

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ТАЙФУН»**
(ФГБУ «НПО «Тайфун»)
**Институт проблем мониторинга окружающей среды
(ИПМ)**

УТВЕРЖДАЮ
Зам. ген. директора -
директор ИПМ
ФГБУ «НПО «Тайфун»



В.Г. Булгаков

« ____ » _____ 2015 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
МЕТАЛЛЫ НА БАЙКАЛЬСКОЙ ПРИРОДНОЙ ТЕРРИТОРИИ

**ФЦП "Охрана озера Байкал и социально-экономическое развитие Байкальской
природной территории на 2012-2020 годы"**

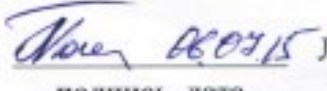
Заведующая лабораторией № 2 ИПМ



Н.Н. Лукьянова

Обнинск 2015 г.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Заведующая лабораторией №2 ИПМ. канд. хим. наук, доцент	 подпись, дата	Н.Н. Лукьянова
Ведущий научный сотрудник, канд. биол. наук	 подпись, дата	Т.Н. Моршина
Старший научный сотрудник канд. Физ.-мат. наук	 подпись, дата	Т.Б. Мамченко
Научный сотрудник	 подпись, дата	Е.П. Вирченко
Научный сотрудник	 подпись, дата	Л.П. Копылова
Научный сотрудник	 подпись, дата	Д.Г. Левшин
Ведущий инженер	 подпись, дата	А.А. Макаренко

РЕФЕРАТ

Отчет 45 с., 23 рис., 7 табл., 18 источников

ОЗЕРО БАЙКАЛ, ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ, ПОЧВЫ, ГИДРОБИОНТЫ, РТУТЬ, МЕТИЛРТУТЬ, МЕТАЛЛЫ, ГРАНУЛОМЕТРИЯ

Объектами исследования являются вода, гидробионты, донные отложения и почвы, отобранные на Байкальской природной территории.

Цель работы – изучение распределения металлов, общей ртути и метилртути в донных отложениях оз. Байкал, накопления металлов в гидробионтах и оценка уровней содержания металлов в почвах прибрежных районов.

В настоящем отчете представлены результаты работы лаборатории № 2 ИПМ ФГБУ «Научно-производственное объединение «Тайфун» по ФЦП "Охрана озера Байкал и социально-экономическое развитие Байкальской природной территории на 2012-2020 годы"

Представлены данные по содержанию ртути, метилртути и металлов в донных отложениях и гидробионтах озера Байкал. Определены уровни фонового содержания металлов в почвах прибрежных районов. Приведена характеристика донных отложений и почв по гранулометрическому составу. Оценены некоторые закономерности распределения элементов в донных отложениях, почвах.

Полученные результаты могут найти применение для решения различных научно-практических задач по охране окружающей среды и рационального природопользования на Байкальской природной территории.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ОТБОР ПРОБ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	5
2. РТУТЬ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ.....	8
3. РТУТЬ В ГИДРОБИОНТАХ.....	13
4. МЕТАЛЛЫ И ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ....	15
5. МЕТАЛЛЫ В РЫБЕ.....	19
6. МЕТАЛЛЫ В ВОДЕ.....	20
7. МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ.....	21
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	26
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	27

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы относятся к числу основных токсикантов и представляют потенциальную опасность для загрязнения окружающей среды озера Байкал. Наиболее токсичной среди тяжелых металлов является ртуть, распространение которой в настоящее время приобрело глобальный масштаб. Ртуть существует в природе в виде неорганических и органических форм. Преобладающей формой ртути в воде, донных отложениях и почвах является неорганическая двухвалентная ртуть, в атмосфере доминирует элементарная ртуть. Метилртуть в окружающей среде появляется практически только при метилировании неорганической ртути и активно накапливается в биологических тканях. Образование и количество метилртути зависит от многих факторов и регулируется процессами метилирования и деметилирования. Геохимический цикл ртути представлен на рис.1.

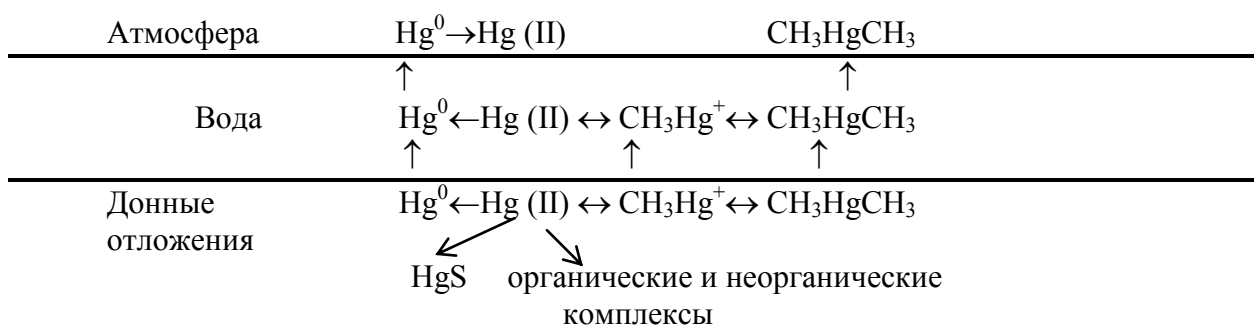


Рисунок 1 – Геохимический цикл ртути

Токсичность метилртути на порядки превышает токсичность неорганических соединений ртути [5, 7]. В донных отложениях содержание метилртути может достигать 10 %, но, как правило, составляет от 0,1 до 3 % от общего содержания [11, 18]. В водной биоте значительная часть ртути присутствует в виде метилртути. В целом, наиболее высокие уровни метилртути наблюдаются в высших звеньях пищевой цепи, ткани крупных и старых особей обычно загрязнены более интенсивно, чем более молодых.

1. ОТБОР ПРОБ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Объекты исследования: пробы донных отложений отобранные в сентябре 2014 г. ФГБУ «Иркутское УГМС» и ФГБУ ГХИ на севере Байкала в районе Байкало-Амурской магистрали (БАМ), на Селенгинском мелководье и в районе Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК), а также пробы донных отложений, почвы, воды и

гидробионтов, отобранные в 2013 г. сотрудниками лаборатории № 5 ИПМ «НПО «ТАЙФУН» и в 2014 г. в ходе совместной экспедиции ИПМ «НПО «ТАЙФУН» и ЛИИ СО РАН.

В районе озера Байкал, прилегающего к трассе Байкало-Амурской магистрали, пробы донных отложений были отобраны в прибрежной полосе вдоль западного, северного и восточного берегов, на участке от мыса Котельниковский до устья реки Томпа, на станциях отбора, расположенных на расстоянии от 0,5 до 1,0 км от берега, в пределах глубин 15-240 м на площади 110 км² (рис. 2). Отбор проб донных отложений в районе Селенгинского мелководья осуществлялся на площади около 1200 км² авандельты на 16 станциях (рис. 3), расположенных на глубинах 5-100 м. В районе БЦБК пробы были отобраны на 30 станциях, расположенных на площади 17 км², в интервале глубин 15-350 м (рис.4). Экспедицией ИПМ «НПО «ТАЙФУН» и ЛИИ СО РАН пробы донных отложений были отобраны, в основном, с глубин не превышающих 10 м.

Пробы почв отбирались в прибрежных зонах с глубины 0-5 см на участках, смежных с отбором донных отложений, на территориях, прилегающих к заповедникам: Баргузинский, Байкало-Ленский, Прибайкальский национальный парк и др. в удалении от источников загрязнения.



Рисунок 2 – Схема отбора проб донных отложений в районе северного Байкала

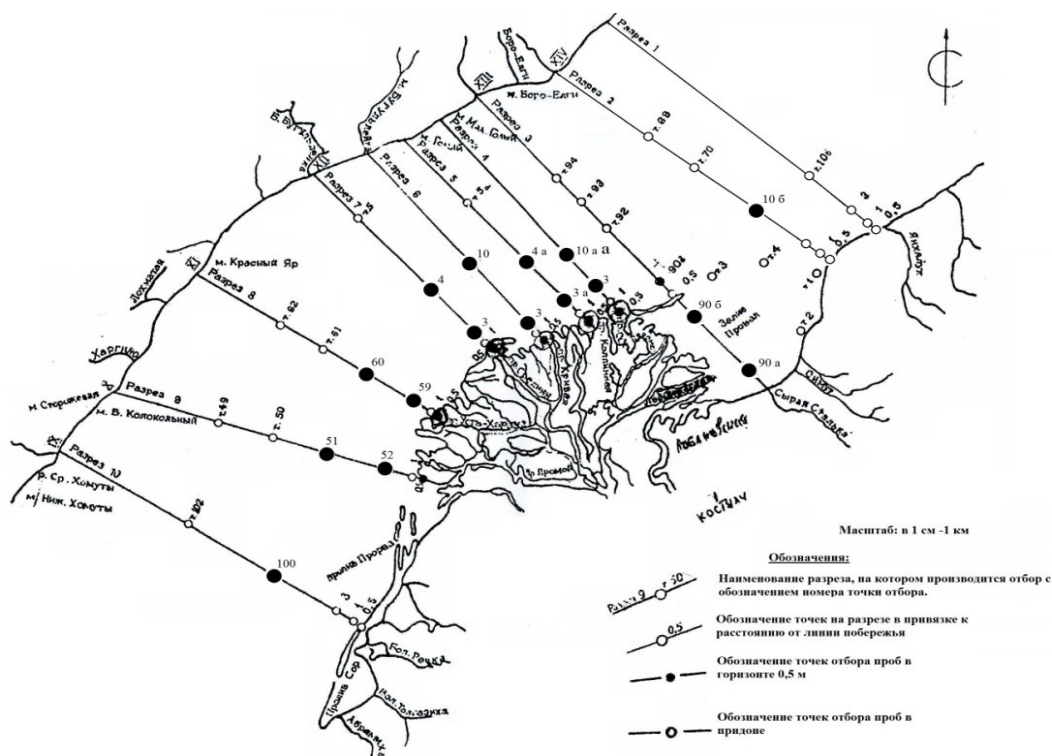


Рисунок 3 – Схема отбора проб донных отложений в районе Селенгинского мелководья

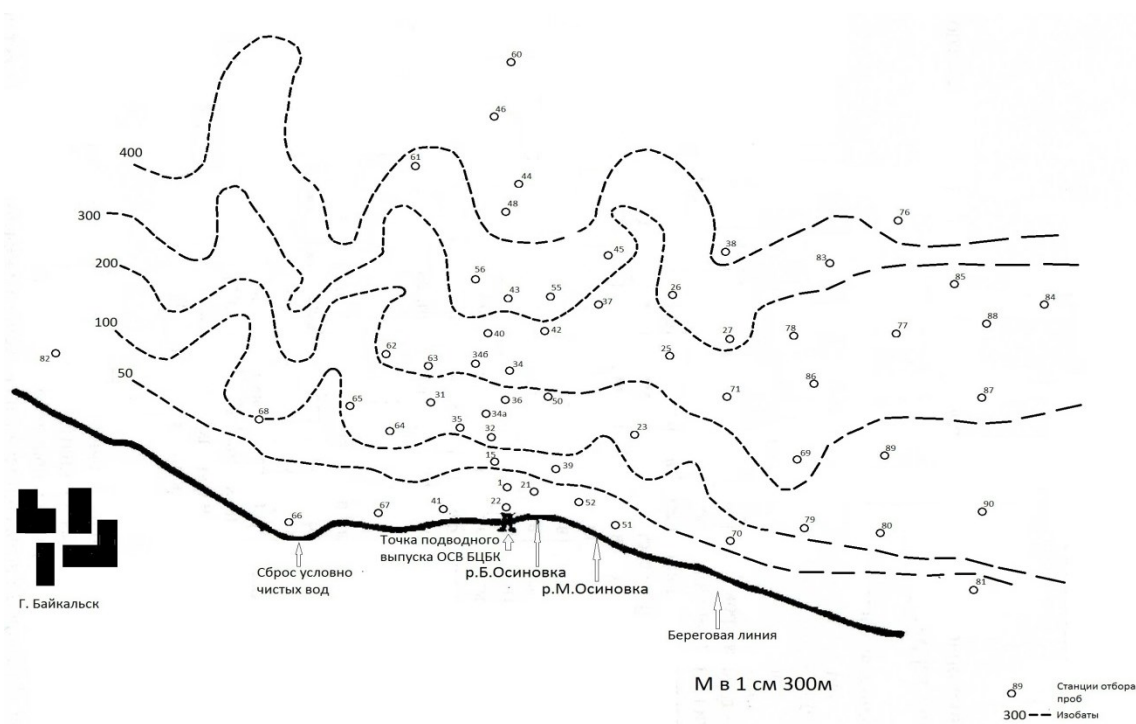


Рисунок 4 – Схема отбора проб донных отложений в районе БЦБК

Определение общей ртути и метилртути в донных отложениях, почвах и гидробионтах проводили методом атомной абсорбции в холодном паре на ртутной

приставке VGA 77 к атомно-абсорбционному спектрофотометру Varian AA 140. Валовую ртуть извлекали смесью азотной, серной и хлорной кислот при нагревании; органическую – экстракцией раствором бромида калия в серной кислоте в присутствии сульфата меди, с последующей экстракцией в толуол, реэкстракцией в тиосульфат натрия и разложением смесью кислот. Предел обнаружения при определении общей ртути – 10 мкг/кг, метилртути – 0,15 мкг/кг. Металлы определяли методом атомной абсорбции в пламенном режиме на спектрофотометре Varian AA 140 и методом атомно-абсорбционной спектроскопии в термическом режиме на спектрофотометре Shimadzu A7000. Анализ органического углерода был выполнен методом сухого сжигания на анализаторе углерода TOC-L, гранулометрический анализ – на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц SALD-2300.

2. РТУТЬ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Содержание общей ртути в донных отложениях озера Байкал характеризуется значительной пространственной изменчивостью с диапазоном колебаний от 7,0 до 64 мкг/кг сухого веса (рис. 5). Среднее содержание ртути на севере Байкала составило $28,9 \pm 16,0$, на Селенгинском мелководье – $27,8 \pm 12,8$ и в районе БЦБК – $33,0 \pm 15,6$ мкг/кг. Содержание ртути в донных отложениях Байкала соответствует средним уровням, установленным для континентальных озер Сибири [9, 6], но ниже чем в чистых донных отложениях озер Канады, Швеции, Аляски и США (табл. 1) [14].

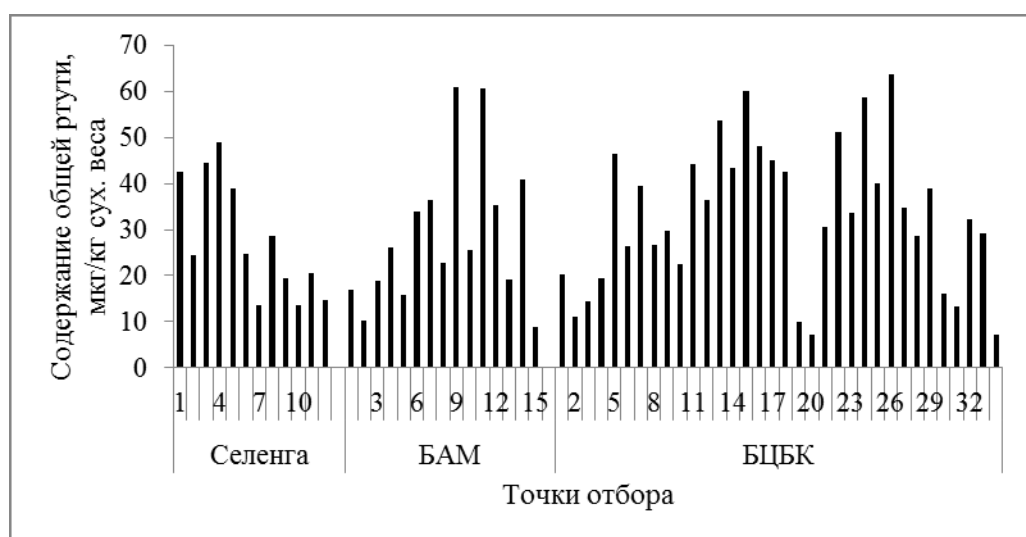


Рисунок 5 – Распределение общей ртути в донных отложениях

Таблица 1 – Содержание ртути и метилртути в пресноводных водоемах мира, мкг/кг

Регион	Общая ртуть	Метилртуть
Байкал	<5,0-61,2	<0,15-2,18
Иркутское водохранилище	1-54	-
Канада	10-159	1,09–2,32
Швеция	20-100	0,6-2,0
Аляска	102-239	0,33-2,38
США	60-660	1,94
Шпицберген	21-48	0,4-1,1
Германия (р. Эльба)	12000	35,0

Одним из наиболее значительных факторов, обуславливающих способность донных отложений концентрировать и удерживать микроэлементы, является гранулометрический состав [3]. В таблице 2 приведена классификация донных отложений по размерам для крупных водоемов, предложенная Безруковым и Лисицыным в 1960 г. и дополненная Шепардом в 1976 г. [1, 10].

Таблица 2 – Классификация донных осадков (Безруков, Лисицын, 1960; Шепард, 1976).

Группы осадков	Типы осадков	Размер преобладающих частиц, мм
Грубообломочные (псефиты)	Гравий мелкий	2-1
Песчаные (псамиты)	Пески: крупные средние мелкие	1-0,5 0,5-0,25 0,25-0,1
Алевритовые (алевриты)	Алевриты крупные Мелкоалевритовые илы	0,1-0,05 0,05-0,01
Глинистые (пелиты)	пелиты	< 0,01

Диаграммы распределения фракционного состава донных отложений в разных районах озера показали, что в большинстве исследованных проб преобладают алевритовые фракции и песок, доля пелитового ила не превышает 10-15% (рис. 6-8). На Селенгинском мелководье 33 % проанализированных проб относятся к алеврито-пелитовому типу, 67 % - к песчано-алевритовому и песчаному. На севере 27 % можно отнести к алеврито-пелитовому типу, остальные – к алеврито-песчаному и песку. В

районе БЦБК содержание мелких фракций выше: 55 % проб относится к алеврито-пелитовому типу, 45% - к алеврито-песчаному и песку.

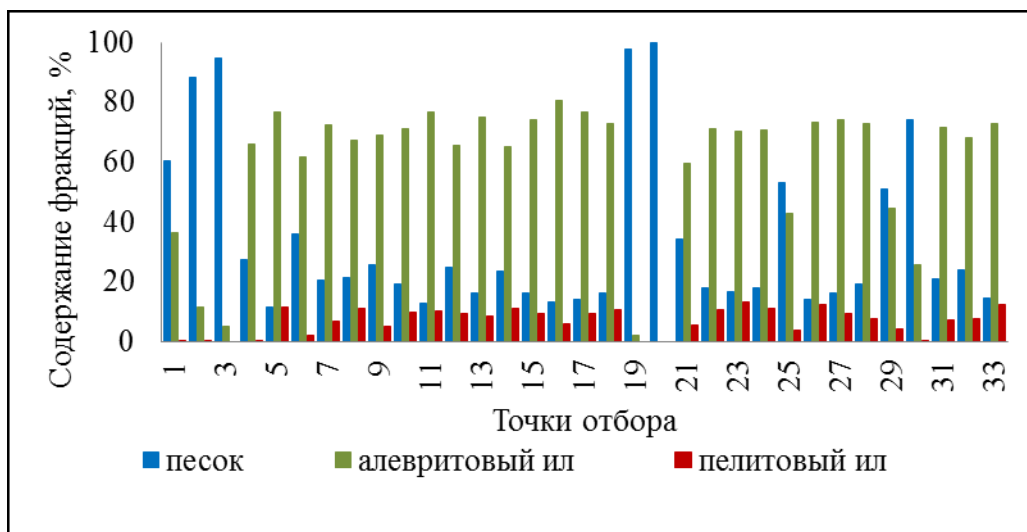


Рисунок 6 – Гранулометрический состав донных отложений в районе БЦБК

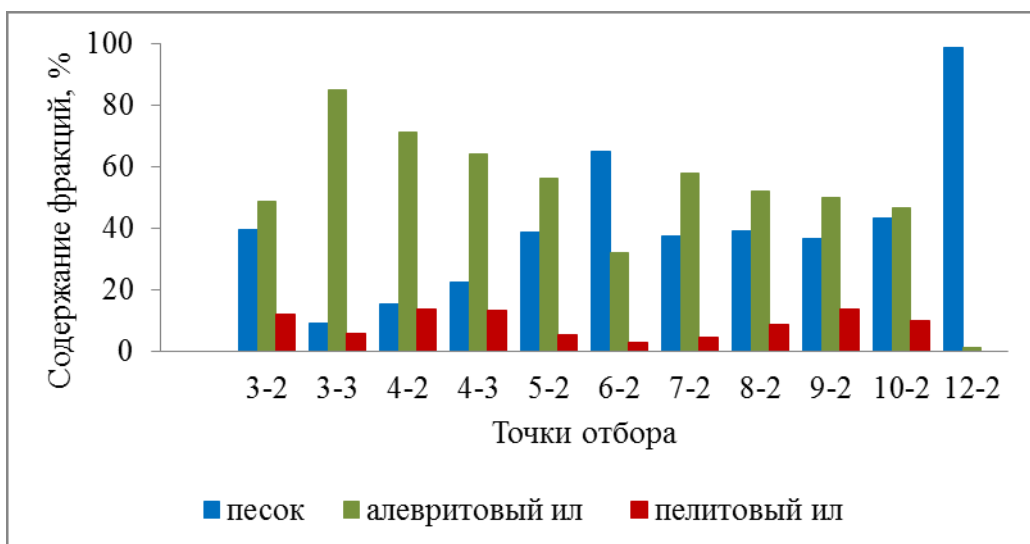


Рисунок 7 – Гранулометрический состав донных отложений в районе Селенгинского мелководья

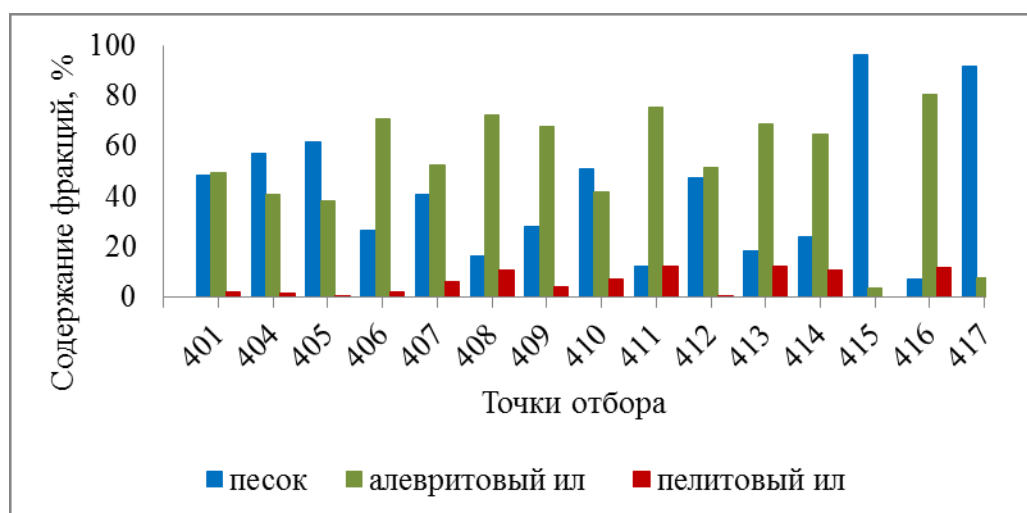


Рисунок 8 – Гранулометрический состав донных отложений в районе БАМа

Металлы хорошо аккумулируются тонкозернистой фракцией осадков с размером частиц $< 0,05$ мм, содержание которых в 50 % исследованных проб изменяется от 50 до 76 %. Зависимость между содержанием общей ртути и суммой пелитового и мелкоалевритового ила (размер частиц $< 0,05$ мкм) показывает устойчивый рост содержания ртути с увеличением доли ила в донных отложениях, коэффициент корреляции $r=0,82$ (рис. 9). Высокий коэффициент корреляции между содержанием валовой ртути и илистой фракцией донных отложений свидетельствует о том, что варьирование уровней содержания ртути в донных отложениях Байкала обусловлено гранулометрическим составом. Максимальные содержания глинистой фракции в донных отложениях крупных озер обычно приурочены к глубоководным районам водоема, на этих участках дна развиты мелкоалевритовые и глинистые илы и отмечаются максимальные концентрации загрязняющих веществ. Для исследованных нами проб донных отложений также прослеживается увеличение содержания частиц размером $< 0,05$ мм с глубиной (рис. 10).

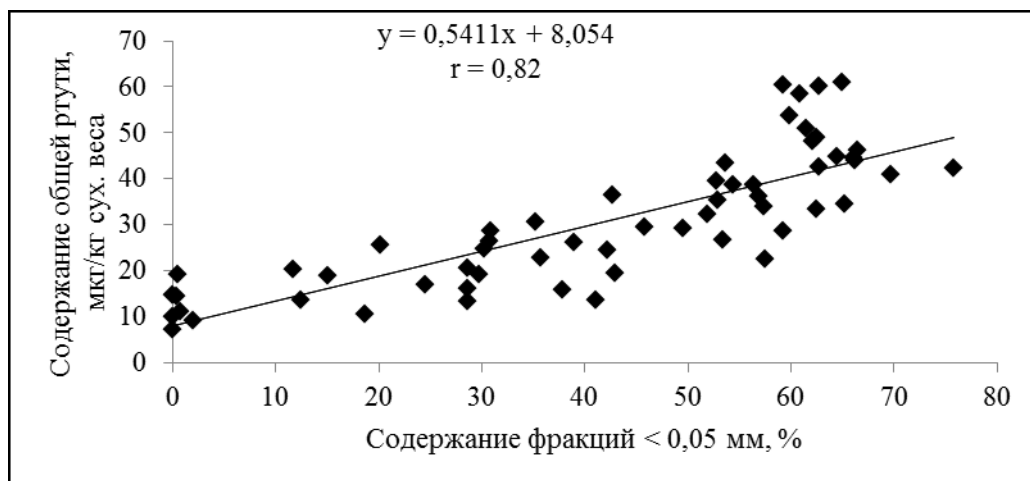


Рисунок 9 – Зависимость содержания общей ртути от содержания мелкоалевритовой и пелитовой фракций

Содержание метилртути в разных районах Байкала изменяется от $< 0,15$ до $2,18$ мкг/кг сухого веса (рис. 11). Максимальные уровни метилртути отмечены в донных отложениях в районе размещения Байкальского целлюлозно-бумажного комбината ($0,57 \pm 0,44$), на севере Байкала среднее содержание метилртути ($0,21 \pm 0,10$) и на Селенгинском мелководье – ($0,27 \pm 0,10$) мкг/кг сухого веса. Накопление метилртути в донных отложениях коррелирует с содержанием общей ртути ($r=0,70$) (рис. 12), но не связано с содержанием илистой фракции и органического вещества. Содержание

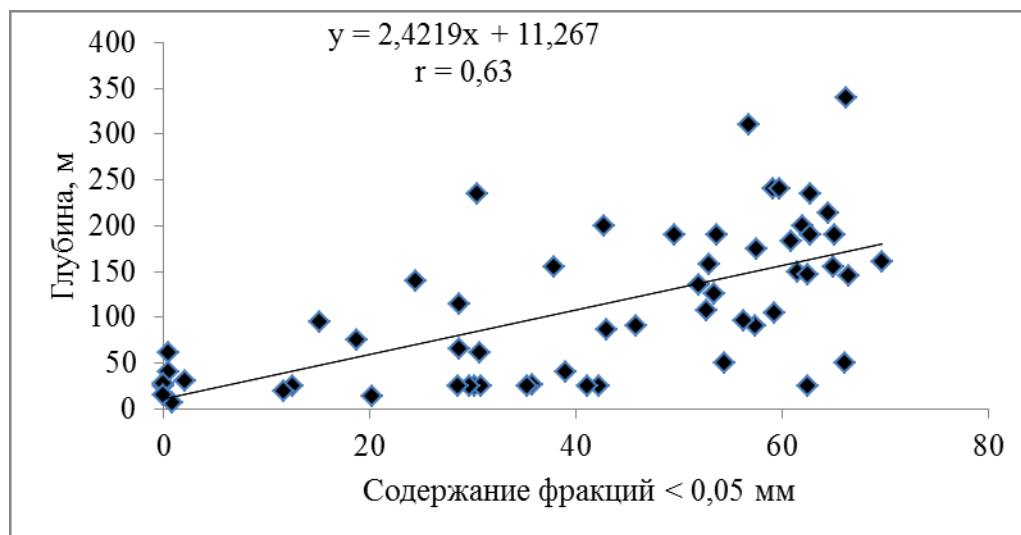


Рисунок 10 – Зависимость содержания мелкоалевритовой и пелитовой фракций от глубины

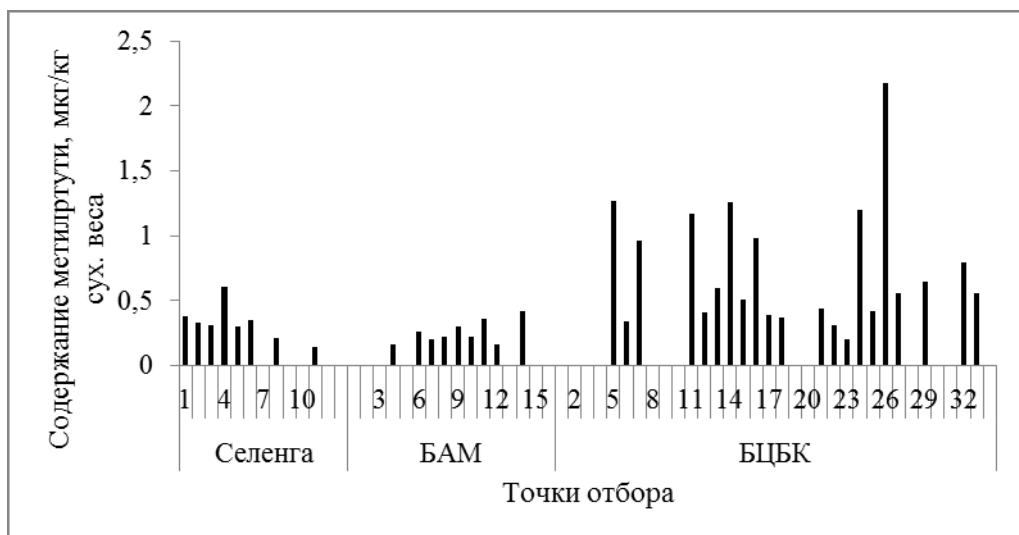


Рисунок 11 – Распределение метилртути в донных отложениях

метилртути в чистых озерных отложениях из Канады, Швеции, Аляски, США и Шпицбергена изменяется от 0,33 до 2,38 мкг/кг (табл. 1), что соответствует уровням содержания метилртути в донных отложениях Байкала. В промышленных регионах, например, в донных отложениях р. Эльбы содержание ртути и метилртути может превышать фоновые уровни на два порядка [14].

Максимальная эффективность метилирования (отношение метилртути к общей ртути) отмечена в районе размещения Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (1,69 %), на Селенгинском мелководье – 0,98 % и на севере Байкала – 0,73 %.

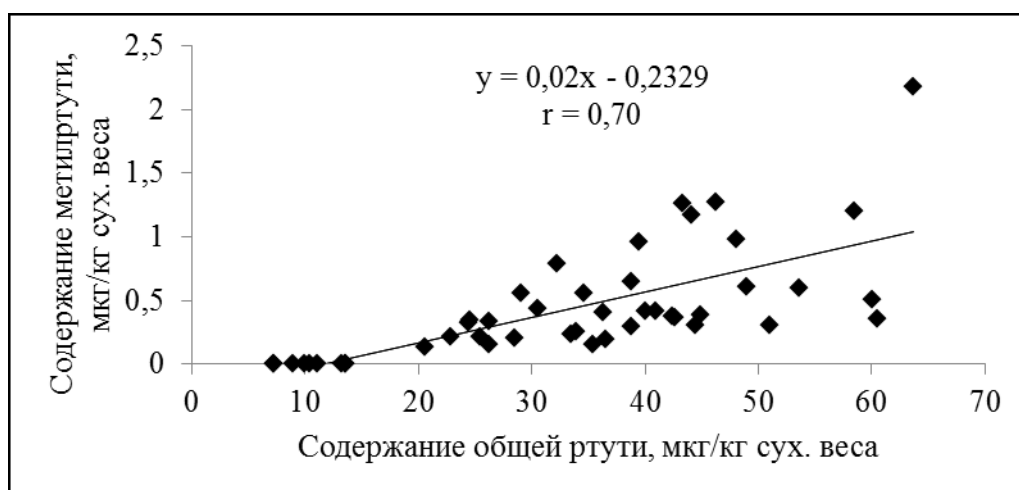


Рисунок 12 – Зависимость содержания метилртути от содержания общей ртути

3. РТУТЬ В ГИДРОБИОНТАХ

Особенностью ртути является высокая способность к бионакоплению в компонентах трофических цепей водных экосистем, приводящая к ее концентрированию в высших звеньях трофической цепи. Неорганическая и органическая формы ртути могут поглощаться водными организмами непосредственно из воды или через рацион. Метилртуть, обладая более высокой степенью проникновения через биологические мембраны в результате своей липофильности и возможности образования связей с сульфгидрильными группами клеточных белков, активно накапливается в биологических тканях. В Байкале пищевая цепь в пелагиали состоит из 5 звеньев: водоросли — эпишура — макрогектопус — рыбы — нерпа или хищные рыбы. Гидробионты дают интегральную характеристику состояния водного объекта, являясь объективными индикаторами уровня загрязнения водной среды в целом. Мы рассматривали три звена пищевой цепи: макрогектопус — рыбы (омуль, голомянка, хариус) — хищные рыбы (окунь).



Макрогектопус (*Macrohectopus branizkii*)



Омуль
Coregonus migratorius



Хариус
Thymallus arcticus baicalensis



Голомянка
Comephorus



Окунь (*Perca fluviatilis*)

Основным компонентом пищи у омуля и голомянки является макрогектопус (81 и 91 % по весу). В макрогектопuse, объектами питания которого является фито- и зоопланктон, доля метилртути составляет 31 % (табл. 3). В хариусе, омуле и голомянке доля метилртути возрастает до 71-96 %. В хищном окуне ртуть накапливается в метилированной форме и ее содержание на порядок выше по сравнению с хариусом и омулем. Максимальные коэффициенты биоаккумуляции ($C_{\text{биоота}}/C_{\text{вода}}$) отмечены для метилртути ($3,6 \cdot 10^5 - 8,4 \cdot 10^6$), накопление общей ртути в рыбе на порядок ниже (табл. 3). Полученные значения коэффициентов биоаккумуляции ртути и метилртути в гидробионтах озера Байкал соответствуют данным Пастухова М. В и Meuleman С. [6, 15], согласно которым коэффициент биоаккумуляции ртути в рыбе составляет 10^5 , метилртути – $10^5 - 10^7$.

Содержание ртути в хариусе и омуле (12-14 мкг/кг сырого веса) значительно ниже стандартов безопасности установленных для продуктов питания в России, Европе, Канаде, США, Японии. Наиболее жесткие стандарты безопасности приняты в Японии и Канаде. В Японии разрешено потребление рыбы с содержанием общей ртути до 400 мкг/кг или до 300 мкг/кг метилртути, министерство здравоохранения Канады установило норматив в 200 мкг/кг общего содержания ртути для людей, которые питаются рыбой часто. Содержание ртути в отдельных особях байкальского окуня приближается к уровню норматива безопасного потребления рыбы, установленного в Канаде для людей часто питающихся рыбой.



Большой интерес представляют такие гидробионты как губки, которые не меняют место обитания, являются мощными тонкими фильтраторами, извлекая из воды бактерио- и фитопланктон, служащие им источником питания. В Байкале губки представлены эндемичным

семейством Lubomirskiidae. Наиболее многочисленна губка *Lubomirskia baicalensis* Dyb., образующая две формы - корковую и ветвистую. Ветвистые губки были собраны в разных районах Байкала из глубин 3-7 м, содержание общей ртути в губках составило от 11 до 32 мкг/кг сухого веса, а доля метилртути – от 25 до 73%.

Таблица 3 – Коэффициенты биоаккумуляция (К) и содержание ртути и метилртути в биоматериале

Объект	Hg _{общ.} мкг/кг	MeHg мкг/кг	K(Hg _{общ.})	K(MeHg)	MeHg/Hg, %
Макрогептопус N=3	<u>4,6-9,8</u> 7,2	<u>0,96-4,2</u> 2,2	2,9*10 ⁴	3,6*10 ⁵	31
Хариус N=15	<u>8,56-21,9</u> 12,0	<u>6,6-12,2</u> 10,7	4,8*10 ⁴	6,0*10 ⁵	89
Омуль N=8	<u>8,7-21,0</u> 13,7	<u>5,3-10,6</u> 9,70	5,5*10 ⁴	6,9*10 ⁵	71
Голомянка N=3	<u>13,0-31,0</u> 22,7	<u>5,4-46,0</u> 21,8	8,4*10 ⁴	1,0*10 ⁶	96
Окунь N=3	<u>103-266</u> 167	<u>120-296</u> 183	6,7*10 ⁵	8,4*10 ⁶	100
Губка N=9	<u>11,4-31,8</u> 19,9	<u>4,8-17,0</u> 10,1	8,0*10 ⁴	4,6*10 ⁵	51

4. МЕТАЛЛЫ И ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Нами было исследовано валовое содержание и содержание кислоторастворимых форм металлов в донных отложениях в районе БАМа, БЦБК и Селенгинского мелководья. Доля кислоторастворимых форм металлов в донных отложениях составляет для разных металлов и типов донных отложений от 10 до 100 % от валового содержания (табл. 4, 5, рис. 13). Коэффициент вариации (отношение средне-квадратичного отклонения к среднему содержанию металла) распределения марганца (валового и кислоторастворимого) в донных отложениях северной части озера – наибольший, а цинка в районе БЦБК – наименьшей.

Отношение среднего содержания металла в донных отложениях исследуемого района к среднему содержанию в осадочных породах (кларку) показывает, что геохимический фон донных отложений в районе БЦБК характеризуется незначительным накоплением цинка, марганца и хрома; в районе Селенгинского мелководья – свинца и марганца и на севере – цинка, свинца и марганца.

Достаточно полный обзор микроэлементного состава донных отложений озера Байкал приведен в монографии Ветрова В. А. [2]. Полученные нами данные по

максимальным уровням накопления свинца в донных отложениях Селенгинского мелководья и района БЦБК примерно в два раза выше по сравнению с оценками Ветрова В. А. Значительные расхождения отмечены и по содержанию цинка в илах Селенгинского мелководья, наши результаты в два-три раза ниже данных Ветрова. Для кадмия, меди, хрома, никеля, марганца получено хорошее соответствие данных.

Таблица 4 – Среднее содержание органического углерода (%) и валовых металлов (мг/кг возд. сух. веса) в донных отложениях

Параметр	Селенгинское мелководье	БАМ	БЦБК	Содержание металлов в осадочных породах (кларки)	К _{С.М.}	К _{БАМ}	К _{БЦБК}
C _{орг.}	1,50±0,86	2,23±1,53	1,51±0,68	-	-	-	-
Cd	0,10±0,03	0,16±0,08	0,07±0,03	0,3	0,33	0,53	0,23
Cu	17,3±6,8	27,3±15,2	34,7±10,4	57	0,30	0,48	0,61
Cr	47,5±11,5	62,0±28,3	120±36,3	100	0,48	0,62	1,2
Ni	34,9±10,9	35,4±17,7	45,3±18,9	95	0,37	0,37	0,48
Zn	66,3±27,2	89,3±24,9	106±7,1	80	0,83	1,1	1,3
Pb	27,6±7,5	25,4±4,6	19,8±4,3	20	1,4	1,2	0,99
Mn	832±371	1430±1550	911±171	670	1,2	2,1	1,4

В мелкодисперсной фракции донных отложений наряду со ртутью отмечено концентрирование органического углерода (рис. 14). Распределение кислоторастворимых форм Cd, Cu, Co, Ni, V, Zn, Fe в донных отложениях (рис. 15) коррелирует с размерами минеральных частиц донных осадков < 0,05 мм. Корреляции между валовым содержанием металлов и фракционным составом донных отложений значительно слабее.

Таблица 5 – Среднее содержание кислоторастворимых металлов (мг/кг возд. сух. веса) в донных отложениях

Ингредиент	Селенгинское мелководье	БАМ	БЦБК
Cd	0,06±0,02	0,18±0,08	0,06±0,04
Cu	9,2±3,1	28,3±16,8	17,4±4,1
Cr	15,7±5,2	15,4±9,2	33,6±19,9
Ni	27,2±11,9	30,2±29,7	-
Zn	23,4±8,1	75,5±22,8	48,0±8,5
Pb	9,7±2,6	11,5±4,3	6,7±1,2
Mn	268±68,4	621±492	237±73

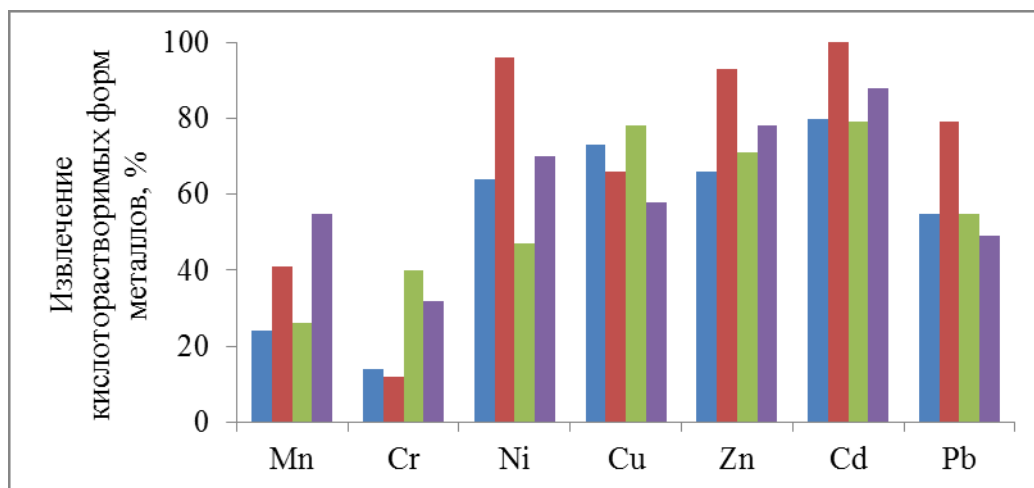


Рисунок 13 – Доля кислоторастворимых форм металлов от валового содержания в донных отложениях.

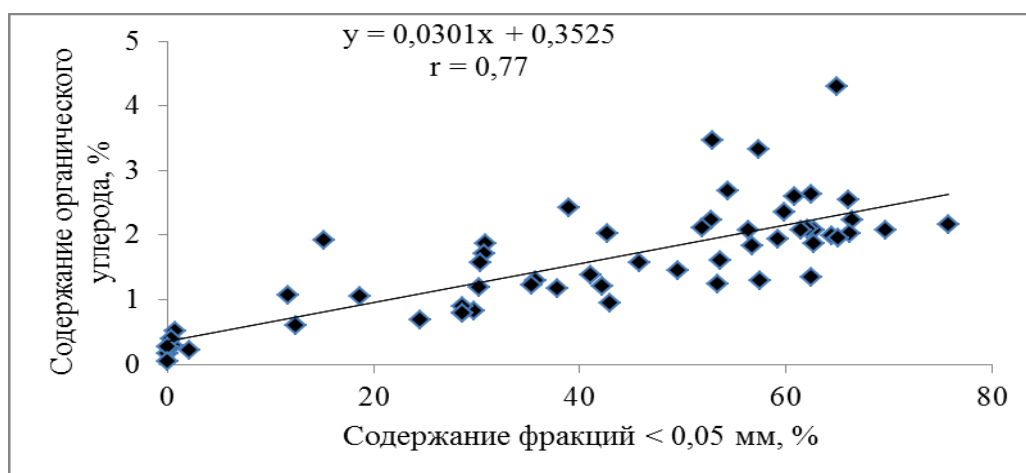


Рисунок 14 – Зависимость содержания органического углерода от содержания мелкоалевритовой и пелитовой фракций

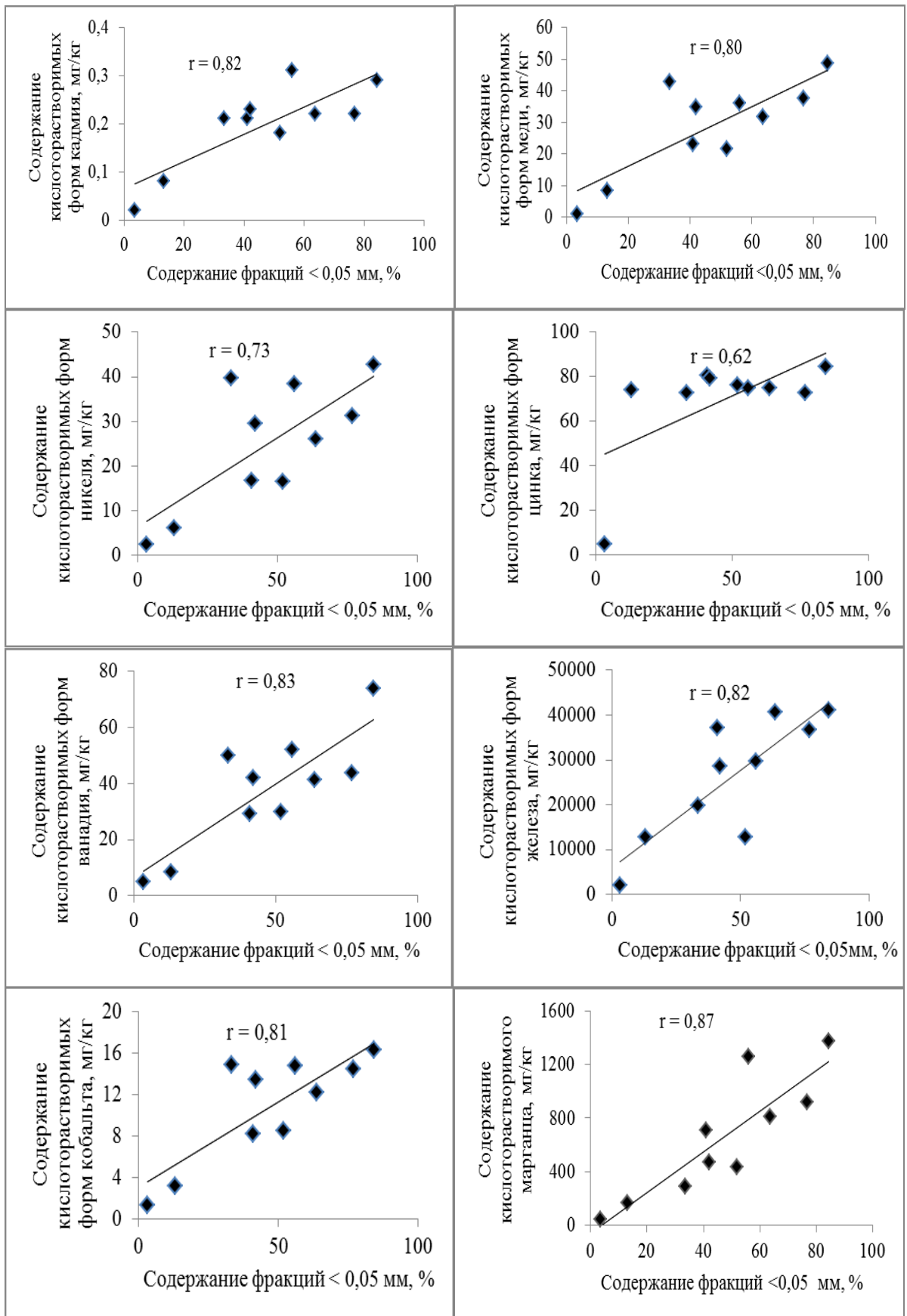


Рисунок 15 – Зависимость содержания кислоторастворимых форм металлов от содержания илистой фракции

5. МЕТАЛЛЫ В РЫБЕ

Из-за способности водных организмов к накоплению загрязняющих веществ информация об их содержании в тканях гидробионтов является интегральной характеристикой состояния водного объекта. Результаты исследования уровней содержания микроэлементов в мышцах омуля, хариуса, голомянки и окуня показывают большой разброс данных, который выходит за пределы аналитических ошибок и отражает природную изменчивость уровней содержания металлов в рыбе (табл. 6). Однако сравнение среднего содержания Al, Co, Cu, Cr, Fe, Ni, Zn и V по каждому виду рыб показывает близкие значения, сопоставимые с данными Ветрова М. А. [3]. Содержание металлов в жабрах и печени значительно выше, чем в мышцах, поэтому завышенные значения кадмия и марганца в голомянке, полученные нами, могут быть связаны с тем, что для анализа использовалась вся рыбка целиком из-за ее малых размеров.

Накопление металлов в рыбе отражают коэффициенты биоаккумуляции (табл. 6). Для омуля, хариуса, голомянки и окуня коэффициенты биоаккумуляции Al, Ni и V составляют $n \cdot 10^2$; Cu, Cr, Fe, Mn – $n \cdot 10^3$; Zn – $n \cdot 10^4$. Наши данные сопоставимы с коэффициентами биоаккумуляции металлов для пелагических рыб арктических морей.

Таблица 6 – Содержание и коэффициенты биоаккумуляции металлов в рыбе

Металл	Омуль N=8	Хариус N=12	Голомянка N=3	Окунь N=3	К
Al, мг/кг	<u>0,67-3,34</u> 1,63	<u>0,31-2,29</u> 1,34	<u>3,15-4,33</u> 3,57	<u>0,40-2,16</u> 0,99	$n \cdot 10^2$
Cd, мкг/кг	<u><0,5-0,90</u> <0,5	<u><0,5-0,90</u> <0,5	<u>9,0-35,7</u> 14,6	<u><0,5</u> <0,5	$n \cdot 10 - n \cdot 10^3$
Co, мг/кг	<u><0,01-0,04</u> 0,02	<u><0,01-0,05</u> 0,03	<u>0,01-0,02</u> <0,01	<u>0,01-0,02</u> 0,01	-
Cu, мг/кг	<u>0,24-0,90</u> 0,46	<u>0,54-1,16</u> 0,68	<u>0,49-1,04</u> 0,78	<u>0,50-2,32</u> 1,15	$n \cdot 10^3$
Cr, мг/кг	<u>0,04-0,22</u> 0,09	<u>0,01-0,69</u> 0,11	<u>0,15-0,43</u> 0,28	<u>0,17-0,45</u> 0,28	$n \cdot 10^3$
Fe, мг/кг	<u>8,0-11,5</u> 10,7	<u>5,9-8,81</u> 7,6	<u>10,0-35,5</u> 20,1	<u>6,3-8,9</u> 7,2	$n \cdot 10^3$
Ni, мг/кг	<u>0,03-0,12</u> 0,11	<u>0,04-0,20</u> 0,10	<u>0,10-0,11</u> 0,10	<u>0,03-0,72</u> 0,29	$n \cdot 10^2$
Mn, мг/кг	<u>0,11-0,60</u> 0,26	<u>0,18-1,73</u> 0,39	<u>1,0-1,79</u> 1,28	<u>0,26-0,44</u> 0,37	$n \cdot 10^3$
Zn, мг/кг	<u>5,8-9,5</u> 7,5	<u>4,4-10,3</u> 7,8	<u>9,2-10,5</u> 9,8	<u>5,7-7,3</u> 6,6	$n \cdot 10^4$

V, мг/кг	$\frac{<0,02-0,18}{0,09}$	$\frac{<0,02-0,43}{0,10}$	$\frac{<0,02-0,14}{0,10}$	$\frac{<0,02-0,02}{<0,02}$	$n \cdot 10^2$
-----------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------

6. МЕТАЛЛЫ В ВОДЕ

Большинство методик, используемых для анализа металлов, не позволяют определять фоновые уровни многих элементов в воде Байкала и его притоков. Повысить пределы обнаружения можно с использованием современных высокочувствительных методов анализа, таких как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), которые обеспечивают определение металлов в концентрациях от нг/л до пг/л, либо предварительным концентрированием проб. В последние несколько лет были опубликованы данные о распределении 56 элементов в воде, отобранной с разных глубин северного, южного и центрального бассейнов озера Байкал. Анализы были выполнены преимущественно методом ИСП-МС, а также методом атомно-абсорбционной спектрометрии в термическом режиме (ААС ЭТА) с предварительным концентрированием проб воды в виде Na-бис (2-гидроксиэтил) дитиокарбаматных комплексов на смоле (ХАД-4) ХАД-4, соосаждением с аммонием пирролидиндитиокарбаматом и гидроксидом железа [8, 12, 13, 16, 17].

Нами было исследовано содержание 18 металлов в 8 пробах воды, отобранных из поверхностного слоя в южной части бассейна озера Байкал (рис. 16). Определение 8 элементов (Cd, Ni, V, Zn, Cu, Pb, Cr, Co) было выполнено методом атомной абсорбции в режиме электротермической атомизации после концентрирования металлов на железо-палладиевом коллекторе. Анализ остальных металлов проводился методом атомной абсорбции в пламенном и термическом режимах с прямым вводом проб. Сравнительный анализ данных показывает, что значения, полученные нами (табл. 7), в целом, входят в интервал значений концентраций, измеренных другими авторами методами ААС и ICP-MS.

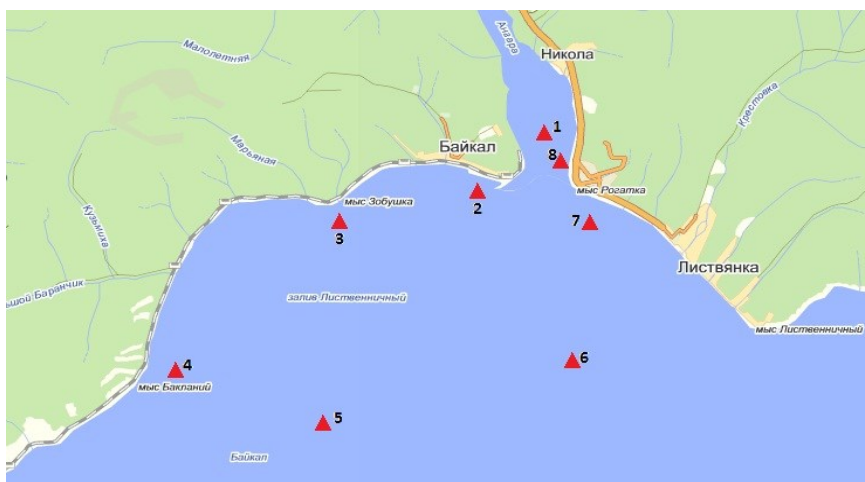


Рисунок 16 – Точки отбора проб воды

Таблица 7 – Диапазоны концентраций металлов в воде озера Байкал по данным разных исследователей

Металл	Falkner К. (1991, 1997)	Сутурин А.Н. (2003)	Rahmi D. (2008, 2009)	Склярова О.А. (2011)	НПО «Тайфун»
	ID-ICPMS ААС (ЭТА, ПА)	ААС, ICP- MS, ICP-AES	ICP-MS	ICP-MS	ААС (ЭТА, ПА)
Ca, мг/л	15,6-18,5	14,8-16,6	17,2-17,9	-	14,1-17,5
Mg, мг/л	3,01-3,10	2,60-3,60	3,80-4,00	-	2,80-3,20
K, мг/л	0,91-1,11	0,77-1,12	0,91-1,05	-	0,81-1,05
Sr, мг/л	0,113-0,137	0,087-0,112	0,095-0,107	0,105	0,08-0,12
Ba, мкг/л	8,4-12,3	8,0-13,3	8,8-10,1	10,4	5,7-15,6
Fe, мкг/л	-	-	2,7-4,8	0,31-1,12	<1,00-4,13
Mn, мкг/л	-	0,05-0,33	0,37-0,89	0,09-0,33	<0,20-0,48
Mo, мкг/л	-	1,0-1,5	1,15-1,35	1,32	1,0-2,6
Cd, мкг/л	0,0002-0,005	0,003-0,010	0,009-0,019	0,008	0,005-0,016
Ni, мкг/л	0,05-0,24	0,31-0,96	0,14-0,45	0,14	0,07-0,25
V, мкг/л	0,32-0,55	0,30-0,72	0,28-0,32	0,40	0,18-0,65
Zn, мкг/л	0,20-2,88	0,64-6,48	1,1-1,4	0,24-0,56	0,33-2,73
Cu, мкг/л	0,10-0,69	0,54-1,11	0,27-0,41	0,16-0,25	0,15-0,45
Pb, мкг/л	-	0,028-0,064	0,16-0,31	0,011-0,036	0,04-0,17
Cr, мкг/л	0,06-0,135	0,034-0,062	0,11-0,18	0,067	<0,03-0,17
Co, мкг/л	-	0,02-0,07	0,007-0,009	0,003	<0,03
As, мкг/л	-	0,30-0,63	0,50-0,52	0,40	0,30-0,33
Al, мкг/л	0,04-3,45	0,20-0,67	2,47-4,82	0,34-1,06	<2,00

7. МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ

Почвы Прибайкалья относятся к Восточно-Сибирской мерзлотно-таежной области. Водосборный бассейн оз. Байкал окаймлен хребтами разной направленности. На Северо-Западе озера находится Байкальский хребет, на Юге – хребет Хамар-Дабан, на Востоке – Баргузинский хребет. Северо-Прибайкальская провинция горных мерзлотно-таежных, горнотундровых почв расположена на территории Бурятской, Иркутской, Читинской областей и крайнего юга республики Саха-Якутия. Растительный покров Северо-Прибайкальской провинции представлен преимущественно лиственной тайгой, на фоне которой выделяются безлесные острова гольцов и лесостепной и степной растительности по днищам межгорных котловин. В подгорных частях котловин произрастают высокобонитетные сосновые леса. Имеет

место вертикальная зональность. Под лиственничной тайгой (до 1000 м ур. мор.) формируются горные мерзлотно-таежные почвы. В верхнем поясе на высотах выше 1100 м развиты неоподзоленные горные мерзлотно-таежные ожелезненные почвы. Восточно-Саянская и Забайкальская провинция горных дерново-таежных и дерново-подзолистых; горных мерзлотно-таежных и подзолистых иллювиально-гумусовых горных тундровых почв находятся в пределах Иркутской, Бурятской и Читинской областей [4].

Пробы почв были отобраны на севере в устье Северной Ангары, на острове Ольхон, на восточном берегу в п. Максимиха, на юго-восточном побережье в районе БЦБК и на западном побережье в п.п. Листвянка и Большие Коты.

Исследованные образцы почв различаются по гранулометрическому составу и кислотности. В устье Северной Ангары почвы песчаные, нейтральные (pH_{H_2O} - 6,3; pH_{KCl} - 6,24), на острове Ольхон (мыс Ижимей) – песчаные и супесчаные, щелочные, нейтральные и слабощелочные (pH_{H_2O} 7,9 – 8,14; pH_{KCl} – 7,7 – 7,5), в районе Баргузинского залива (п. Максимиха) – суглинки легкие и средние с кислой и слабокислой реакцией среды. На западном побережье в п. Б. Коты почвы представлены нейтральными и слабокислыми рыхлыми песками с pH_{H_2O} от 6,8 до 6,3 и pH_{KCl} 6,4 – 5,6.

Для характеристики потенциальной опасности металлов для Байкальской природной территории пробы почв были проанализированы на содержание валовых, кислоторастворимых и водорастворимых форм металлов. Доля кислоторастворимых форм металлов в почвах составляет от 15 до 100 % от валового содержания (рис. 17).

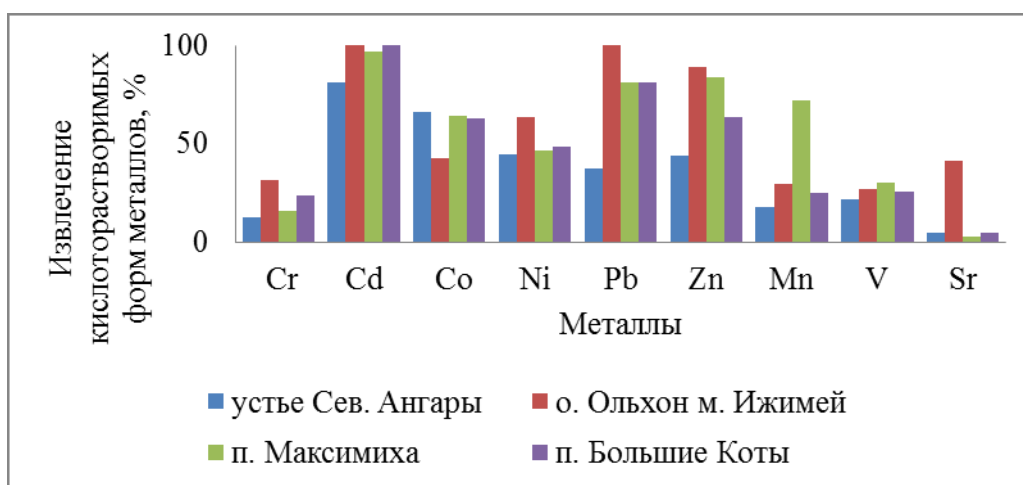


Рисунок 17 – Доля кислоторастворимых форм металлов от валового содержания в почвах

В водную вытяжку переходит до 9 % Cd, до 3 % As, Mg, Sr; содержание Mn, Ni, Pb, Zn, Ba, Ca, K в водной вытяжке не превышает 1 % , а Cr, Al, Fe – 0,1 %.

Распределение валовых и кислоторастворимых форм Cu, Co, Ni, Pb, Zn, As, Hg, Fe, Mn, Ca, Mg, K, Na (рис. 18, 19) в почвах обследованных территорий достаточно равномерно и соответствует фоновым уровням. Отмечается некоторое увеличение содержания металлов на пониженных участках с более тяжелым механическим составом. В устье Северной Ангары и п. Большие Котлы отмечается повышенное содержание хрома, а на о. Ольхон (мыс Ижимей) - кадмия, бария и стронция. Повышенные уровни содержания стронция характерны для некоторых почв Забайкалья.

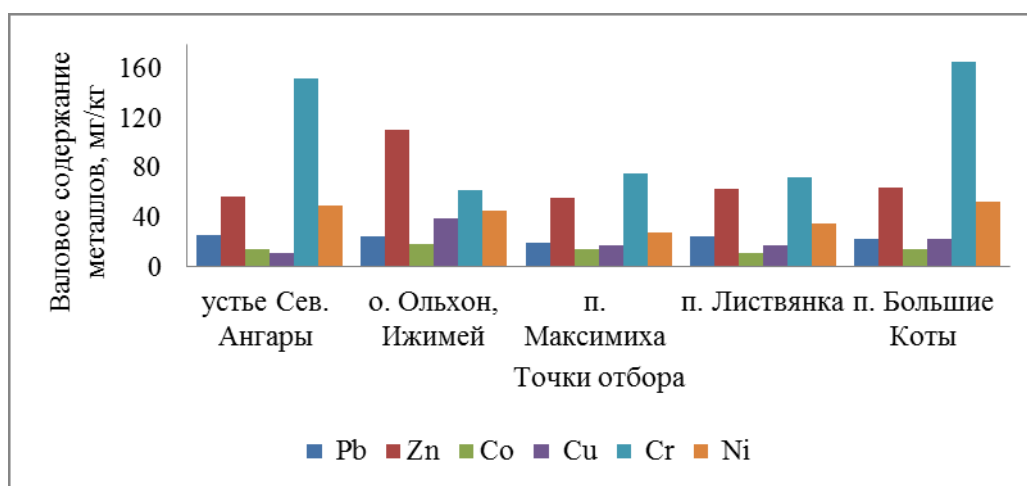


Рисунок 18 – Среднее валовое содержание металлов в почвах

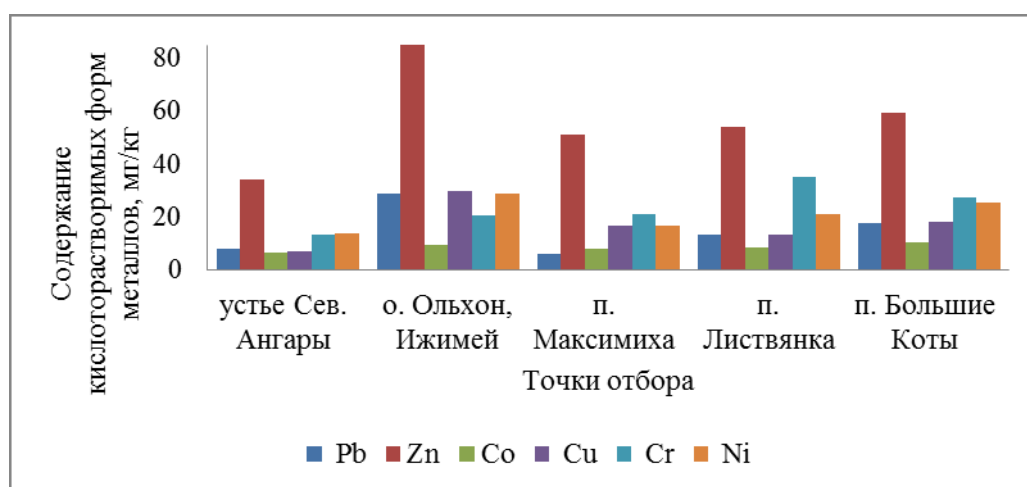


Рисунок 19 – Среднее содержание кислоторастворимых форм металлов в почвах

В районе п. Листвянка был заложен геоморфологический разрез с превышением высот 100 м над уровнем моря. Почвы, отобранные по геоморфологическому профилю в районе п. Листвянка на пониженных участках среднесуглинистые, обогащены мелкодисперсными частицами; на повышенных участках и на склонах – легкосуглинистые кислые с pH_{H_2O} 4,7 – 5,04 и pH_{KCl} 3,7 -3,9. Для почв прибрежных районов характерно перераспределение металлов, возникающее в результате многолетнего склонового смыва. Из полученных нами данных отчетливо прослеживается увеличение содержания микро- и макрокомпонентов вниз по склону и утяжеление механического состава почв (рис. 20-23).

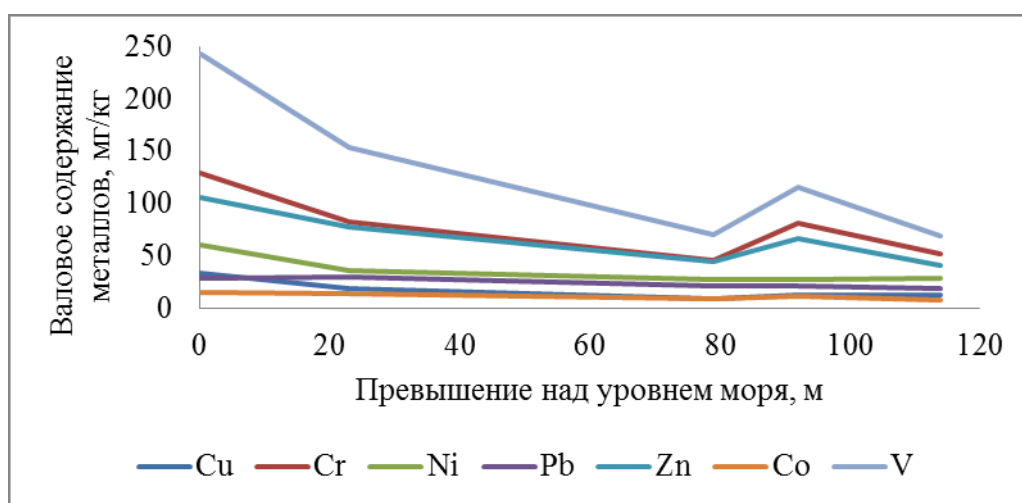


Рисунок 20 – Распределение валового содержания металлов по геоморфологическому профилю

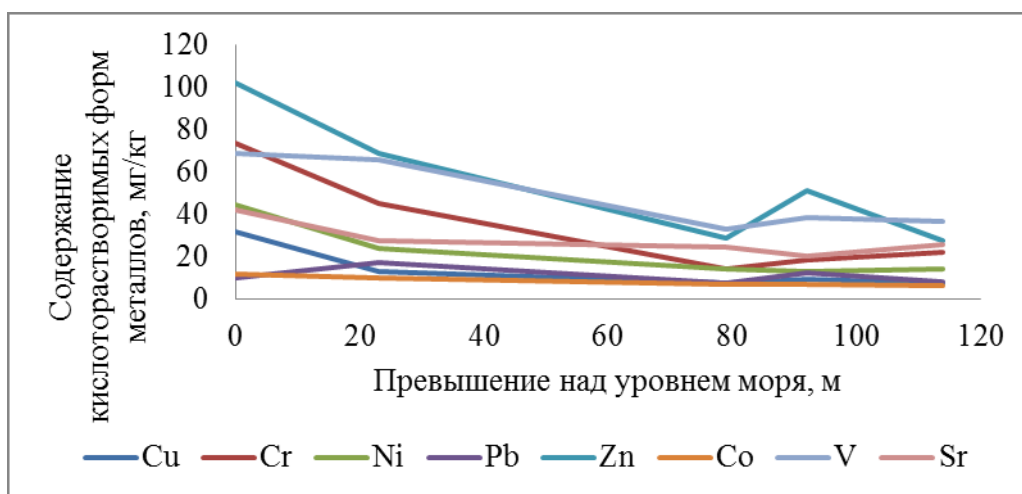


Рисунок 21 – Распределение содержания кислоторастворимых форм металлов по геоморфологическому профилю

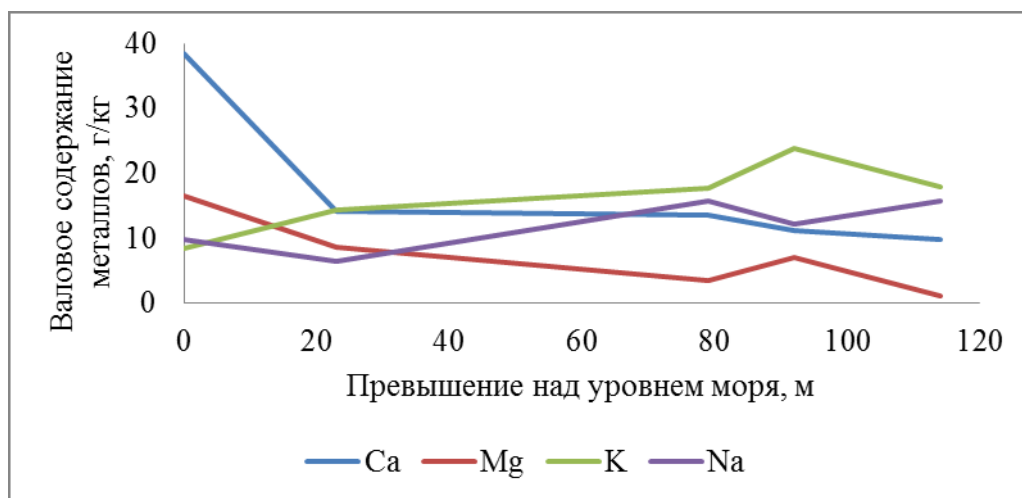


Рисунок 22 – Распределение валового содержания макроэлементов по геоморфологическому профилю

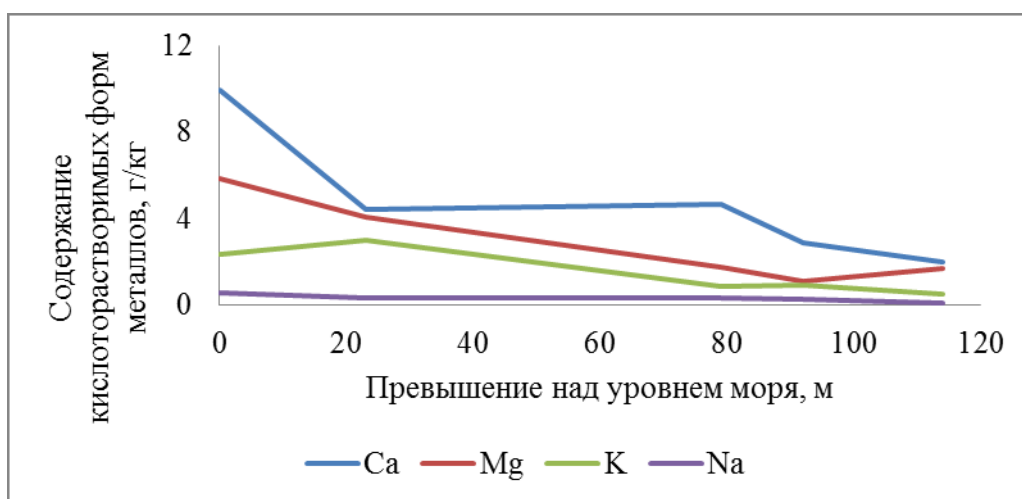


Рисунок 23 – Распределение содержания кислоторастворимых форм макроэлементов по геоморфологическому профилю

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены современные данные по содержанию металлов в компонентах окружающей среды озера Байкал, оценены закономерности распределения элементов.

Проанализированы донные отложения, отобранные на разных участках акватории озера, при этом наблюдались некоторые отличия обнаруженных содержаний от ранее опубликованных данных. Главным фактором, определяющим накопление Hg, Cd, Mn, Cu, Fe, Co, Zn, Pb, As, C_{орг} в донных осадках, является гранулометрический состав. Высокие коэффициенты корреляции между содержанием металлов и мелкоалевритовой и пелитовой фракцией илов из разных районов Байкала свидетельствует об однородности их состава. Варьирование уровней содержания металлов в донных отложениях обусловлено типом осадков. Содержание ртути в донных отложениях Байкала ниже средних уровней, установленных для континентальных озер Сибири.

Содержание ртути и металлов в рыбе соответствуют или ниже их содержания в пресноводных рыбах, обитающих в чистых пресных водоемах. Коэффициенты биоаккумуляции метилртути в рыбе относительно ее содержания в воде имеют наибольшие значения (на 2-4 порядка выше) по сравнению с аналогичными коэффициентами для неорганической ртути и других металлов. Доля метилртути в гидробионтах возрастает от 31% у макрогептопуса до 100 % у хищных рыб.

Показана возможность использования метода атомной абсорбции в режиме электротермической атомизации после концентрирования металлов на железо-палладиевом коллекторе для анализа таких маломинерализованных вод, как вода оз. Байкал.

Распределение валовых и кислоторастворимых форм в почвах обследованных территорий прибрежной зоны достаточно равномерно и соответствует фоновым уровням. Отмечается некоторое увеличение содержания металлов на пониженных участках с более тяжелым механическим составом. В водорастворимой форме находится до 9 % Cd, до 3 % As, Mg, Sr; содержание Mn, Ni, Pb, Zn, Ba, Ca, K, Cr, Al, Fe в водной вытяжке не превышает 1 %). Для почв прибрежных районов характерно перераспределение металлов, возникающее в результате многолетнего склонового смыва.

Поскольку данные получены по относительно небольшому числу проб, они недостаточно представительны для характеристики микроэлементного состава гидробионтов, донных отложений и почв. Поэтому необходимы дополнительные

работы по отбору и анализу гидробионтов, донных отложений и почв из разных районов Байкала.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Безруков П.Л., Лисицин А.П. Классификация осадков современных водоемов //Труды института океанологии АН СССР. – 1960. – т. 32. – С. 3-15
2. Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. – Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1997. – 234 с.
3. Даувальтер В. А. Геоэкология донных отложений озер. – Мурманск: МГТУ, 2012. – 242 с.
4. Добровольский Г.В., Урусевская И.С. География почв. М.: МГУ, 1984. – 415 с.
5. Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Метилртуть в окружающей среде: распространение, образование в природе, методы определения. Аналитический обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2000. – 82 с.
6. Пастухов М.В. Экологические аспекты аккумуляции ртути гидробионтами Байкало-ангарской водной системы// Автореферат диссертации на соискание ученой степени Кузубова кандидата биологических наук. Иркутск, 2012. – 22 с.
7. Петросян В.С. Глобальное загрязнение окружающей среды ртутью и ее соединениями //Россия в окружающем мире (аналитический ежегодник). – 2006. – М.: МНЭПУ. Авант, 2007. – С. 149-163.
8. 8.Склярова О. А. Распределение микроэлементов в водной толще среднего Байкала // География и природные ресурсы. – 2011. – №1. – С. 53-59.
9. Страховенко В.Д., Щербов Б.Л., Маликова И.Н. Сравнительный анализ распределения ртути в озерных системах различных регионов Сибири // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Материалы Международного симпозиума (Москва, 7-9 сентября 2010 г.). – М.: ГЕОХИ РАН, 2010. – 427с.
10. Шепард Ф.П. Морская геология. Л.: Недра, 1976. – 488 с.
11. Environmental chemistry and toxicology of mercury. John Wiley & Sons, Inc. Publication. – 2012. – 574 p.
12. Falkner K. K., Measures C. I., Herbelin S. E., Edmond J.M., Weiss R. F.. The major and minor element geochemistry of Lake Baikal//Limnol. Oceanogr. – 1991. – V. 36. – N3. –P. 413-423.
13. Falkner K. K., Church M., Measures C. I, LeBaron G., Thouron D., Jeandel C., Stordal M. C, Gill G. A., Mortlock R., Froelich P., Chan L.H.. Minor and trace element chemistry of Lake Baikal, its tributaries, and surrounding hot springs// Limnol. Oceanogr. – 1997. – 42(2). –P. 329-345.

14. Jiang S., Liu X., Chen Q. Distribution of total mercury and methylmercury in lake sediments in Arctic Ny-Elesund// *Chemosphere*. – 2011. – V.83 – P. 1108–1116.
15. Meuleman C., Leermakers M., Baeyens W. Mercury speciation in lake Baikal // *Water, Air and Soil Pollution* . –1995. – 80. – P. 539-551.
16. Rahmi D., Zhu Y., Umemura T., Haraguchi H.// Multielement analisis of lake Baikal water by HR-ICP-MS// *J. Ris. Kim.* – 2008. – V.2. - N1. – P. 135-141.
17. Suturin A.N., Paradina L.F., Epov V.N., Semenov A.R., Lozhkin V.I., Petrov L.L. Preparation and assessment of a candidate reference sample of lake Baikal deep water // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2003. – 58. – P. 277-288.
18. Ullrich S.M, Tanton T.W, Abdrashitova S.A. Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation//*Critical Reviews Environ Sci Technol.* - 2001. – V.31. – N3. – P. 241-293.