (РФ) m_0	Биота m_b	Воды притоков P_r	Атм. осадки (фон) P_a	БЦБК, атм. выбросы P_{T1}	БЦБК сточные воды P_{T2}	Всего P_r	Ангара P_A	Донные осадки P_S
SO_4^{2-}	$1,2 \cdot 10^8$	—	$670 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^3$	$0,5 \cdot 10^3$	$28,5 \cdot 10^3$	$710 \cdot 10^3$	$330 \cdot 10^3$?
Cl^-	$9,6 \cdot 10^6$	—	$87 \cdot 10^3$	$0,9 \cdot 10^3$	$<0,1 \cdot 10^3$	$9,5 \cdot 10^3$	$97 \cdot 10^3$	$26 \cdot 10^3$?
Na^+	$7,8 \cdot 10^7$	370	$280 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$	$0,6 \cdot 10^3$	$8,1 \cdot 10^3$	$290 \cdot 10^3$	$220 \cdot 10^3$	$25 \cdot 10^3$
Al	$1,5 \cdot 10^6$	170	$2,2 \cdot 10^3$	$0,4 \cdot 10^3$	1	7,6	$2,6 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^3$	$110 \cdot 10^3$
Sc	85	0,1	0,14	0,014	0,004	0,01	0,17	0,24	23
V	$1,0 \cdot 10^4$	0,2	26	19	0,5	0,2	36	23	330
Cr	$1,2 \cdot 10^4$	5	21	0,7	0,05	1,2	23	32	160
Mn	$3,3 \cdot 10^4$	34	310	35	0,5	23	370	90	$6,6 \cdot 10^3$
Fe	$6,5 \cdot 10^5$	350	$2,7 \cdot 10^3$	35	0,5	21	$2,7 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$	$110 \cdot 10^3$
Co	$1,0 \cdot 10^3$	0,3	3,0	0,24	0,002	0,01	3,2	2,8	40
Ni	$1,1 \cdot 10^4$	3,5	30	1,7	0,03	0,13	32	31	140
Cu	$2,4 \cdot 10^4$	9	70	15	0,04	0,2	85	33	90
Zn	$9,3 \cdot 10^3$	27	310	19	0,1	3,6	330	260	200
Mo	$1,7 \cdot 10^4$	0,1	74	3	0,05	0,07	77	47	5,4
Ba	$1,3 \cdot 10^5$	8	1300	17	0,05	6,4	1300	350	1900
Pb	$1,0 \cdot 10^4$	5	36	10	0,015	0,1	46	27	38

Из антропогенных источников загрязнения Байкала нами рассматривался только Байкальский ЦБК, загрязняющие выбросы которого непосредственно попадают в водную массу озера. Согласно результатам исследований атмосферного загрязнения от БЦБК (см. раздел 8.1), примерно половина от всего количества выбрасываемых в атмосферу веществ оседает на поверхность озера. Исходя из этого, потоки в озеро от атмосферных выбросов БЦБК оценивались как 1/2 от годового выброса растворенных форм элементов и сульфатов в атмосферу из высоких труб комбината (см. табл. 8.1); при этом величина потока хлоридов условно оценивалась как не более 1/5 потока сульфатов. Поступление рассматриваемых веществ в озеро со сточными водами БЦБК было рассчитано в разделе 8.2.1 (см. табл. 8.5).

Остальные антропогенные источники оказывают опосредованное влияние на загрязнение вод озера через атмосферные осадки и притоки (в основном, р. Селенга, см. табл. 4.8 и 8.6).

Вынос химических веществ из озера с водами Ангары рассчитывался путем умножения базовых уровней в озере (для макрокомпонент — см. выше в этом разделе, для микроэлементов — в табл. 3.7) на годовой объем водного стока — $60 \text{ км}^3/\text{год}$.

В расходную часть баланса (см. табл. 10.1) включены также наши оценки потоков элементов в донные отложения в составе оседающей мелкодисперсной фракции твердых частиц (см. табл. 6.5), хотя баланс составляется только для растворенных в воде веществ. Эта колонка табл. 10.1 послужит для оценки вероятного пути вывода растворенных форм из водной массы путем сорбции на взвешенных частицах.

Сопоставление потоков в приходных и расходных частях баланса приводит к некоторым содержательным замечаниям и предположениям, относящимся к формированию химического состава байкальских вод.

10.2.2. Анализ приходной части баланса

Следует отметить, что в составе представленной в табл. 10.1 приходной части баланса отсутствует поступление элементов с подземным стоком в озеро, который формируется из подземного стока рек и поступления химических веществ и элементов с подземными водами из термальных и других источников на дне озера. Последние обусловлены рифтовой природой котловины и играют важную, а в ряде случаев основную роль в формировании фона некоторых химических соединений в воде озера, в частности, углеводов (см., например [217]).

Расчет подземного химического стока рек основан на принятом в гидрохимии представлении, что химический состав малых рек и ручьев в межень в среднем соответствует составу грунтового и подземного стока речных бассейнов [218]. Таким образом, поступление элементов с подземным водным стоком в озеро можно оценить путем умножения объема подземного стока на концентрацию элементов в речных водах в меженный период (главным образом, в зимнюю межень). Доля подземного стока в водном балансе Байкала невелика — около 3% [19], а общая минерализация грунтовых вод мало отличается от общей среднегодовой минерализации вод притоков [219]. Можно предположить, что средние концентрации микроэлементов и основных ионов в подземных водах также не будут сильно отличаться от средних концентраций по водному стоку (см. рис. 4.2—4.4 и табл. 4.3, 4.4). В этом случае доля потока элементов в озеро с подземными водами будет иметь тот же порядок величины, что и доля подземного стока в общем водном стоке в озеро, т. е. порядка нескольких процентов. С учетом того, что точность приведенных в табл. 10.1 оценок

компонент баланса не лучше $\pm 20\%$, вкладом подземного стока в приходную часть баланса можно пренебречь.

Что касается термальных или других подземных вод, имеющих тектоническую природу, то в целом их влияние на микроэлементный состав байкальских вод практически не изучено. Можно лишь предположить, что это влияние вряд ли выходит за пределы небольших участков дна, где эти воды могут поступать в придонные слои водной массы озера.

Таким образом, в полном соответствии с имеющимися в настоящее время представлениями основной составляющей приходной части баланса микроэлементов и главных ионов минерального состава остается химический сток притоков (см. табл. 10.1). За небольшими исключениями (Al, V, Cu, Pb) потоки химических веществ с атмосферными осадками составляют не более 10% от соответствующего суммарного потока в озеро.

В 1970—1980-х годах промышленные выбросы Байкальского ЦБК вносили заметный вклад в поступление сульфатов, хлоридов и Mn в Байкал. Для всех рассматриваемых веществ, кроме V и Mo, основным источником загрязнения Байкала служили сточные воды комбината.

10.2.3. Анализ соотношения приход/расход

Как было отмечено выше, выведение растворенных форм элементов в донные осадки вместе с оседающими труднорастворимыми частицами не может быть определено из-за отсутствия данных прямых наблюдений; единственный способ оценки значимости этого процесса — сравнение приходной и расходной частей баланса.

Данных о выведении SO_4^{2-} и Cl^- из водной массы в донные отложения не имеется, а в схеме баланса, предложенной К. К. Вотинцевым [101], этот путь отсутствует. Поэтому в дальнейших расчетах мы полагаем, что поступившая в озеро масса сульфатов и хлоридов частично выносится с водами Ангары, а оставшаяся часть накапливается в водной массе. Также сомнительным является образование труднорастворимых соединений Na, оседающих в донные отложения, поэтому единственной расходной составляющей в балансе Na мы оставляем вынос из озера с водами Ангары.

Для всех микроэлементов, кроме Zn, Mo и Pb, поток в донные отложения более чем в 4 раза превышает вынос с водами Ангары. При этом значимые превышения общего поступления над выносом в Ангару имеют место для V, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, Ba и Pb (см. табл. 10.1). Известно, что Fe и Mn выводятся из водной массы путем образования труднорастворимых соединений, оседающих на дно с последующим образованием железо-марганцевых конкреций на поверхности верхнего слоя глубоководных осадков [128, 140]. Однако имеющиеся данные не позволяют количественно оценить роль окислительных и сорбционных процессов в выведении растворенных форм из водной массы в донные отложения как для Mn и Fe, так и для других приведенных в табл. 10.1 микроэлементов. При этом во всех случаях, кроме Mo, суммарный расход (сток в Ангару и поток в донные осадки) значительно превышает приходную часть.

Такое положение не дает возможности сделать какое-либо содержательное заключение относительно нарушения баланса всех перечисленных в табл. 10.1 веществ (за исключением сульфатов, хлоридов, Na и Mo) до тех пор, пока не будут определены значения потоков растворенных форм в донные осадки. Многократное превышение потоков элементов в донные осадки (в составе оседающих мелкодисперсных

частиц) над приходной частью баланса растворенных форм свидетельствует прежде всего о том, что основной вклад в седиментацию вносят частицы, поступающие в Байкал в составе твердого стока.

В отношении SO_4^{2-} , Cl^- , Na и Mo мы имеем достаточные основания для заключения о нарушении баланса этих веществ в водной массе озера, что выражается в превышении прихода над полным расходом ($P_A + P_s$, см. табл. 10.1). Для этих четырех веществ уравнение (3.1) имеет реальный физический смысл и его можно использовать как модель прогноза (эпигноза) динамики концентраций этих веществ в воде озера.

10.3. Расчетная модель и оценка динамики роста концентраций химических веществ в воде озера

В балансовом уравнении (3.1) приходные составляющие не зависят от переменной m , но должны зависеть от времени t , имея в виду “включение” и дальнейший монотонный рост техногенных потоков с появлением и ростом интенсивности антропогенных источников загрязнения в регионе. Для простоты примем сумму приходных составляющих постоянной и состоящей из поступления с водами притоков, с атмосферными осадками и от выбросов БЦБК:

$$P = P_r + P_a + P_T = \text{const.} \quad (10.1)$$

Соотношение естественных и антропогенных источников в водном и атмосферном каналах поступления веществ в этом контексте не имеет значения, поскольку с введением условия (10.1) приходная часть уравнения (3.1) уже не зависит от времени; другими словами, допущение (10.1) означает также постоянство антропогенных источников загрязнения, которые вносят вклад в потоки P_r и P_a .

Поскольку роль седиментации в выведении растворенных форм веществ остается неопределенной, в расходной части баланса мы опускаем поток P_s , тем самым завышая темп роста переменной m в “рабочем” варианте модели, т. е. когда приход выше расхода

$$P > P_A + P_s. \quad (10.2)$$

В начальный момент времени

$$P > P_A \quad (10.3)$$

в предположении, что роль седиментации в выведении растворенных форм микроэлементов пренебрежимо мала

$$P_s \ll P_A. \quad (10.4)$$

Оба допущения (10.1) и (10.4) делают модель (3.1) наиболее “консервативной”, т. е. обеспечивают максимальный темп роста концентрации вещества в озере при “ступенчатом” включении загрязняющих источников в начальный момент времени (условие (10.3)).

Вынос с водами Ангары (P_A) был рассчитан, как

$$P_A = \bar{C} \cdot Q_A = m \cdot \frac{Q_A}{V}, \quad (10.5)$$

где \bar{C} — средняя концентрация вещества в Байкале, Q_A — водный сток из озера, V — объем водной массы озера. Обозначив $Q/V = \lambda_A$ (год^{-1}), получим уравнение для “резервуарной” модели баланса, без учета пространственных, по объему озера, вариаций

$$\frac{dm}{dt} = P - \lambda_A \cdot m \quad (P = \text{const}). \quad (10.6)$$

Решением уравнения (10.6) является выражение

$$m = \frac{P}{\lambda_A} - \left(\frac{P}{\lambda_A} - m_0 \right) e^{-\lambda_A t}, \quad (10.7)$$

где m_0 — масса вещества в озере в начальный момент времени ($t = 0$). Более удобной для интерпретации результатов является форма

$$\frac{m}{m_0} = \frac{P}{\lambda_A \cdot m_0} - \left(\frac{P}{\lambda_A m_0} - 1 \right) e^{-\lambda_A t}. \quad (10.8)$$

Здесь безразмерная величина m/m_0 показывает рост средней концентрации вещества со временем ($m/m_0 = \bar{C}/\bar{C}_0$) до асимптотического значения $\bar{C}/\bar{C}_0 = P/\lambda_A \cdot m_0$, при принятых нами условиях (10.3) и (10.4): в начальный момент времени ($t = 0$) $P > P_A = \lambda_A m_0$.

С учетом малого значения $\lambda_A = 60 \text{ км}^3 / (21,7 \cdot 10^3 \text{ км}^3) = 1/356 \text{ лет} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ год}^{-1}$ (см. табл. 1.1) при горизонте прогноза в несколько десятков лет экспоненту в выражении (10.8) можно с хорошей степенью приближения представить в виде линейной зависимости от t (для $t < 50$ лет):

$$\frac{m}{m_0} = \frac{\bar{C}}{\bar{C}_0} = \frac{P}{\lambda_A \cdot m_0} - \left(\frac{P}{\lambda_A \cdot m_0} - 1 \right) \cdot (1 - \lambda_A \cdot t).$$

В окончательном виде решение балансового уравнения относительно средней концентрации вещества \bar{C} со всеми сделанными допущениями имеет вид линейной функции от t (при $t < 50$ лет):

$$\frac{\bar{C}}{\bar{C}_0} = 1 + \left(\frac{P}{m_0} - \lambda_A \right) \cdot t. \quad (10.9)$$

Графики изменения концентраций сульфатов, хлоридов, Na и Mo, полученные при использовании наших оценок потоков этих веществ (см. табл. 10.1) при условии пренебрежимо малого вклада седиментации в расходную часть баланса, представлены на рис. 10.1. За точку отсчета нами принят 1980 г., т. к. основное количество данных по балансу этих веществ было получено в 1970 — 1980-х годах.

Графики на рис. 10.1 достаточно наглядно показывают, как будет изменяться концентрация химического вещества в озере, если приходная часть в начальный момент времени будет превышать расходную в 1,2 (Na), 1,6 (Mo), 2 (SO_4^{2-}) и в 2,7 (Cl^-) раза. Из уравнения (10.8) понятно, что асимптотический уровень $P/\lambda_A m_0$ (отношение прихода к расходу в начальный момент времени) будет практически достигнут через характерное время $(3-4) \cdot 1/\lambda_A$. Если расходная часть баланса включает только вынос вещества в Ангару, то это время будет составлять порядка 1000 лет (при сохранении постоянства приходной составляющей, $P = \text{const}$). Например, при двукратном превышении прихода над расходом для сульфатов удвоение концентрации этого иона в Байкале следует ожидать приблизительно через 1000 лет с темпом прироста в нача-

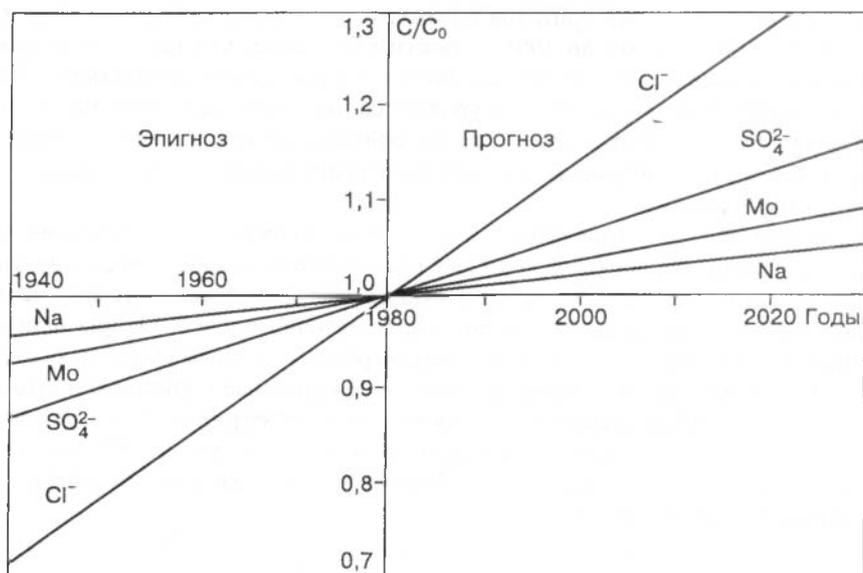


Рис. 10.1. Прогнозируемая динамика изменения концентраций SO_4^{2-} , Cl^- , Na и Mo в водах оз. Байкал.

льной части прогнозной кривой порядка $(P/m_0 - \lambda_A)$ т. е. около 3 % за каждые 10 лет (см. рис. 10.1). Темпы прироста для Cl, Na и Mo за 10 лет будут составлять около 7 %, 1 % и 2 % соответственно.

Понятно, что изложенное здесь решение задачи прогноза имеет, скорее всего, качественный характер, поскольку мы использовали довольно грубую модель. На самом деле рост потока P над исходным уровнем $\lambda_A m_0$ происходил постепенно, начиная с 1940-х годов, когда эвакуация промышленности на восток в 1941—1942 гг. во время Великой Отечественной войны дала толчок интенсивному промышленному развитию региона. Седиментация также может значительно снизить положительную “невязку” баланса. Тем не менее даже такой упрощенный подход дает возможность выполнить количественную оценку максимальных темпов изменения концентраций отдельных химических веществ в воде озера. Реальные темпы роста концентраций SO_4^{2-} , Cl^- , Na и Mo, по-видимому, в несколько раз ниже расчетных, т. е. не выше 1—2 % за 10 лет. Отсюда следует фундаментальный для мониторинга Байкала вывод о невозможности инструментального обнаружения роста концентраций этих веществ в воде озера даже при периодичности наблюдений “одна съемка за 10 лет”. Приоритетными объектами постоянных наблюдений должны быть воды притоков (прежде всего Селенги, Баргузина и Верхней Ангары) и атмосферные осадки на зеркало озера (см. табл. 10.1).

Анализ составляющих приходной и расходной статей баланса в высшей степени полезен для правильной организации наблюдений с целью мониторинга. Как уже указывалось выше, наиболее общий вывод из анализа балансовой модели состоит в том, что основной задачей мониторинга загрязнения воды озера должно стать надежное определение приходных и расходных составляющих баланса, в первую очередь,

химического стока с водами притоков и выведения в донные отложения. Анализ качества данных, полученных до 1995 г., показывает также, что нет смысла строить сложные прогнозные модели до тех пор, пока точность оценки составляющих баланса микроэлементов не улучшится до уровня, соответствующего хотя бы точности оценок для макрокомпонент солевого состава байкальской воды, таких как хлориды и сульфаты. Вряд ли можно достигнуть точности таких оценок лучшей, чем $\pm 10\%$ от среднего значения параметра.

Если допустить, что изложенные в гл. 3—9 сведения отражают, в основном, современный уровень знаний (начало 1990-х годов) о содержании микроэлементов во всех природных средах региона, то потребуются еще значительные усилия исследователей, чтобы достичь качества этих знаний, достаточного для более или менее реалистичных прогнозных оценок. В то же время огромная водная масса и относительно невысокая проточность озера вновь и вновь утверждают нас в убеждении, что даже спустя 40—50 лет после начала роста промышленных загрязнений в водосборном бассейне (начало 1940-х годов) в последнем десятилетии уходящего XX века мы все еще имеем дело с доиндустриальными уровнями практически всех элементов таблицы Менделеева в водах Байкала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вернадский В. И. Проблемы биогеохимии. М.: Наука, 1980. 282 с.
2. Таусон Л. В. Современные проблемы геохимии техногенноза // I Всесоюз. совещ. "Геохимия техногенноза". Тез. докл. Т. I. Иркутск, 1985. С. 5—20.
3. Перельман А. И. Теоретические аспекты техногенной миграции // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. М., 1984. С. 3—8.
4. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 1. М.: Недра, 1994. 304 с.
5. Изразль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды. Изд. 2-е. М.: Гидрометеоздат, 1984. 375 с.
6. Реймерс Н. Ф. Азбука природы. М.: Знание, 1980. 208 с.
7. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
8. Беус А. А., Грабовская Л. И., Тихонова Н. В. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1976. 247 с.
9. Добровольский В. В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 272 с.
10. Перельман А. И. Геохимия природных вод. М.: Наука, 1982. 150 с.
11. Грушко Я. М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия, 1979. 160 с.
12. Мур Дж. В., Раммамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. 286 с.
13. Бычинский В. А. Геохимические аспекты токсичности элементов // I Всесоюз. совещ. "Геохимия техногенноза". Тез. докл. Т. I. Иркутск, 1985. С. 120—123.
14. Ковда В. А. Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. 265 с.
15. McKinney J., Rogers R. Metal Bioavailability // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26, № 7. P. 1298—1299.
16. Ветров В. А., Белова Н. И., Пословин А. Л. Применение нейтронно-активационного анализа объектов внешней среды при составлении баланса микроэлементов в региональном масштабе (оз. Байкал) // II Совещание по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач: Тез. докл. Дубна, 1976. С. 196—200.
17. Кузнецова А. И., Ветров В. А. Применение эмиссионного спектрального анализа для мониторинга фоновых уровней микроэлементов в Байкале // Методы спектрального анализа минерального сырья. Новосибирск: Наука, 1984. С. 56—59.
18. Кузнецова А. И., Ветров В. А., Корнакова Э. Ф. Возможности эмиссионного спектрального анализа при изучении накопления тяжелых металлов в пресноводных гидробионтах // Там же. С. 60—63.
19. Афанасьев А. Н. Водные ресурсы и водный баланс оз. Байкал. Новосибирск: Наука, 1976. 238 с.

20. Флоренсов Н. А. История озера // Проблемы Байкала. Новосибирск: Наука, 1978. С. 9—17.
21. Ладейщиков Н. П. Физико-географический очерк // Минеральные воды южной части Восточной Сибири. Т. 1. М.; Л.: Наука, 1961. С. 14—29.
22. Вотинцев К. К. Гидрохимия оз. Байкал. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 311 с.
23. Верболов В. И., Шимараев М. Н. О водообмене в оз. Байкал // Докл. Ин-та географии Сибири и Дальнего Востока. Иркутск, 1972. Вып. 36. С. 41—47.
24. Ладейщиков Н. П. Климат // Проблемы Байкала. Новосибирск: Наука, 1978. С. 55—63.
25. Сокольников В. М. Течения и водообмен в Байкале // Элементы гидрометеорологического режима оз. Байкал. М.; Л.: Наука, 1964. С. 72—98.
26. Течения в Байкале / Под ред. А. Н. Афанасьева, В. И. Верболова. Новосибирск: Наука, 1977. 140 с.
27. Брекен Н. С. Карта осадков в Иркутской области // Атлас Иркутской области. М.; Омск: Изд. ГУГК, 1962. С. 33.
28. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 16. Ангаро-Енисейский район. М.: Гидрометеоиздат, 1976. 424 с.
29. Верболов В. И. Течения навигационного периода // Течения в Байкале. Новосибирск: Наука, 1977. С. 17—43.
30. Анализ источников загрязнения вод оз. Байкал и обоснование мониторинга / Ю. А. Анохин, В. А. Ветров, А. Х. Острогомилский и др. Промежуточный отчет по теме П.15.35, гос. рег. № 80038974 / ЛАМ. ИПГ. Иркут. управ. Госкомгидромета. М., 1979. 130 с.
31. Анохин Ю. А., Салиев А. М., Пуртова Л. М., Зильберштейн И. А. Атмосферный воздух и осадки // Мониторинг состояния оз. Байкал. Л.: Гидрометеоиздат, 1991. С. 35—44.
32. Тарасова Е. Н., Голобокова Л. П., Верболова Н. В., Лобаева Л. А. Взвешенные и минеральные вещества в водах р. Селенги // Состояние и перспективы методологических основ химического и биологического мониторинга поверхностных вод суши: Тез. докл. XXIX Всесоюз. гидрохим. совещ. Т. 3. Ростов н/Д, 1987. С. 88—89.
33. Галазий Г. И. Угроза экосистеме Байкала // Экологическая альтернатива. М.: Прогресс, 1990. 800 с.
34. Тарасова Е. Н., Судакова Н. Д., Голобокова Л. П., Верболова Н. В. Сравнительная характеристика и влияние промстоков и промвыбросов Байкальского ЦБК на химический состав вод Байкала // Состояние и перспективы методологических основ химического и биологического мониторинга поверхностных вод суши: Тез. докл. XXIX Всесоюз. гидрохим. совещ. Т. 3. Ростов н/Д, 1987. С. 89—90.
35. Матвеев А. А. Современное состояние оз. Байкал // Проблемы регионального мониторинга состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеоиздат, 1983. С. 50—55.
36. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А. Д. Семенова. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 541 с.
37. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1979. 447 с.
38. ACS Committee on Environmental Improvement—Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Evaluation in Environmental Chemistry // Anal. Chem. 1980. V. 52. P. 2242—2248.
39. Определение микроэлементов в природных средах. Аналитические исследования и проблемы (на примере Байкальского региона) / А. И. Кузнецова, Л. Л. Петров, В. А. Ветров и др. Новосибирск: ГПИТБ СО РАН, 1994. 84 с. (Аналит. обзор. Сер. Экология; Вып. 30).
40. Manual on water-quality monitoring. Planning and implementation of sampling and field testing // Operation hydrology report № 27. Geneva (Switzerland), 1988. 197 p.
41. Sansoni B., Brunner W., Wolff G. et al. Comparative instrumental multi-element analysis I; comparison of ICP source mass spectrometry with ICP-atomic emission spectrometry. ICP-atomic fluorescence spectrometry and atomic absorption spectrometry for the analysis of natural waters from a granite region // Fresenius Z. Anal. Chem. 1988. V. 331. P. 154—169.
42. Спектрометрические методы определения следов элементов / Под ред. Дж. Вайнфорднера. Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 494 с.

43. Кулматов Р. А., Кист А. А. Многоэлементный нейтронно-активационный анализ водных объектов и его применение в экологических исследованиях // Завод. лаб. 1978. № 12. С. 1482—1485.
44. Чаньшшева Т. А., Шабанова Л. Н., Ювелевич И. Г. и др. Спектральный и масс-спектрометрический анализ воды особой чистоты с концентрированием микропримесей выпариванием // Химия и технология воды. 1981. № 53. С. 419—423.
45. Elemental analysis of biological materials // Technical reports series. № 197. Vienna: IAEA, 1980. 220 p.
46. Kocrtynann S. R., Hopkins C. A. Losses of trace metals during the ashing of biological materials // Analyst. 1976. V. 101. P. 870.
47. Kumpulainen J. Effect of volatility and adsorption during dry ashing on determination of chromium in biological materials // Anal. Chem. Acta. 1977. V. 91. P. 403—405.
48. Gorchuch T. T. The destruction of organic matter. Oxford: Pergamon Press, 1970. 340 p.
49. Никаноров А. М., Жулидов А. В. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 311 с.
50. Ветров В. А., Белова Н. И., Пословин А. Л. Мониторинг некоторых тяжелых металлов и микроэлементов в оз. Байкал с применением нейтронно-активационного анализа: Отчет № Б-659042. М.: Ин-т приклад. геофизики ГУГМС, 1976. 90 с.
51. Ветров В. А. Применение нейтронно-активационного анализа для определения содержания микроэлементов в воде оз. Байкал // Гидрохимические материалы. 1977. Т. 6. С. 74—82.
52. Ветров В. А., Пословин А. Л. Определение потока микроэлементов из атмосферы на водную поверхность с применением нейтронно-активационного анализа // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Т. 3. Л.: Гидрометеиздат, 1980. С. 51—56.
53. Ветров В. А., Белова Н. И., Пословин А. Л. Баланс ртути, свинца, железа, цинка и некоторых других тяжелых металлов и микроэлементов на основе анализа проб природных сред: Отчет № Б-836755. М.: Ин-т приклад. Геофизики ГУГМС, 1979. 18 с.
54. Ветров В. А., Белова Н. И., Пословин А. Л. Некоторые составляющие баланса микроэлементов в Южном Байкале // Вопросы методологии гидрохимических исследований в условиях антропогенного влияния: Тез. докл. XXVII Всесоюз. гидрохим. совещ. Ч. 1. Л.: Гидрометеиздат, 1979. С. 49.
55. Моргулис Т. Е., Кузнецова А. И., Райхбаум Я. Д. Спектральное определение металлов в сточных водах // Завод. лаб. 1977. № 5. С. 429—432.
56. Ветров В. А., Белова Н. И., Кузнецова А. И., Пословин А. Л. Тяжелые металлы и микроэлементы в воде оз. Байкал // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Вып. 5. Гидрохимия и донные отложения: Тез. Докл. V Всесоюз. лимнолог. совещ. Иркутск, 1981. С. 23—24.
57. Ветров В. А., Белова Н. И., Пословин А. Л. и др. Мониторинг уровней тяжелых металлов и микроэлементов в природных средах Байкала. Предварительные результаты и проблемы // Проблемы регионального мониторинга состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеиздат, 1983. С. 66—77.
58. Резчиков В. И., Ветров В. А. Использование инструментального нейтронно-активационного анализа для контроля микроэлементов в воде озера Байкал // Тр. НИИ ядерной физики при Томском политехн. ин-те. М.: Энергоатомиздат, 1983. Вып. 10. С. 39—43.
59. Ветров В. А., Кузнецова А. И. Базовые уровни содержания металлов в различных частях водной массы оз. Байкал // География и природ. ресурсы. 1983. № 3. С. 121—129.
60. Бобров В. А., Ветров В. А., Казачевский И. В., Резчиков В. И. Нейтронно-активационный анализ воды, донных отложений и гидробионтов Байкала для мониторинга геохимических потоков в экосистеме озера // Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды: Тр. III Всесоюз. совещ. Л.: Гидрометеиздат, 1987. С. 102—118.
61. Кузнецова А. И. Эмиссионный спектральный анализ при изучении металлов в объектах окружающей среды // Геохимия техногенеза. Новосибирск: Наука, 1986. С. 130—142.

62. Ветров В. А., Коробейникова Л. Г., Кузнецова А. И. Тяжелые металлы в донных отложениях и гидробионтах оз. Байкал // Загрязнение почв и сопредельных сред. М.: Гидрометеоиздат, 1988. С. 79—88. (Тр. ИЭМ АН СССР; Вып. 16 (133)).
63. Кузнецова А. И., Ветров В. А., Резников В. И., Цыханский В. Д. Применение комплекса аналитических методов для геохимического мониторинга природных объектов // Геохимия техногенных процессов. М.: Наука, 1990. С. 123—137.
64. Казачевский И. В., Ветров В. А., Трасс Х. Х. Нейтронно-активационный анализ лишайников, хвои кедра и пихты для контроля загрязнения атмосферного воздуха в Южном Прибайкалье // Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды: Тр. III Всесоюз. совещ. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. С. 91—102.
65. Смирнова Е. В., Кузнецова А. И., Чумакова Н. Л. Атомно-эмиссионный спектральный анализ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1993. 226 с.
66. Kuznetsova A. I., Morgulis T. E. Investigation of internal standardisation for atomic emission spectrometric analysis with d. c. arc excitation // J. Anal. Atomic Spectrometry. 1988. V. 3, № 10. P. 973—977.
67. Keith L. H. et al. Principles of environmental analysis // Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 2210—2218.
68. Кузнецова А. И., Чумакова Н. Л. О результатах атомно-эмиссионного анализа стандартных образцов GXR-1 и GXR-6 // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42, № 11. С. 1977—1983.
69. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ / Сост. Н. В. Арнаутов. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1987. 203 с.
70. Лончих С. В., Петров Л. Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука, 1988. 273 с.
71. Пройдакова О. А., Цыханский В. Д., Матвеева Л. Н. и др. Физико-химические методы при определении макро- и микроэлементов в объектах окружающей среды // Геохимия техногенеза. Новосибирск: Наука, 1986. С. 124—130.
72. Parr R. N. Survey of currently available reference materials for use in connection with the determination of trace elements in biological materials. Vienna: IAEA, 1988. 22 p.
73. International Atomic Energy Agency. Analytical quality control services. Intercomparison runs reference materials. Vienna: IAEA, 1991. 92 p.
74. ГОСТ 27384-87. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. М.: Изд-во стандартов, 1987. 11 с.
75. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под ред. Г. С. Остроумова. М.: Недра, 1979. 400 с.
76. Ветров В. А. Некоторые вопросы построения системы наблюдений за гидрохимическим состоянием оз. Байкал // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Т. 7. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. С. 37—50.
77. Матвеев А. А., Аниканов А. М. Микроэлементы оз. Байкал // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Гидрохимия и качество вод: Тез. докл. IV лимнолог. совещ. Лиственничное-на-Байкале, 1977. С. 91.
78. Белова Н. И., Ветров В. А., Пословин А. Л. Определение фоновых концентраций железа, кобальта, ртути, хрома и других микроэлементов в Южном Байкале с применением нейтронно-активационного анализа // Там же. С. 88—90.
79. Белова Н. И., Ветров В. А. Определение ртути в воде озера Байкал // Гидрохимические материалы. 1987. Т. 97. С. 127—132.
80. Ветров В. А., Белова Н. И. Базовые уровни и миграционная способность микроэлементов в незагрязненных пресных и ультрапресных водах суши // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Т. 2. Л.: Гидрометеоиздат, 1979. С. 74—86.
81. Юшкан Е. И., Чичева Т. Б., Лаврентьева Е. В. Фоновое содержание свинца, ртути, мышьяка и кадмия в природных средах (по мировым данным) // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Вып. 1. М.: Гидрометеоиздат, 1982. С. 14—35.

82. Ломоносов И. С., Пампура В. Д., Гапон А. Е. и др. Металлы в воде и донных отложениях Южного Байкала и его притоков // Мониторинг состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеоздат, 1991. С. 76—94.
83. Meill M., Iverfield A., Hakanson L. Mercury in the surface water of Swedish forest lakes // Water, Air and Soil Pollution. 1991. V. 56. P. 439—453.
84. Iverfield A. Occurance and turnover of atmospheric mercury over the Nordic countries // Ibid. P. 411—431.
85. Helsel D. R. Less than obvious // Environ. Sci. Technol. 1990. V. 24, № 12. P. 1767—1774.
86. Вотинцев К. К. Гидрохимия // Проблемы Байкала / Под ред. Г. И. Галазия, К. К. Вотинцева. Новосибирск: Наука, 1978. С. 124—145.
87. Вотинцев К. К., Мизандронцев И. Б. О проекте стандарта показателей качества вод озера Байкал // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Вып. 5. Гидрохимия и донные отложения: Тез. докл. V Всесоюз. лимнолог. совещ. Иркутск, 1981. С. 26—28.
88. Хитров В. Г., Белоусов Г. Е., Божевольскова Н. А. и др. Надежность анализа горных пород. М.: Наука, 1985. С. 46—50.
89. Остромогильский А. Х., Анохин Ю. А., Белова Н. И. Изучение статистических характеристик гидрохимических показателей, концентраций нефтепродуктов и микроэлементов в воде озера Байкал // Совершенствование регионального мониторинга состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеоздат, 1985. С. 235—242.
90. Гавришин А. И. Гидрохимические исследования с применением математической статистики и ЭВМ. М.: Недра, 1974. 145 с.
91. Остромогильский А. Х., Анохин Ю. А. Логнормальное распределение и его использование для оценки изменений концентраций загрязняющих веществ в компонентах природной среды // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Л.: Гидрометеоздат, 1983. Т. 6. С. 183—189.
92. Кузнецова А. И., Чумакова Н. Л. Оценка влияния неоднородности минеральных проб на результаты атомно-эмиссионного анализа // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, вып. 2. С. 301—308.
93. Bradford G. R., Bair F. L., Hunsaker V. Trace and major element content of 170 High Sierra lakes in California // Limnology and oceanography. 1968. V. 13, № 3. P. 526—530.
94. Salby B. A., Steinnes E. Multielemental neutron activation analysis of fresh water using Ge-Li gamma spectrometry // Anal. Chem. 1975. V. 47. P. 1011—1022.
95. Falkner K. K., Measures C. I., Herbelin S. E., Edmord J. M. The major and minor element geochemistry of Lake Baikal // Limnology and oceanography. 1991. V. 36, № 3. P. 413—423.
96. Ярошевский А. А. Кларки геосфер // Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. М.: Недра, 1990. С. 7—14.
97. Израэль Ю. А., Анохин Ю. А., Остромогильский А. Х. и др. Имитационно-балансовая математическая модель региона оз. Байкал как инструмент всестороннего анализа долгосрочного прогнозирования и определения допустимых нагрузок воздействия народнохозяйственной деятельности на качество окружающей среды и состояние экологических систем // Всесторонний анализ окружающей природной среды: Тр. II сов.-амер. симпоз. Л.: Гидрометеоздат, 1976. С. 246—265.
98. Тарасова Е. Н. Органическое вещество вод Южного Байкала. Новосибирск: Наука, 1976. 147 с.
99. Киплинг Ч. Цикл двуокиси углерода. Резервуарные модели для описания обмена атмосферной двуокиси углерода с океанами и растительностью суши // Химия нижней атмосферы. М.: Мир, 1976. С. 311—401.
100. Harremoes P. Prediction of pollution from planned wastewater outfalls // J. Water Poll. Contr. Fed. 1966. V. 38, № 8. P. 1323—1333.
101. Вотинцев К. К. Химический баланс оз. Байкал и некоторые аспекты прогнозирования его возможных изменений // География и природ. ресурсы. 1982. № 3. С. 50—55.
102. Корж В. Д. Геохимия элементного состава гидросферы. М.: Наука, 1991. 243 с.

103. Белова Н. И. Изучение современного микроэлементного состава воды озера Байкал и прогноз его возможных изменений: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1987. 146 с.
104. Вотивцев К. К., Глазунов И. В., Толмачева А. П. Гидрохимия рек бассейна озера Байкал. М.: Наука, 1965. 495 с.
105. Ветров В. А., Кузнецова А. И., Хицкая Е. В. Металлы в водах притоков Байкала // География и природ. ресурсы. 1986. № 3. С. 88—94.
106. Ветров В. А., Кузнецова А. И., Савенчук Н. М. Влияние Селенгинского ЦКК на сток с водами реки Селенги минеральных веществ и металлов в озеро Байкал // Региональный мониторинг состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеоздат, 1987. С. 162—175.
107. Ветров В. А., Белова Н. И. Микроэлементы в незагрязненных пресных и ультрапресных поверхностных водах суши. Обнинск: ВНИИГМИ-МЦД, 1979. 57 с. (Обзор. Сер.: Загрязнение и охрана окружающей среды).
108. Вакуловский С. М. Радиоактивное загрязнение водных объектов // Чернобыль: Радиоактивное загрязнение природных сред / Под ред. Ю. А. Израэля. Л.: Гидрометеоздат, 1990. С. 184.
109. Матвеев А. А., Сидоренко Н. Ф., Котова С. И. Современное состояние основных элементов химического баланса веществ воды оз. Байкал // Гидрохимические материалы. 1977. Т. 6. С. 3—7.
110. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М.: Изд. АН СССР, 1957. 238 с.
111. Поповская Т. И. Фитопланктон // Проблемы Байкала. Новосибирск: Наука, 1978. С. 158—168.
112. Шимараев М. Н. и др. О водообменных процессах и распределении трития // Формирование и динамика байкальских вод / Под ред. М. Н. Шимараева, Н. П. Ладейщикова. Новосибирск: Наука, 1986. С. 95—109.
113. Ветров В. А., Алексеенко В. А., Пословин А. Л., Толоконников А. В. Чернобыльские радионуклиды в компонентах экосистемы Байкала как метка дальнего переноса атмосферных загрязнений // Мониторинг и оценка состояния Байкала и Прибайкалья. Л.: Гидрометеоздат, 1991. С. 108—113.
114. Edgington D. N. et al. Sedimentation rates, residence times and radionuclide inventories in Lake Baikal from ^{137}Cs and ^{210}Pb in sediment cores // Nature. 1991. V. 350. P. 601—604.
115. Пампура В. Д., Сандимиров И. В. Радиогеохимические исследования экосистемы оз. Байкал // Геология и геофизика. 1993. № 10—11. С. 192—200.
116. Бобовникова Ц. И., Вирченко Е. П., Дибцева А. В. и др. Морские млекопитающие как индикаторы загрязнения фоновых районов хлорорганическими пестицидами и полихлорбифенилами // Совершенствование регионального мониторинга состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеоздат, 1985. С. 49—54.
117. Анохин Ю. А., Кириухин В. П., Митрошков А. В. и др. Поступление загрязняющих веществ в озеро Байкал с речными водами // Мониторинг состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеоздат, 1991. С. 59—61.
118. Оболкин В. А. и др. Кислотность атмосферных выпадений в регионе Байкала // Метеорология и гидрология. 1991. № 1. С. 55—60.
119. Winchester J. W., Nifong G. D. Water pollution in lake Michigan by trace elements from aerosol fallout // Water, Air and Soil Pollution. 1971. V. 1, № 1. P. 50—64.
120. Ветров В. А., Мельникова Р. Д., Кабинова Г. М. Нейтронно-активационный анализ снежного покрова в фоновых районах региона оз. Байкал // Полупроводниковая спектрометрия в геологии и геохимии. Новосибирск, 1983. С. 110—119.
121. Ветров В. А., Пословин А. Л., Бобров В. А. Нейтронно-активационный анализ снежных осадков для мониторинга потока микроэлементов из атмосферы в озеро Байкал // Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды: Тр. II Всесоюз. совещ. Л.: Гидрометеоздат, 1985. С. 211—218.
122. Виноградов А. П. Среднее содержание элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 5—17.

123. Остромогильский А. Х., Анохин Ю. А., Ветров В. А. и др. Микроэлементы в атмосфере фоновых районов суши и океана. Обнинск: ВНИИГМИ-МЦД, 1981. 42 с. (Обзор. Сер.: Контроль загрязнения природной среды).
124. Ветров В. А., Климашевская З. А. Мониторинг загрязнения поверхности суши и озера Байкал неорганическими компонентами атмосферных выбросов Байкальского ЦБК // Совершенствование регионального мониторинга состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеиздат, 1985. С. 136—157.
125. Галазий Г. И. Пути познания Байкала. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 286 с.
126. Анохин Ю. А., Остромогильский А. Х., Кокорин А. О. Общий баланс химических веществ в озере Байкал // Мониторинг состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеиздат, 1991. С. 161.
127. Виженский В. А. Балансовая модель циркуляции свинца и кадмия в регионе оз. Байкал // Мониторинг окружающей природной среды. М.: Гидрометеиздат, 1986. С. 27—40.
128. Голдырев Г. С. Осадкообразование и четвертичная история котловины Байкала. Новосибирск: Наука, 1982. 181 с.
129. Ветров В. А., Бобров В. А., Голдырев Г. С., Кузнецова А. И. Элементный состав глубоководных илов Байкала // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Вып. 5. Метеорология и климат, геолитодинамика, осадкообразование: Тез. докл. VI Всесоюз. лимнолог. совещ. Иркутск, 1985. С. 81—82.
130. Ветров В. А., Кузнецова А. И. Химический состав донных отложений озера Байкал: современное состояние и мониторинг // География и природ. ресурсы. 1992. № 3. С. 93—102.
131. Petrov L. L. et al. Two reference samples for assessing analytical data reliability in geochemical investigations // *Geochem. Newsletter*. 1991. V. 15, № 1. P. 135—137.
132. Мизандронцев И. Б. Осадкообразование // Проблемы Байкала. Новосибирск: Наука. 1978. С. 33—45.
133. Вотинцев К. К. К вопросу о современном осадкообразовании в Байкале // Докл. АН СССР. 1967. Т. 174, № 2. С. 419—422.
134. Грошева Е. И., Климашевская З. А., Зайчик В. Е., Дубровин А. П. Микроэлементный состав мышечной ткани рыб в дельтовой зоне р. Селенги // Мониторинг и оценка состояния Байкала и Прибайкалья. Л.: Гидрометеиздат, 1991. С. 229—231.
135. Пословин А. Л., Остромогильский А. Х. О влиянии аэрозолей на формирование элементного состава снежного покрова // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеиздат, 1984. Вып. 2. С. 156—161.
136. Пампура В. Д., Кузьмин М. И., Гвоздков А. Н. и др. Геохимия современной седиментации оз. Байкал // Геология и геофизика. 1993. № 10—11. С. 52—66.
137. Кузнецова Н. А., Грошева Е. И., Климашевская З. А. Микроэлементы в донных отложениях озера Байкал // Мониторинг состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеиздат, 1991. С. 94—97.
138. Виноградов А. П. Геохимия океана. М.: Наука, 1989. 219 с.
139. Turekian K. K., Wedepohl K. H. Distribution of the elements in some major units of earth's crust // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1961. V. 72, № 2. P. 175—190.
140. Выхристюк Л. А. Поступление основных химических элементов в донные отложения Байкала, особенности их распределения и преобразования // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Морфология, литодинамика, седиментация: Тез. докл. Листвничное-на-Байкале, 1977. С. 70—73.
141. Князева Л. М. Осадкообразование в озерах влажной зоны СССР. Южный Байкал // Образование осадков в современных водоемах. М.: АН СССР, 1954. С. 180—236.
142. Kemp A. L. W., McJunis G. A., Harper N. S. Sedimentation rates and revised sediment budget for Lake Erie // *J. Great Lakes Res.* 1978. № 3. P. 18—29.
143. Sigg L., Strum M., Kistler D. Vertical transport of heavy metals by settling particles in Lake Zurich // *Limnol. Oceanogr.* 1987. V. 32. № 1. P. 112—130.

144. Лут Б. Ф. Общая характеристика рельефа подводной части // Проблемы Байкала. Новосибирск: Наука, 1978. С. 22—33.
145. Андрулайтис Л. Д., Корнакова Э. Ф. Ртуть в донных осадках реки Селенги // Проблемы экологии Прибайкалья: Тез. докл. III Всесоюз. науч. конф. Иркутск, 1988. С. 31.
146. Израэль Ю. А., Филиппова Л. М., Семевский Ф. Н. и др. О некоторых принципах экологического мониторинга в условиях фонового загрязнения окружающей среды // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241, № 1. С. 253—255.
147. Мазепова Г. Д. Фауна, ее особенности, происхождение и эволюция // Проблемы Байкала. Новосибирск: Наука, 1978. С. 181—193.
148. Перельман А. И. Геохимия. М.: Высш. шк., 1979. 423 с.
149. Рожанская Л. И., Иванов В. Н., Егоров В. Н. Некоторые закономерности извлечения из воды металлов и их радионуклидов морскими организмами // Взаимодействие между водой и живым веществом: Тр. Междунар. симпоз. М.: Наука, 1979. Т. 1. С. 235—238.
150. Савенко В. С. Элементный состав океанического планктона // Геохимия. 1988. № 8. С. 1084—1089.
151. Вотинцев К. К., Мещерякова А. И., Поповская Г. И. Первичная продукция // Проблемы Байкала. Новосибирск: Наука, 1978. С. 158—168.
152. Бекман М. Ю., Афанасьева Э. Л. Распределение продукции макрогектопуса // Биологическая продуктивность пелагиали Байкала и ее изменчивость. Новосибирск: Наука, 1977. С. 76—98. (Тр./ Лимнол. ин-та СО АН СССР; Т. 19(39)).
153. Анохин Ю. А., Куликова И. Л., Политов С. В., Сурнин В. А. Миграция и баланс микроэлементов в трофических цепях водной и наземной экосистем // Мониторинг и оценка состояния Байкала и Прибайкалья. Л.: Гидрометеиздат, 1991. С. 120—135.
154. Афанасьева Э. Л. Зоопланктон // Проблемы Байкала. Новосибирск: Наука, 1978. С. 193—198.
155. Черепанов В. В. Структура и продуктивность донного населения // Там же. С. 199—218.
156. Сапрыкин А. В. Исследование закономерностей миграции ртути в поверхностных водах на основе натуральных наблюдений и модельных экспериментов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1995. 20 с.
157. Ветров В. А., Чугай В. В. Беспозвоночные как индикаторы загрязнения фоновых пресноводных экосистем тяжелыми металлами // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Л.: Гидрометеиздат, 1988. Т. 11. С. 61—75.
158. Коряков Е. А. Рыбы // Проблемы Байкала. Новосибирск: Наука, 1978. С. 218—228.
159. Friant S. L. Trace metal concentrations in selected biological, sediment and water column samples in a northern New England river // Water, Air and Soil Pollution. 1979. V. 11, № 3. P. 455—465.
160. Грошева Е. И., Бейм А. М. Феномен концентрирования рубидия тканями гидробионтов // IV Объед. междунар. симпоз. по проблемам прикладной геохимии, посвящ. памяти акад. Л. В. Таусона: Тезисы. Т. 2. Иркутск, 1994. С. 112.
161. Ветров В. А., Корнакова Э. Ф., Кузнецова А. И., Коробейникова Л. Г. Содержание металлов в рыбах Байкала // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Л.: Гидрометеиздат, 1989. Т. 12. С. 88—100.
162. Корнакова Э. Ф., Кузнецова А. И., Пастухов В. Д. Содержание некоторых микроэлементов в тканях нерпы Байкала // Проблемы экологии Прибайкалья: Тез. докл. III Всесоюз. науч. конф. Т. 4. Иркутск, 1988. С. 96.
163. Гормосов Д. Д., Яблоков А. В. Научные основы контроля качества воды по гидробиологическим показателям // Морские млекопитающие как индикаторы загрязнения Мирового океана. Л.: Гидрометеиздат, 1981. С. 110—116.
164. Грошева Е. И., Зайчик В. Е., Пастухов М. В. Элементный состав тканей байкальской нерпы // IV Объед. междунар. симпоз. по проблемам прикладной геохимии, посвящ. памяти акад. Л. В. Таусона: Тезисы. Т. 2. Иркутск, 1994. С. 112—113.

165. Рехколайнен Г. И., Гульнева Н. Ф. Рентгенофлуоресцентный анализ хвои сосны и ели как метод контроля техногенных загрязнений // Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды: Тр. II Всесоюз. совещ. Л.: Гидрометеиздат, 1985. С. 221—230.
166. Lacksovitra R., Oekonnen H. Epiphytic lichen vegetation and element contents of *Hypogymnia physodes* and pine needles examined as indicators of air pollution at Kokkola. W. Finland // *Ann. Bot. Fennici*. 1977. V. 14. P. 112—130.
167. Nieboer E., Richardson D. N., Tomassini F. D. Mineral uptake and release by lichens: an overview // *The Biologist*. 1978. V. 81, № 2. P. 226—246.
168. Kraak M. H. S. et al. Biomonitoring of heavy Metals in the western European rivers Rhine and Meuse using the freshwater mussel *Dreissena polymorpha* // *Environment Pollution*. 1991. V. 74. P. 101—114.
169. Hakanson L. Mercury in fish — geographical and temporal perspectives // *Water, Air and Soil Pollution*. 1991. V. 55. P. 159—177.
170. Ветров В. А., Сергиенко Г. И., Белова Н. И. и др. Оценка изменения микроэлементного состава прибрежных вод Южного Байкала // *Круговорот вещества и энергии в водоемах*. Вып. 8. Антропогенное влияние на водоемы: Тез. докл. V Всесоюз. лимнолог. совещ. Иркутск, 1981. С. 19—21.
171. Ветров В. А., Бейм А. М., Белова Н. И. и др. Оценка влияния промышленных стоков Байкальского целлюлозно-бумажного комбината на микроэлементный состав вод Южного Байкала // *Влияние фенольных соединений на гидробионтов*. Иркутск, 1981. С. 97—103.
172. Ветров В. А., Пословин А. Л. Вклад атмосферных выбросов Байкальского ЦБК в поток пыли и некоторых химических элементов из атмосферы на поверхность Южного Байкала // *Круговорот вещества и энергии в водоемах*. Вып. 8. Антропогенное влияние на водоемы: Тез. докл. V Всесоюз. лимнолог. совещ. Иркутск, 1981. С. 21—23.
173. Кузнецова А. И., Пройдакова О. А., Ветров В. А. Элементный состав атмосферных выбросов сульфат-целлюлозного производства // I Всесоюз. совещ. “Геохимия техногенеза”: Тез. докл. Т. III. Иркутск, 1985. С. 96—99.
174. Ветров В. А., Бейм А. М., Кузнецова А. И., Корнакова Э. Ф. Содержание некоторых тяжелых металлов и микроэлементов в тканях байкальских гидробионтов // *Проблемы экологии Прибайкалья: Тез. докл. всесоюз. науч. конф. Т. V*. Иркутск, 1982. С. 33—34.
175. Ветров В. А., Климашевская З. А. Влияние газопылевых выбросов Байкальского целлюлозно-бумажного комбината на атмосферный поток химических веществ в окружающем регионе // *Охрана природы от загрязнения предприятиями целлюлозно-бумажной промышленности*. Л., 1983. С. 113—125.
176. Ветров В. А. Экологический подход к нормированию качества сточных вод Байкальского целлюлозно-бумажного комбината по минеральным компонентам // Там же. С. 56—65.
177. Ветров В. А. О мониторинге гидрогеохимического состояния больших слабoproточных водоемов на примере оз. Байкал // I Всесоюз. совещ. “Геохимия техногенеза”: Тез. докл. Т. III. Иркутск, 1985. С. 42—43.
178. Ветров В. А. Эколого-гидрохимический подход к нормированию предельно-допустимых выбросов неорганических веществ Байкальским ЦБК на озеро Байкал и контроль зоны влияния // *Региональный мониторинг состояния озера Байкал*. Л.: Гидрометеиздат, 1987. С. 42—53.
179. Власенко В. В. К вопросу выявления контура атмосферных загрязнений на юге озера Байкал // *Круговорот вещества и энергии в озерах и водохранилищах: Тез. докл. к 3-му Всесоюз. лимнолог. совещ. Вып. 2. Лиственничное-на-Байкале*, 1973. С. 65—68.
180. Матвеев А. А., Михайлова Н. К., Крупеня Л. М. Влияние Байкальского целлюлозного завода на загрязнение снежного покрова озера // *Гидрохимические материалы*. 1975. Т. 3. С. 11—19.
181. Матвеев А. А., Михайлова Н. К., Грудзинская О. И. и др. Атмосферная составляющая химического баланса оз. Байкал // Там же. С. 3—10.
182. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М.: Мир, 1965. 420 с.

183. Ветров В. А., Гусев В. С., Декин С. А., Петрусов С. С. Специфика радиометра для трассерных экспериментов // Вопросы атомной науки и техники. Ядерное приборостроение. М.: Атомиздат, 1977. Вып. 35—36, Т. 2. С. 20—28.
184. Ветров В. А., Декин С. А. Изучение распространения примеси с помощью радиоактивного индикатора // Течения в Байкале. Новосибирск: Наука, 1977. С. 133—143.
185. Ветров В. А. Применение радиоактивного индикатора для контроля турбулентного рассеяния загрязняющей примеси в водоемах и реках // Вод. ресурсы. 1990. № 6. С. 79—84.
186. Vetrov V. A. Application of radioactive tracers to measure turbulent dispersion of pollutants in water bodies and rivers // Isotope techniques in water resources development: Proc. Intern. Symp., IAEA, Vienna, 11—15 Mar. 1991. Vienna: IAEA, 1992. P. 724—728.
187. Kullenberg G., Murthy C. R., Westerberg H. An experimental study of diffusion characteristics in the thermocline and hypolimnion regions of Lake Ontario // Proc. 16th Conf. Great Lakes Res. N. Y.: Intern. Assoc. Great Lakes Res., 1974. P. 774—790.
188. Израэль Ю. А., Филиппова Л. М. Оценка и пути достижения желаемого качества окружающей среды // Мониторинг состояния окружающей природной среды: Тр. 1-го сов.-англ. симпози. Л.: Гидрометеоздат, 1977. С. 34—40.
189. Абакумов В. А. Основные направления изменения водных биоценозов в условиях загрязнения окружающей среды // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Л.: Гидрометеоздат, 1979. Т. 2. С. 37—38.
190. Абакумов В. А. Продукционные аспекты биомониторинга пресноводных экосистем // Тр. Зоологического ин-та АН СССР. 1987. Т. 165. С. 51—61.
191. Экологические модификации и критерии экологического нормирования: Тр. междунар. симпози., СССР, Нальчик, 1—12 июня 1990 г. Л.: Гидрометеоздат, 1991. 384 с.
192. Анохин Ю. А., Белова Н. И., Козлов Н. А. и др. Некоторые предварительные результаты анализа данных о загрязнении атмосферных выпадений и воды оз. Байкал // Проблемы регионального мониторинга состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеоздат, 1983. С. 91—96.
193. Ветров В. А., Декин С. А. Определение характеристик разбавления сточных вод в глубоководных водоемах с помощью радиоактивного индикатора на примере оз. Байкал // Материалы V Всесоюз. симпози. по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды. Таллин, 1975. С. 53—58.
194. Ежегодник качества поверхностных вод Российской Федерации. 1992 год. Обнинск: ВНИИГМИ-МЦД, 1993. С. 13—14.
195. Матвеев А. А., Тезикова Н. Б. Индикация загрязненности озерных акваторий сточными водами предприятий целлюлозно-бумажной промышленности по групповому составу низкомолекулярных органических кислот // Гидрохимические материалы. 1981. Т. 9. С. 75—82.
196. Ветров В. А., Острогомилский А. Х., Семенов И. В. Оценка зоны влияния сточных вод в крупном водоеме на основе статистической обработки гидрохимических данных // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Вып. 8. Антропогенное влияние на водоемы: Тез. докл. IV Всесоюз. лимнологич. совещ. Лиственичное-на-Байкале, 1977. С. 96—99.
197. Пампура В. Д., Гвоздков А. Н. Оценка загрязнения донных осадков оз. Байкал промстоками БЦБК // IV Объед. междунар. симпози. по проблемам прикладной геохимии, посвящ. памяти акад. Л. В. Таусона: Тезисы. Т. 2. Иркутск, 1994. С. 132—133.
198. Ветров В. А., Нежданов Г. А., Сивинцев Ю. В. О мониторинге гамма-излучающих радионуклидов в воде оз. Байкал // Проблемы регионального мониторинга состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеоздат, 1983. С. 100—102.
199. Коган Р. М., Назаров И. М., Фридман Ш. Д. Основы гамма-спектрометрии природных сред. М.: Атомиздат, 1969. 468 с.
200. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М.: Высш. шк., 1975. 341 с.
201. Болтгнева Л. И., Израэль Ю. А., Ионов В. А., Назаров И. М. Глобальное загрязнение ^{137}Cs и ^{90}Sr и дозы внешнего облучения на территории СССР // Атом. энергия. 1977. Т. 42, вып. 5. С. 355—370.

202. Махонько К. П., Работнова Ф. А., Волокитин А. А. Оценка загрязнения почвы ^{137}Cs на территории СССР в 1988 г. // Атом. энергия. 1990. Т. 68, вып. 4. С. 262—264.
203. Силантьев А. Н., Шкуратова И. Г. Обнаружение промышленных загрязнений почвы и атмосферных выпадений на фоне глобального загрязнения. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 374 с.
204. Виноградов А. П. Среднее содержание элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 4—14.
205. Ионизирующая радиация: Источники и биологические эффекты. Науч. ком. ООН по действию атомной радиации: Докл. за 1981 г. Генеральной Ассамблее с прилож. Нью-Йорк: ООН, 1982. Т. II. 348 с.
206. Ветров В. А., Алексеенко В. А., Пословин А. Л. и др. Использование чернобыльского ^{134}Cs для изучения смыва атмосферной примеси с природных водосборов // Вод. ресурсы. 1990. № 6. С. 79—84.
207. Ветров В. А. Нарботка в реакторе и суммарный выброс радионуклидов // Чернобыль: радиоактивное загрязнение природных сред / Под ред. Ю. А. Израэля. Л.: Гидрометеиздат, 1990. С. 73—79.
208. Ветров В. А., Алексеенко В. А. Модуль выноса некоторых радионуклидов с речных водосборов в до- и послечернобыльский периоды и прогноз радиоактивного загрязнения речных вод // Метеорология и гидрология. 1992. № 11. С. 21—28.
209. Пампура В. Д., Барсукова К. В., Павлоцкая Ф. И. и др. Искусственные радионуклиды в донных осадках оз. Байкал // Геохимические пути миграции искусственных радионуклидов в биосфере: Тез. докл. V конф. Пушино, 1991. С. 55.
210. Израэль Ю. А., Ветров В. А., Петров В. Н., Стукин Е. Д. Динамика выхода радиоактивных продуктов и формирование зон загрязнения // Чернобыль: радиоактивное загрязнение природных сред / Под ред. Ю. А. Израэля. Л.: Гидрометеиздат, 1990. С. 84.
211. Буянов Н. В., Лаптев М. И., Осколкова Н. М. Извлечение ^{90}Sr и ^{137}Cs гидробионтами различных трофических уровней пресноводных слабоминерализованных водоемов // Взаимодействие между водой и живым веществом: Тр. междунар. симпоз. М.: Наука, 1979. Т. 1. С. 248—251.
212. Махонько К. П., Силантьев А. Н., Шкуратова И. Г. Контроль за радиоактивным загрязнением природной среды в окрестностях АЭС. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 420 с.
213. Стыро Д. Б., Бумялене Ж. В., Погребняк Е. В. и др. Распределение объемной активности радионуклидов искусственного происхождения в поверхностных и глубинных водах Балтийского моря осенью 1989 г. // Атом. энергия. 1992. Т. 72, вып. 4. С. 397—400.
214. Галазий С. Г., Корнакова Э. Ф., Кузнецова А. И. Некоторые эколого-физиологические и биохимические характеристики пелагического бокоплава Байкала // Советско-польский симпозиум “100-летие исследований полейков в Восточной Сибири и на Байкале”: Тез. докл. Иркутск, 1989. С. 13—15.
215. Источники и действие ионизирующей радиации. Науч. ком. ООН по действию атомной радиации: Докл. за 1977 г. Генеральной Ассамблее с прилож. Нью-Йорк: ООН, 1978. Т. 1. 292 с.
216. Гавшин В. М., Сухоруков Ф. В., Маликова И. Н., Бобров В. А. Источники техногенных радионуклидов в ландшафтах Южной Сибири // IV Объед. междунар. симпоз. по проблемам прикладной геохимии, посвящ. памяти акад. Л. В. Таусона: Тезисы. Т. 2. Иркутск, 1994. С. 37—38.
217. Галиев С. Д., Моложавая О. А., Афонина Т. Е. Углеводороды как составляющий элемент биохимических полей Байкала // Региональный мониторинг состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеиздат, 1987. С. 120—128.
218. Макаренко Ф. А., Зверев В. П. Подземный химический сток на территории СССР // Литология и полез. ископаемые. 1970. № 6. С. 30—37.
219. Писарский Б. И., Хаустов А. П. Подземный химический сток рек бассейна оз. Байкал // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Гидрохимия и качество вод: Тез. докл. к 4-му Всесоюз. лимнологич. совещ. Лиственничное-на-Байкале, 1977. С. 95—98.

220. Корнакова Э. Ф., Ветров В. А., Казачевский И. В., Кузнецова А. И. О содержании микроэлементов в тканях байкальских гидробионтов // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Вып. III. Структура, продуктивность и функционирование сообществ водных организмов: Материалы к VI Всесоюз. лимнологич. совещ. Иркутск, 1985. С. 117—118.

221. Корнакова Э. Ф. Микроэлементный состав гидробионтов // Прогнозирование экологических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. С. 121—124.

222. Ветров В. А., Бейм А. М., Кузнецова А. И., Корнакова Э. Ф. Содержание некоторых тяжелых металлов и микроэлементов в тканях байкальских гидробионтов // Проблемы экологии Прибайкалья: Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. Т. V. Иркутск, 1982. С. 33—34.

223. Медведев В. И., Китаев Н. А., Мясников А. А. и др. Распределение ^{137}Cs в почвах Прибайкалья // Геохимия. 1996. Т. 349, № 1. С. 93—96.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Введение. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ПРОБЛЕМЕ ЗАЩИТЫ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ РЕГИОНА ОЗЕРА БАЙКАЛ ОТ ТЕХНОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ	5
Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РЕГИОНЕ	10
1.1 Геологическая история и физико-географические условия	—
1.2 Хозяйственная инфраструктура и техногенные источники загрязнения окружающей среды	17
1.3 Мониторинг состояния природной среды	19
Глава 2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ОБЪЕКТАХ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ	22
2.1. Требования к аналитическим методам определения фоновых уровней микроэлементов в природных объектах	—
2.2. Отбор и подготовка проб к анализу	25
2.3. Методы анализа проб	31
2.4. Межлабораторное сравнение результатов анализа	37
Глава 3. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВОДНОЙ МАССЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ	47
3.1. Определение микроэлементов в воде озера	—
3.2. Статистические характеристики и базовые уровни микроэлементов в водной массе озера	53
3.3. Концепция и задачи экогеохимического мониторинга	64
Глава 4. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВОДАХ ПРИТОКОВ	76
4.1. Отбор проб и определение параметров химического стока	—
4.2. Селенга и Утулик	79
4.3. Другие притоки	86
4.4. Общее поступление в озеро и задачи мониторинга	89
Глава 5. ПОСТУПЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АТМОСФЕРЫ НА ПОВЕРХНОСТЬ ОЗЕРА БАЙКАЛ И ВОДОСБОРНЫЙ БАССЕЙН	93
5.1. Атмосферный аэрозоль	94
5.2. Микроэлементы в атмосферных осадках	95
5.3. Потоки из атмосферы	103
5.4. Задачи мониторинга	108
Глава 6. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ БАЙКАЛА	110
6.1. Глубоководные части озера	—

6.2. Районы с повышенной антропогенной нагрузкой.....	115
6.3. Общая оценка элементного состава донных отложений.....	119
6.4. Задачи мониторинга.....	121
Глава 7. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ЖИВОМ ВЕЩЕСТВЕ БАЙКАЛА	126
7.1. Проблемы биомониторинга микроэлементов.....	—
7.2. Планктон	129
7.3. Бентосные организмы	137
7.4. Рыбы	143
7.5. Нерпа.....	152
7.6. Анализ накопления металлов в водной трофической цепи и задачи мониторинга	155
7.7. Лишайники и хвоя деревьев как объекты фоновое мониторинга	160
Глава 8. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВЫБРОСАХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	169
8.1. Атмосферные выбросы Байкальского ЦБК	—
8.2. Сточные воды Байкальского ЦБК и Селенгинского ЦКК.....	183
8.3. Натурное моделирование разбавления промстоков БЦБК и СЦКК с использованием радиоактивного индикатора.....	186
8.4. Эколого-гидрохимический подход к нормированию качества сточных вод БЦБК и контроль зоны влияния.....	192
Глава 9. РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ БАЙКАЛА	199
9.1. Естественные радионуклиды.....	—
9.2. Техногенные радионуклиды.....	202
9.3. Задачи мониторинга.....	211
Глава 10. ОЦЕНКА И ПРОГНОЗ ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ СРЕД В РЕГИОНЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ	213
10.1. Общая оценка современного эколого-геохимического состояния окружающей среды	—
10.2. Баланс содержания микроэлементов в водной массе озера	215
10.3. Расчетная модель и оценка динамики роста концентраций химических веществ в воде озера	219
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	223

Темат. план вып. изд. СО РАН
на 1996 г., № 143

Научное издание

д-р геол.-мин наук Владимир Александрович ВЕТРОВ
канд. физ.-мат. наук Альбина Ивановна КУЗНЕЦОВА

**МИКРОЭЛЕМЕНТЫ
В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ РЕГИОНА
ОЗЕРА БАЙКАЛ**

Научный редактор
чл.-кор. РАН Михаил Иванович КУЗЬМИН

Утверждено к печати
Институтом геохимии СО РАН

Редактор Р. Н. Ильина
Корректор З. В. Белоусова
Технический редактор О. М. Вараксина
Компьютерная верстка А. В. Владимировой

ЛР № 020909 от 01.09.94. Подписано к печати 10.08.97.
Формат 70×100/16. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 19,3. Уч.-изд. л. 19,8. Тираж 500 экз. Заказ 274.

Издательство СО РАН, НИЦ ОИГГМ
630090, Новосибирск, 90, проспект академика В. А. Коптюга, 3