

На правах рукописи

Алиева Вера Игоревна

**ПРИРОДНЫЕ И ТЕХНОГЕННЫЕ ПОТОКИ ХИМИЧЕСКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ БРАТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА**

Специальность 25.00.09 – «Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Иркутск – 2009

Работа выполнена в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Научные руководители: доктор геолого-минералогических наук,
Ломоносов Игорь Сергеевич;
доктор геолого-минералогических наук,
Коваль Павел Владимирович

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук,
профессор Писарский Борис Иосифович;
кандидат геолого-минералогических наук,
с.н.с. Бычинский Валерий Алексеевич

Ведущая организация: Иркутский государственный университет,
Кафедра водных ресурсов ЮНЕСКО

Защита диссертации состоится 17 марта 2009 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.059.01 при Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского 1а.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского 1а.

Автореферат разослан « » февраля 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Королева Г.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В бассейне реки Ангары и на прилегающей территории расположен основной промышленный потенциал Байкальского региона, сосредоточены крупные городские агломерации, где проживает более 40 % населения Иркутской области. Здесь действуют крупнейшие промышленно-энергетические комплексы, оказывающие существенное влияние на экологическую обстановку в регионе. Водохранилища представляют собой геохимические барьеры и, поэтому, являются источниками экологической опасности для окружающей среды, в связи с накоплениями в них продуктов загрязнения. В настоящее время с недостаточно очищенными сточными водами крупнейших промышленных предприятий в воды Братского водохранилища поступают разнообразные химические элементы, в большинстве случаев входящие в перечень приоритетных токсикантов (ртуть, кадмий, свинец, таллий, цинк). Особую опасность и сложную экологическую проблему представляет ртутное загрязнение воды и донных отложений Братского водохранилища.

Актуальной задачей эколога-геохимических исследований является комплексная оценка микроэлементного состава вод Братского водохранилища, выявление факторов, приводящих к дифференциации химических элементов, степени их подвижности и, как следствие, выявление локальных геохимических барьеров на его акватории. Учитывая малые содержания микроэлементов и низкий предел обнаружения применяемых в предыдущие годы методов анализа, ключевое значение приобретает аналитический аспект проводимых исследований.

Проведение гидрогеохимического мониторинга водных объектов является одним из путей анализа изменения экосистемы в целом, он дает возможность составлять прогностические модели с учетом природных и техногенных факторов. Особенно проблематичной является оценка роли вторичных процессов загрязнения окружающей среды, в связи с возрастанием масштабов техногенной нагрузки, маскирующих собственно природные источники поступления элементов в водные объекты.

Несмотря на значительное количество научных и прикладных работ по Братскому водохранилищу, данные по микроэлементному составу воды довольно ограничены и получены, для небольшого числа элементов.

Изучение закономерностей поведения в воде расширенного круга микроэлементов (около 30) и макроэлементов позволяет сформировать новый взгляд на целый ряд геохимических процессов и, прежде всего, на вклад природных факторов в поступлении ртути и других микроэлементов в воды Братского водохранилища.

Цель и задачи исследования. Целью работы является количественная и качественная оценка микроэлементного состава вод на основе изучения источников и степени загрязнения Братского водохранилища, исследования геохимических особенностей распределения ряда макро- и микроэлементов.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

1. Сформировать базу данных по микро- и макроэлементному составу вод Братского водохранилища за период с 1999 по 2005 год для уточнения базовых параметров распределения, определения временного тренда наблюдений,

сопоставления с региональными и глобальными данными). Определить круг наиболее вероятных элементов загрязнения воды с учетом состава сточных вод предприятия «Усольехимпром».

2. Выявить региональные геохимические характеристики и определить закономерности профильной дифференциации химических элементов по акватории водохранилища и по глубине.

3. Установить протяженность потоков химических элементов, поступающих со сточными водами предприятия «Усольехимпром», как наиболее значимого источника техногенного влияния на объекты окружающей среды в районе Братского водохранилища.

4. Выявить геохимические барьеры по акватории водохранилища, зоны накопления токсикантов и основные факторы самоочищения водоема.

5. Провести анализ распределения макро- и микроэлементов для разграничения природных и техногенных факторов воздействия на состав воды Братского водохранилища.

6. Обобщить данные мониторинга по содержанию ртути в воде водохранилища и проследить взаимосвязь приоритетного токсиканта с поведением других элементов (Cd, Ag, Zn, Pb), а также элементами, образующими летучие формы.

7. На основе экспериментальных данных дать предварительную оценку формам переноса микроэлементов, в том числе, ртути.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Применен обобщенный геохимический подход к решаемым задачам, основанный на определении большого круга микроэлементов и общности их поведения.

Выявлен техногенный спектр и протяженность водных потоков рассеяния элементов основного источника загрязнения – предприятия «Усольехимпром».

Проведена оценка вклада природной и техногенной составляющей потоков химических элементов.

Выделены геохимические барьеры, как факторы самоочищения воды водоема.

Установлено, что в междуречье р. Оса – р. Унга и ряда других участков существуют природные источники микроэлементов. На основании экспериментальных данных определены вероятные формы нахождения ртути и других микроэлементов в воде Братского водохранилища.

Практическая значимость работы.

Проведена оценка загрязнения вод Братского водохранилища по комплексу микроэлементов, в том числе и элементов высокой токсичности: Hg, Pb, Cd, Tl.

На основании полученных результатов исследования определена достаточная степень самоочищаемости водоема и установлены места скопления основных загрязнителей – южная оконечность о. Конный и «отстойники» - плотина Братской ГЭС, Заярское и Долоновское расширения Братского водохранилища.

Выполненные исследования представляют практический интерес для специалистов, занимающихся проблемами рационального использования водных ресурсов.

Объектом исследования является крупнейшее водохранилище Ангарского каскада ГЭС – Братское водохранилище.

Фактические данные и личный вклад автора. Эмпирическую основу работы составляют долговременные наблюдения за составом воды Братского водохранилища. В период с 1999 г. по 2005 г. было проведено опробование вод р. Ангары (от г. Иркутска до г. Усолья-Сибирского), Братского водохранилища по всей его длине, порядка 570 км, т.е. от зоны выклинивания подпора в районе пос. Тельма до плотины ГЭС г. Братска. Наиболее полное по длине опробование проведено в 2001 г., на участке от истока р. Ангары до плотины ГЭС в г. Братске, опробовано 133 станции. Несколько меньше была протяженность маршрута в 2003 г. На наиболее загрязненном участке Братского водохранилища г. Свирск – пос. Балаганск работы проводились ежегодно. В связи с тем, что основным источником загрязнения Братского водохранилища является ООО «Усольехимпром», со сточными водами которого в воды и донные отложения водохранилища поступают значительные количества ртути и др. загрязняющих веществ с 2000 г. по 2003 г. проводились исследования состава сточных вод этого предприятия. Для сравнения степени загрязнения Братского водохранилища в 2001 г. проведено опробование Иркутского водохранилища (исток р. Ангары – плотина Иркутской ГЭС), которое можно рассматривать как фоновое. Отобраны пробы вод основных притоков р. Ангары. Поставлены экспериментальные работы по выявлению форм ртути и др. микроэлементов.

В общей сложности во время мониторинговых работ было отобрано 1086 проб для определения содержаний макро- и микроэлементов, 823 пробы – на ртуть; 298 проб – биогенных и газовых компонентов.

Анализ выполнен в Аналитических секторах ИГХ СО РАН (определение содержаний макроэлементов производилось стандартными методами, используемыми для изучения состава природных вод: микроэлементов – методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), ртути – атомно-абсорбционным методом).

Автором проведен отбор проб, выполнен анализ на определение нестойких компонентов в полевых условиях, сформирована база данных, выполнена обработка и интерпретация результатов. Все данные были использованы в процессе работ по плану НИР, грантам РФФИ, хоз. договорам, выполнявшимся отделом прикладной геохимии Института геохимии СО РАН в 2000-2008 г.г.

Апробация работы. Материалы исследования представлены на Молодежной научной конференции (ИГХ СО РАН, 2000 г.); Молодежной научной конференции, посвященной 50-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова и 50-летию Сибирского отделения Российской Академии Наук (2007 г); Международной научной конференции «Проблемы экологической геохимии в XXI веке», посвящённой 70-летию со дня рождения члена-корреспондента НАН Беларуси В. К. Лукашёва (2008 г.); на VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (2008 г.); Объединенной III Всероссийской конференции по водной токсикологии, посвященная памяти Б.А. Флерова «Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы» и конференции по гидроэкологии «Критерии оценки качества вод и методы нормирования антропогенных нагрузок». (п. Борок, 2008 г.).

По материалам диссертации автором лично и в соавторстве опубликовано 9 работ.

Защищаемые положения:

1. Микроэлементный состав воды Братского водохранилища в основном отвечает требованиям нормативно-чистых вод. Повышенные содержания отдельных элементов отмечены в районе влияния основного источника загрязнения – предприятия «Усольехимпром». Выделены участки, устойчивого проявления аномально высоких содержаний элементов, не связанных с антропогенным воздействием.

2. Способность к самоочищению водохранилища достаточно высока и обусловлена существованием геохимических барьеров, где выводятся из водной среды природные и техногенные компоненты загрязнения.

3. Наряду с техногенными потоками загрязнения, выявлены природные источники токсикантов (зона Жигаловского тектонического нарушения), где происходит поступление ртути и других микроэлементов с подземными металлоносными солеными водами и рассолами по зонам трещиноватости в бортах долины ложа водохранилища.

4. Выявленные «захороненные» запасы ртути в районе о. Конный, несмотря на закрытие цеха ртутного электролиза на предприятии «Усольехимпром», представляют серьезную экологическую угрозу.

Содержание и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы (138 ссылок) и 4 приложений. Материалы исследований изложены на 158 страницах машинописного текста и включают 21 рисунок и 29 таблиц.

Во *введении* обоснована актуальность работы, определены цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту и показана практическая значимость.

В *первой главе* дана общая характеристика района работ и приведен обзор сведений по гидрохимическому составу вод и геохимической изученности Братского водохранилища.

Во *второй главе* описаны участки и методика отбора проб.

В *третьей главе* приведены результаты, полученные в процессе семилетнего (1999-2005 г.г.) периода наблюдений и изучения микроэлементного состава вод на опорных участках и акватории Братского водохранилища. Рассмотрены вероятные формы переноса микроэлементов.

В *четвертой главе* рассмотрены основные закономерности миграции химических элементов, определены геохимические барьеры по акватории Братского водохранилища, проведен анализ техногенных потоков в зоне влияния предприятия ООО «Усольехимпром».

Пятая глава посвящена ртути, которая является приоритетным токсикантом и представляет большую экологическую опасность для воды и донных отложений Братского водохранилища.

В *заключении* приведены основные выводы проведенных исследований.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность за поддержку в организации и выполнении диссертационного исследования научным руководителям - д.г.-м.н. Ломоносову И.С. и д.г.-м.н. Ковалю П.В.; за ознакомление с работой, высказанные пожелания, конструктивную критику д.т.н. Е.А. Руш, к.г.-м.н. Белоголовой Г.А., к.г.-м.н. Склярской О.А.; за участие в полевых работах

Пастухова М.В., к.б.н. Азовского М.Г., Бутакова Е.В.; за проведение аналитических исследований Андрулайтис Л.Д., Черниговой С.Е., Пахомовой Н.Н., к.х.н. Смирновой Е.В.

ОБОСНОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ЗАЩИЩАЕМЫХ ПОЛОЖЕНИЙ

1. Микроэлементный состав воды Братского водохранилища в основном отвечает требованиям нормативно-чистых вод. Повышенные содержания отдельных элементов отмечены в районе влияния основного источника загрязнения – предприятия «Усольехимпром». Выделены участки, устойчивого проявления аномально высоких содержаний элементов, не связанных с антропогенным воздействием.

В результате проведенных в 1999-2005 г.г. исследований получена наиболее полная информация, отражающая природную и техногенную изменчивость концентраций химических элементов, варьирующих в пределах от одного и более порядков, в водной толще Братского водохранилища.

Несмотря на то, что содержания большинства химических элементов в воде Братского водохранилища не превышают ПДК рыбохозяйственного назначения (ПДК_{рбх}) и соизмеримы с содержаниями в речных водах региона, выявленные закономерности позволили сделать выводы по их распределению как по глубине, так и по длине водохранилища.

С целью определения техногенной составляющей поступления элементов акватория Братского водохранилища была условно разделена на 3 зоны (рис. 2).

Верхняя часть (техногенная зона I). Это наиболее неблагоприятная часть Братского водохранилища. Здесь сосредоточена крупная городская агломерация Иркутской области с населением 1.2 млн. человек и территорией промышленной зоны.

Средняя часть (зона II). Протяженная зона, вне явного влияния промышленных объектов. Выделение этой зоны связано с тем, что на этом участке отмечены узкие, локальные аномалии («всплески») концентраций многих элементов, соизмеримые, а порой и многократно превышающие их содержания в областях размещения техногенных источников в верхней части водохранилища. Эти аномалии обусловлены подтоком высокоминерализованных вод, поступающими по зонам тектонических нарушений из нижележащих соленосных отложений усольской свиты нижнего кембрия. В 2003 г. отмечены высокие содержания ртути (до 1.25 мкг/дм³) в районе д. Усть-Уда, в междуречье рек Унга и Оса (до 0.25 мкг/дм³) и в районе д. Быково (до 0.05 мкг/дм³).

Нижняя часть (зона III) испытывает влияние техногенной нагрузки за счет недостаточно очищенных сточных вод промышленных предприятий г. Братска, а также коммунальных сточных вод города и прилегающих территорий. К ней относится Окинское расширение Братского водохранилища, вода которого может быть загрязнена стоками притока р. Ангары – р. Ока. Поступление повышенных содержаний Hg, Pb, Cd, Zn, Cu в р. Ока может быть связано со сточными водами химкомбината ОАО «Саянскхимпласт» (г. Саянск). Эти же элементы присутствуют в придонном слое воды в районе г. Братска.

Рассматривая средние содержания микроэлементов по выделенным зонам, и сравнивая зоны в целом, следует отметить, что полученные результаты хорошо сопоставимы между собой. Отличия в пределах верхней и средней части водохранилища для содержаний Cr, V, Ti, Cu составляют 1.5-2 раза. Наибольшие отклонения в содержаниях элементов характерны для Zn, Mn и Hg (на порядок).

При сопоставлении загрязненной верхней части Братского водохранилища (зона I) со средней частью можно видеть, что за исключением Mn, для нее не характерны повышенные содержания микроэлементов. Более того, в средней части (зона II) Братского водохранилища содержание ртути на порядок выше. Высокая временная вариабельность Mn, V, Cd отмечена для нижней части водохранилища (г. Братск и примыкающие территории). Содержания остальных элементов устойчивы во времени. Следует отметить, что в отдельные годы концентрация «тяжелых» металлов в зоне III достигала значительных величин. Так, летом 2004 г. в районе верхнего бьефа Братской ГЭС отмечены аномально высокие концентрации Cu – 3.5 мкг/дм³, Pb – 1.34 мкг/дм³, Sn – 0.93 мкг/дм³, Cd – 1.34 мкг/дм³. С экологической точки зрения важно выявление потоков Cd, как высокотоксичного элемента, даже если доля его в общем балансе незначительна. По санитарно-токсикологическим показателям в питьевой воде концентрация Cd не должна превышать 1 мкг/дм³. Высокие концентрации Cd зафиксированы летом 2004 г. в устье р. Оса (1.73 мкг/дм³), а выше в междуречье притоков р. Оса и р. Унга установлено «ураганное» содержание этого элемента (9.64 мкг/дм³).

За исключением Cd (0.62 мкг/дм³), в воде Окинской части Братского водохранилища не установлены повышенные концентрации исследованных элементов.

Временной тренд на опорных точках (рис. 2) нерегулярный и характеризуется неоднородностью распределения и разобщенностью поведения элементов. Кратность превышения содержаний отдельных элементов по годам составляют 1.5-2 раза по отношению к наиболее часто встречаемым величинам в целом. В отдельные годы отмечены «всплески» ураганных содержаний элементов, но в последующий период содержания элементов падают до предела обнаружения. С уменьшением техногенной нагрузки (закрытие цеха ртутного электролиза в г. Усолье-Сибирское в конце 1998 г.) поступление загрязняющих элементов должно уменьшаться. Однако, такая «классическая» картина характерна только для содержаний Cd, Cu и Hg (1999 г.). В распределении других элементов большее значение имеет временная составляющая, так как и в техногенной зоне (г. Свирск) и вне ее (залив Унга) увеличение концентраций микроэлементов в воде по годам происходит одновременно (табл. 1).

Поступление элементов от техногенных источников должно идти одновременно, т.е. в комплексе с составом сточных вод, однако в их распределении видна временная разобщенность.

В 2001 г. зафиксированы высокие (максимальные для всех лет наблюдений) содержания Zn, V, As, Cu. Так в районе д. Быково содержание Zn достигало 24.8 мкг/дм³. В этот же период в устье р. Унга (приток р. Ангары) концентрации As и V также были высокими и составляли соответственно 4.84 мкг/дм³ и 26.3 мкг/дм³.

Динамика поступления элементов в повышенных концентрациях в воды Братского водохранилища

Участок	Год опробования						
	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
г. Свирск	Cu Hg Cd	-	Mn Co V Cr Zn Cu	-	Mn Co V Cr	Zn Cd	-
д. Быково	-	-	Mn Co V Cr Zn Cu Pb	Cu	Mn Co V Cr Hg	Cd Pb	-
устье залива Унга	-	-	Mn Co V Cr Cu As	-	Mn Hg	Cd Zn Pb	-

- Примечание: 1. Прочерк – поступление повышенных содержаний элементов не выявлено;
2. Жирным шрифтом выделены элементы, концентрации которых на порядок выше наиболее часто встречаемых значений;

В последующие годы (2004 и 2005 г.г.) произошло их пространственное «разобщение». В 2003 г. отмечены в основном более высокие содержания элементов группы железа, в то время как в 2004 г. при их «спокойном» фоне на трех станциях опробования содержания полиметаллов Zn, Cd, Pb повышались многократно. Содержание свинца в этот год в устье р. Унга было «ураганным» (1.7 мкг/дм³).

Как видно из табл. 1, «спокойными» в отношении всех элементов были 2000, 2002, 2005 г.г. По-видимому, вариации во времени отражают естественные вариации окружающей среды вне зоны влияния техногенных факторов и деятельности человека. Техногенное поступление элементов накладывается на естественные вариации, происходящие в природной среде, масштаб которых иногда может превышать поступление веществ из источников загрязнения.

Природа отмеченных вариаций временной зависимости и разобщенности в поведении элементов не совсем ясна. Есть основания полагать, что это вызвано не только техногенной, но и природной составляющей, когда значительные флуктуации могут быть связаны с поступлениями высокоминерализованных вод из нижележащих соленосных отложений ложа водохранилища.

По характеру поведения в воде Братского водохранилища микро-, некоторые макроэлементы, биогенные и газовые компоненты были объединены в группы. К первой группе отнесены элементы, концентрации которых в придонном слое воды выше, чем в поверхностном (Fe, Al, Ti, Ga, Cr, Ni и т.д., лантаноиды и актиноиды). Площади аномальных содержаний этих элементов четко приурочены к промышленным комплексам г.г. Усоля-Сибирского и Свирска. Накопление их в придонном слое происходит в районе южной оконечности о. Конный. (рис. 1). Во вторую объединены элементы, содержания которых в поверхностных водах

зачастую выше, чем в придонных (Pb, Zn, Ag, W). В районе о. Конный их накопление не происходит. В эту группу включен также кадмий. В целом их распределение по профилю сходно с распределением ртути (рис. 1). В третью группу выделены макроэлементы, газовые и биогенные компоненты.

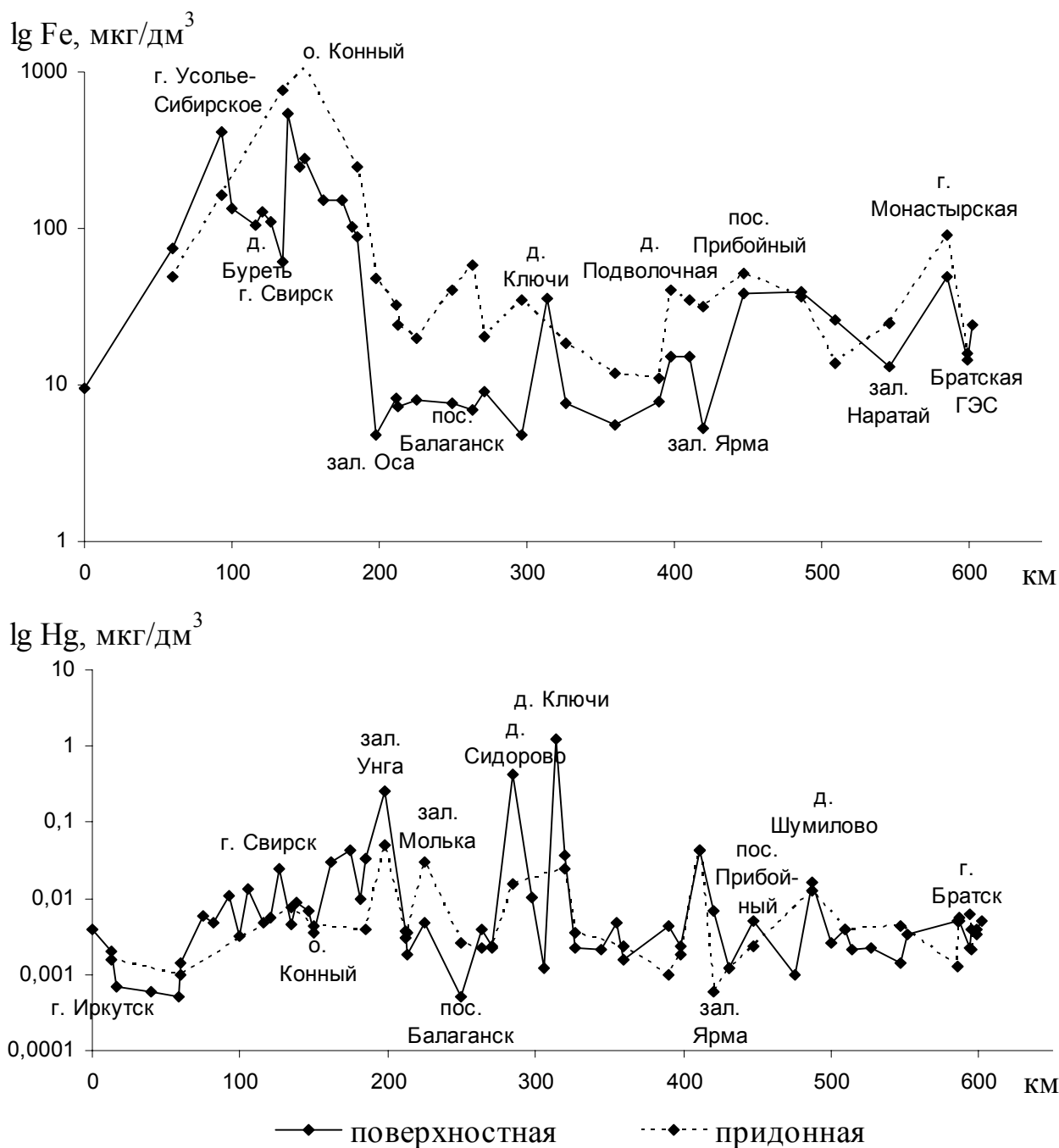


Рис. 1. Распределение содержаний железа и ртути по длине водохранилища (2003 г.)

Распределение микроэлементов по профилю водохранилища неоднородно по длине и глубине. Катионы имеют большую вариабельность (до 3 порядков), микроэлементы, перенос которых вероятнее всего происходит в анионной форме, подвержены изменениям в меньшей степени. Еще более стабильно содержание главных ионов.

На графиках не отражен протяженный «снос» веществ от техногенного (основного) источника загрязнения, так как точки максимума чередуются с точками минимума. При невысоких содержаниях элементов в целом, есть локальные участки, где содержания их многократно превышают таковые вблизи источника загрязнения.

Для выяснения состава и протяженности техногенных потоков основного загрязнителя Братского водохранилища ООО «Усольехимпром» отобраны пробы сточных вод г. Усоля-Сибирского, а также определен макро- и микроэлементный состав воды на участках водохранилища до и после санкционированных выпусков Усольской промзоны.

Со стоками Усольской промзоны в Братское водохранилище поступают Cl^- , Hg , SO_4^{2-} , P , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} и, в меньшей степени, K^+ и Mg^{2+} . Идет незначительное поступление лантаноидов (Sm , Gd , Dy , Tb , Eu , Yb , Hf). Увеличивается общая величина минерализации. Повышение содержаний Pb , Cu , Ga , Zn , Ni , Cr , V , Ti , As , Pr , Ce , La в 1.5 км ниже сброса. можно объяснить тем, что кроме техногенных источников загрязнения в г. Усолье-Сибирском существует мощный очаг разгрузки соленых вод. Вероятно, дополнительное поступление этих элементов связано с рассолами. Анализ соленых вод в г. Усолье-Сибирское на содержание макро- и микроэлементов показывает, что рассолы значительно обогащены большим кругом микроэлементов. Уже в 5 км от сбросов уменьшается величина минерализации, сульфат-иона, фосфора, нитратов, нитритов, ионов аммония. Более протяженные потоки характерны для ртути, хлора и натрия.

Как следует из данных полученных в 2001 и 2002 годах, соотношения отдельных форм ртути меняется в широких пределах. Так в районе основного источника загрязнения (ООО «Усольехимпром») с тонкой взвесью и коллоидами связано около 77 % ртути, грубодисперсная фаза переноса составляет 9 %. Содержание газообразных форм не превышает 3 %. Ниже по течению это соотношение меняется, доля грубодисперсной формы возрастает.

2. Способность к самоочищению водохранилища достаточно высока и обусловлена существованием геохимических барьеров, где выводятся из водной среды природные и техногенные компоненты загрязнения.

Сопоставляя распределение элементов в поверхностном и придонном слоях воды, а также в донных отложениях по акватории водохранилища можно выделить участки «сброса» элементов техногенного и природного происхождения.

В местах, где потоки вещества уменьшаются, возникают условия для формирования техногенных и природных геохимических барьеров. Геохимические барьеры – это участки, где на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация (Перельман А.И., 1989 г).

По прямым и косвенным признакам по акватории Братского водохранилища можно выделить несколько типов геохимических барьеров (рис. 2).

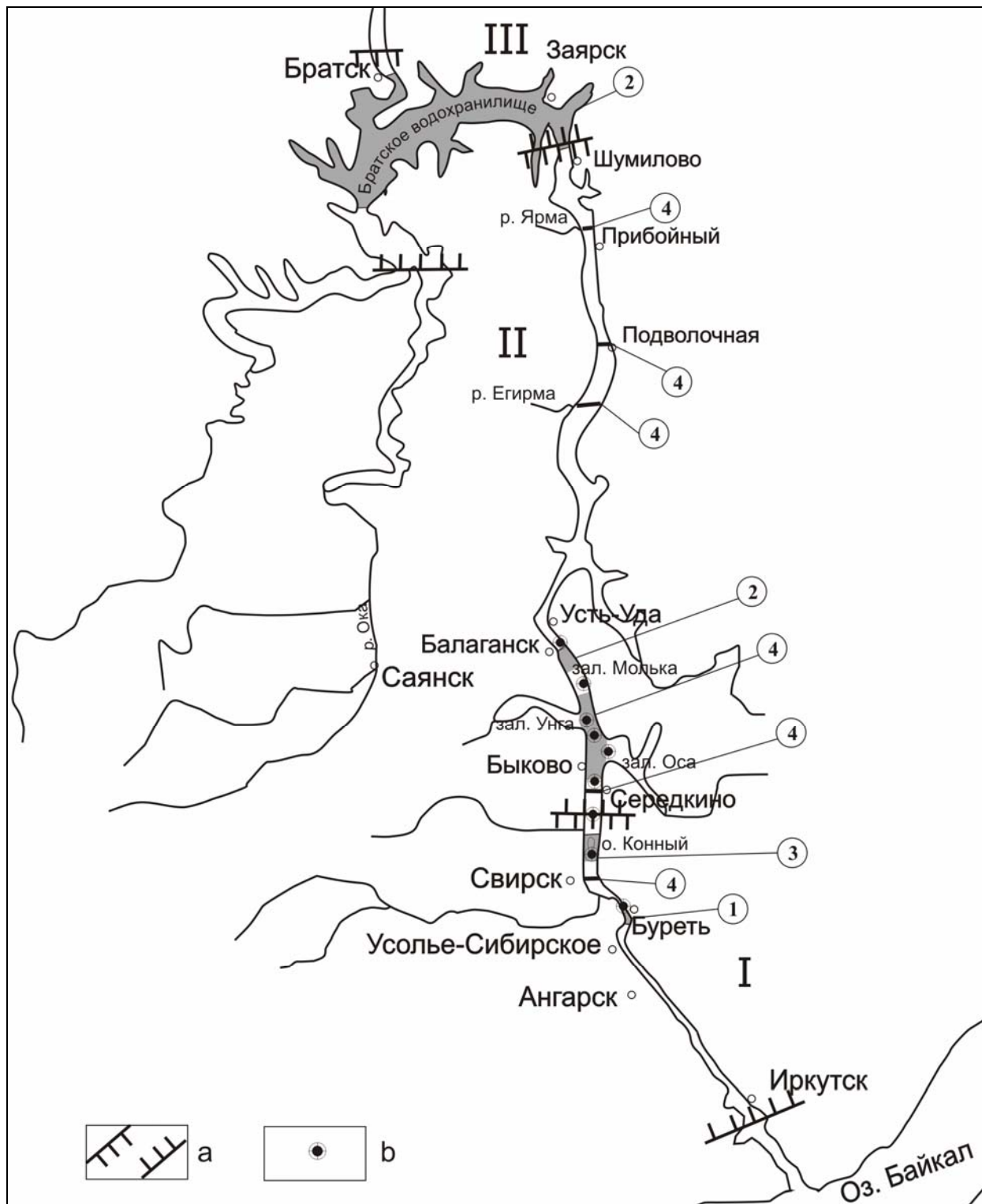


Рис. 2. Зоны техногенной нагрузки акватории Братского водохранилища.
 а – границы зон; б – опорные точки отбора проб воды.

I – зона с высокой техногенной нагрузкой; II – зона с относительно низкой техногенной нагрузкой; III – зона с повышенной техногенной нагрузкой.

Типы геохимических барьеров по акватории Братского водохранилища

1 – геохимический барьер, выделенный ранее (Шпейзер Г.М. и др., 1998); 2 – физико-химический (граница «вода-дно»); 3 – комплексный природно-техногенный; 4 – окислительно-восстановительный.

Основным по значимости на акватории Братского водохранилища является комплексный природно-техногенный барьер (район южной оконечности о. Конный) (рис. 2). Он представляет собой наложение физико-химического, механического и биологического классов барьеров полностью не совпадающих по площади. В придонном и поверхностном слоях воды происходит концентрация Fe, Al, Mn, Ti, Cr, Ni, Co, Tl, Ga, Be, Li, Cs, Cu, лантаноидов и актиноидов. Здесь осаждается основная масса терригенного материала, поступающего в водохранилище в процессе размыва пород и почв береговой зоны. Вероятно, этот барьер, является участком «сброса» значительной части материала из техногенных источников г.г. Усолье-Сибирское и Свирск.

Вторым по значимости в техногенной зоне Ангарской части водохранилища является геохимический барьер, протянувшийся от устья притока р. Ангары – р. Белая до д. Буреть. Геохимический барьер возникает при переходе речного режима р. Ангары к водохранилищу и связан с изменением скорости течения. На графиках профильного опробования фиксируется четкий «сброс» многих элементов, в том числе и ртути. Зона этого геохимического барьера была выделена ранее (Шпейзер Г.М. и др., 1998).

Группу геохимических (преимущественно хемогенно-терригенных) барьеров Братского водохранилища представляют участки замедленного водообмена, связанные с концентрированием элементов на границе «вода-дно». На этих участках в придонном слое воды содержание элементов всегда выше, чем в поверхностном. В связи с переходом на озерный режим (Заярское расширение, залив Наратай, Долоновское расширение района г. Братска, вход в Окинское расширение, приплотинная часть г. Братска), с заиливанием и другими процессами происходит осаждение микроэлементов на дисперсном и тонкодисперсном терригенном материале, а также соосаждение их с карбонатами и сульфатами водной толщи.

К этому типу барьеров можно было бы отнести и повышенные содержания элементов в придонном слое воды в Балаганском расширении (район залива Молька – пос. Балаганск), где широко распространены загипсованные и карбонатные породы. Несмотря на то, что эта часть водохранилища находится вне зоны техногенного влияния и не содержит промышленных комплексов, при низких значениях концентраций многих элементов в поверхностном слое воды, отмечены значительные их превышения в придонном слое (Fe, Al, Ga, Ag, Th и т.д.). Если считать, что прямые наблюдения поверхностного опробования отражают сиюминутные процессы, то придонные воды несут информацию о длительно протекающих процессах. По геофизическим, гидрохимическим и гидрогеологическим данным (Дзюба А.А., 1999) эта часть водохранилища совпадает с зоной Жигаловского тектонического нарушения, которая рассматривается, как зона новейших тектонических подвижек. В зоне «раскрытости» возможен массоперенос вещества по трещинам разрыва, «унаследованность» процессов, существование палеобарьеров.

С существованием зон «раскрытости» связано и появление в Братском водохранилище физико-химических барьеров, на которых происходит изменение окислительно-восстановительных свойств элементов водной системы. Несмотря на то, что вода Братского водохранилища насыщена кислородом, достаточным для поддержания окислительной обстановки в поверхностных и придонных горизонтах,

анализ профильного опробования свидетельствует о том, что существуют узкие участки, на которых возможно существование восстановительных условий. Это сероводородный или глеевый подкласс барьеров, на которых происходит осаждение металлов в виде труднорастворимых сульфидов, в том числе гидроксидов железа и марганца. Показателем восстановительной среды в данных точках является присутствие в водах H_2S и Fe. Такой участок установлен на границе Верхнеангарского гидрогеологического района и Балаганского расширения (д. Середкино и д. Быково). Это южная граница района Жигаловского тектонического нарушения.

Узкий окислительно-восстановительный (сероводородный) барьер, фиксирующий «сброс» Fe, Ti, Ga, Al, V, Ni, Co, La, Ge, установлен также в техногенной зоне перед г. Свирском (ручей Грязный). Здесь в водах эпизодически появляется сероводород, а в донных отложениях ручья встречаются примазки черных пелитоморфных минералов.

По длине Братского водохранилища можно выделить и другие зоны вероятного существования барьеров, связанных с изменением окислительно-восстановительных условий водных систем. Это вся протяженная зона междуречья р. Оса – р. Унга, совпадающая с центральной частью зоны Жигаловского тектонического нарушения, которая слабо проявляется в рельефе. По гидрохимическим данным здесь установлено падение O_2 , наличие в водах H_2S . В устье р. Унга, р. Оса и их междуречья эпизодически отмечены ураганные содержания Cd, Hg, Ge и др. микроэлементов. Анализ приведенных исследований свидетельствует, что в этой части Братского водохранилища существует независимый от загрязнителей и самостоятельный источник поступления и «сброса» многих элементов, который определяется естественными вариациями природной среды.

Учитывая, что современные неотектонические подвижки отражаются гидрохимическими и гидротермальными аномалиями, а кроме того, то что зоны раскрытости могут «залечиваться» рассолами в течение нескольких месяцев (Пиннекер Е.В. и др., 1995), то можно найти объяснение перемещающимся на площади и во времени участкам «сброса» и поступления металлов и ртути в Ангарском сужении Братского водохранилища. Это д. Ключи, д. Аносово, участок залив Егирма – д. Подволочная – залив Ярма и пос. Прибойный – д. Шумилово. Это природные участки как самоочищения водоема, так и источники поступления микроэлементов (в том числе и ртути) в воды водохранилища. Низкая упругость паров ртути предполагает поступление в воды ее атомарных форм. В районе рек Унга и Оса летучие формы в воде Братского водохранилища достигают 25 % и если «летучесть» ртути не вызывает сомнений, то корреляция ртути с элементами, способными образовывать летучие водородные соединения является дополнительным доказательством существования эндогенных (природных) источников поступления ртути и других микроэлементов в воды Братского водохранилища.

Из вышесказанного можно сделать вывод, который обосновывает третье защищаемое положение:

3. Наряду с техногенными потоками загрязнения, выявлены природные источники токсикантов (зона Жигаловского тектонического нарушения), где происходит поступление ртути и других микроэлементов с подземными металлоносными солеными водами и рассолами по зонам трещиноватости в бортах долины ложа водохранилища.

4. Выявленные «захороненные» запасы ртути в районе о. Конный, несмотря на закрытие цеха ртутного электролиза на предприятии «Усольехимпром», представляют серьезную экологическую угрозу.

Ртутное загрязнение особенно опасно тем, что в биологическом цикле происходит накопление наиболее опасных металлорганических ее форм, обладающих водной и липидной растворимостью, которые аккумулируются в пищевых цепях рыб и человека.

Более детально динамика изменения содержаний ртути в рассматриваемый период прослежена на примере верхней части Братского водохранилища (г. Свирск – пос. Балаганск) (рис. 3, данные 1998 г. приведены из работы (Коваль П.В., 2004)).

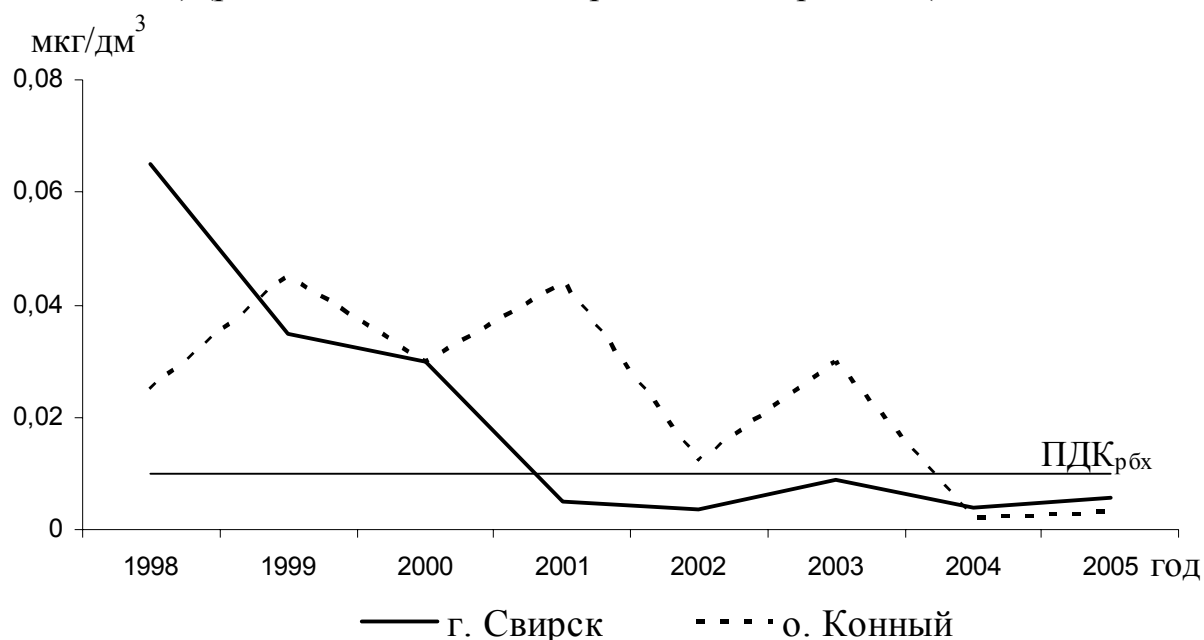


Рис. 3. Динамика изменений средних содержаний ртути в воде верхней части Братского водохранилища (1998-2005 г.г.)

Прекращение работ цеха ртутного электролиза на комбинате ООО «Усольехимпром» в 1998 г. привело к изменению параметров распределения ртути в Братском водохранилище. В начальный период наблюдений (1999-2000 г.г.) наиболее часто встречаемые содержания ртути в воде в целом превышали ПДК_{рбх} в 3-5 раз. С 2001 г. наметилась тенденция к уменьшению содержаний ртути. Прекращение работы цеха привело к заметному снижению концентраций ртути как в воде Братского водохранилища в целом, так и в районе основного источника загрязнения. Резко (в 4-7 раз) до уровня меньшего, чем ПДК_{рбх} понизилось среднее содержание ртути в воде. В 2004-2005 г.г. содержание ртути находится ниже ПДК_{рбх} и близко к рассчитанному региональному геохимическому фону – 0.004 мкг/дм³.

Увеличение концентраций ртути (2002 г. – 1.5 ПДК; 2003 г. – 3 ПДК) отмечено в районе о. Конный. На этом участке установлен природно-техногенный геохимический барьер, где происходит «сброс» техногенного материала. Ртуть накапливается в этой части Братского водохранилища. Обогащение воды ртутью за счет уже накопленных запасов объясняется «инерцией» в снижении содержаний ртути в воде с уменьшением техногенной нагрузки. Послойное опробование донных отложений на этом участке показали, что высокие содержания ртути приурочены к средней части разреза (рис. 4). Сверху они уже перекрыты терригенно-хемогенными отложениями, где концентрации ее значительно ниже. Здесь формируется зона опасного загрязнения, а накопленные в донных отложениях запасы Hg – это «бомба замедленного действия», т.к. изменение физических параметров среды может привести к переходу вещества в растворенную фазу.

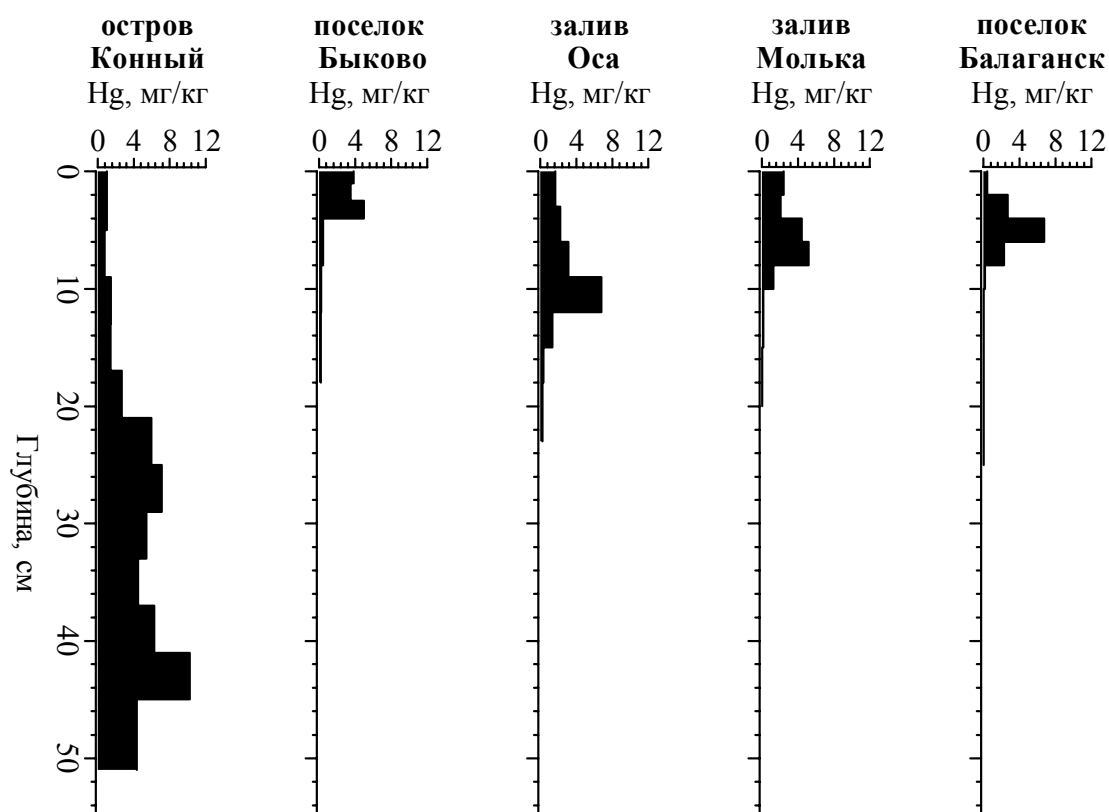


Рис. 4. Вертикальное распределение ртути в ядрах донных осадков Братского водохранилища (2003 г.)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате режимных семилетних исследований по всей акватории водохранилища и мониторинга на опорных станциях установлены основные закономерности распределения химических элементов (в том числе ртути) в воде водохранилища. Изменение состава вод обусловлено, как сбросами крупных предприятий химической промышленности г.г. Усолья-Сибирского, Свирска, Саянска, так и существенным влиянием подтока высокоминерализованных подземных вод из соленосных отложений усольской свиты нижнего кембрия.

В процессе исследований определено, что в целом по микроэлементному составу вода Братского водохранилища является нормальной, т.к. почти все содержания микроэлементов ниже ПДК_{рбх}. Анализ распределения микроэлементов по профилю водохранилища свидетельствует об отсутствии протяженного сноса при транспорте микроэлементов из зон техногенного влияния.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии высокой самоочищающей способности водоема, которая обусловлена наличием выделенных геохимических барьеров.

По акватории водохранилища выделены терригенно-хемогенные барьеры в районе южной оконечности о. Конный и в районе зоны выклинивания подпора р. Белая – д. Буреть, где происходит сброс техногенного и природного материала. Геохимический барьер в районе о. Конный можно определить, как значимый источник вторичного загрязнения или «бомбу замедленного действия». Послойным анализом донных отложений этого района установлено, что запасы ртути уже перекрыты осадками с более низкими ее содержаниями, т.е. являются «захороненными». Выявлены и другие «отстойники» - источники возможного вторичного загрязнения. Это участки замедленного водообмена водохранилища – район плотины Братской ГЭС, протяженная зона Заярского и Долоновского расширений. Окислительно-восстановительные барьеры – это участки у д. Быково, д. Середкино, д. Подволочная, пос. Прибойный, протяженная зона повышенной трещиноватости (Жигаловское тектоническое нарушение) междуречья р. Оса и р. Унга.

Прекращение работы цеха ртутного электролиза на комбинате ООО «Усольехимпром» в 1998 г. привело к изменению параметров распределения ртути в Братском водохранилище. В настоящее время содержание ртути стабилизировалось и находится на одном уровне. Однако, «захороненные» запасы ртути и органического вещества могут привести к появлению сверхтоксичных соединений ртути.

Анализ данных многолетних наблюдений за составом вод в Братском водохранилище позволил определить, что в целом распределение микроэлементов в водной толще характеризуется значительной неоднородностью. В течение всего периода выявлены участки, где содержания элементов соизмеримы, а в некоторых случаях многократно выше, чем вблизи источников основного техногенного загрязнения. Отмечен временной, «пульсирующий» характер «всплесков» содержаний отдельных или групп элементов. Сравнение содержаний микроэлементов в поверхностном и придонном слоях воды в некоторых точках свидетельствует об «унаследованности», т.е. длительности процессов накопления элементов.

Сопоставление литогенной и структурной основы ландшафта и размещения ртутной минерализации в бассейне р. Ангары, а также аномальных точек вне зон техногенного загрязнения, позволяет предположить существование природных источников «загрязнения». Эндогенным источником ртути и других элементов в водную среду может быть их поступление по зонам глубинных разломов (Ангарский, Жигаловский и т.д.) при активизации новейших тектонических движений на юге Сибирской платформы. Это, в свою очередь, является подтверждением большой информативности гидрогеохимического метода,

позволяющего фиксировать зоны повышенной трещиноватости, слабо проявленные в рельефе.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Шпейзер Г.М., **Алиева В.И.**, Алиев А.А. Современное состояние качества р. Ангары с учетом антропогенного воздействия // Материалы науч.-практ. конф. «Водные ресурсы Байкальского региона: проблемы формирования и использования на рубеже тысячелетий». – Иркутск, 1998. – Т.1. – С. 137-139.
2. **Алиева В.И.** Гидрохимическая характеристика левых притоков р. Ангары // Современные проблемы геохимии: Материалы науч. конф. молодых ученых (27-28 апр.). – Иркутск: ИГХ СО РАН, 2000, – С.50-52.
3. **Алиева В.И.**, Коваль П.В., Удодов Ю.Н., Андрулайтис Л.Д. Ртуть в воде Братского водохранилища // Геология, геохимия и геофизика на рубеже XX и XXI веков: Материалы Всерос. конф., посвящ. 10-летию Рос. фонда фонд. исслед. (1-4 окт.). – Иркутск, 2002. – С.156-157.
4. Коваль П.В., Удодов Ю.Н., Андрулайтис Л.Д., Калмычков Г.В., Бутаков Е.В., **Алиева В.И.** Соотношение природной и антропогенной составляющих круговорота ртути в водохранилищах Ангарского каскада // Геология, геохимия и геофизика на рубеже XX и XXI веков: Материалы Всерос. конф., посвящ. 10-летию Рос. фонда фонд. исслед. (1-4 окт.). – Иркутск, 2002. – С.281-282.
5. Коваль П.В., Калмычков Г.В., Лавров С.М., Удодов Ю.Н., Бутаков Е.В., Файфилд Ф.В., **Алиева В.И.** Антропогенная компонента и баланс ртути в экосистеме Братского водохранилищ // Докл. РАН. – 2003. – Т. 388, № 2, – С. 225-227.
6. **Алиева В.И.** Техногенные потоки рассеяния в воде Братского водохранилища // Современные проблемы геохимии: Материалы науч. конф., посвящ. 50-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова и 50-летию Сибирского отд. Рос. Акад. Наук. – Иркутск: Изд-во ин-та географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2007. – С.81-83.
7. Гребенщикова В.И., Судакова Н.Д., **Алиева В.И.** Эколого-геохимическая оценка степени загрязнения основных водотоков г. Иркутска и окружающей его территории // Материалы VIII науч. конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – С. 211.
8. Пастухов М.В., Гребенщикова В.И., Шевелева Н.Г., **Алиева В.И.** Биогеохимические аспекты ртутного загрязнения планктона Братского водохранилища (Иркутская область) // Материалы объединенной III Всерос. конф. по водной токсикологии, посвящ. памяти Б.А. Флерова «Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы» и конф. по гидроэкологии «Критерии оценки качества вод и методы нормирования антропогенных нагрузок». – Борок: Изд-во ООО «Ярославский печатный двор», 2008. – С. 70-74.
9. **Алиева В.И.**, Ломоносов И.С., Гребенщикова В.И. Динамика поступления техногенных микроэлементов в воды Братского водохранилища (в печати журнала «Геоэкология», 2009 г. – № 3).