

Т.П. СПИЦЫНА*, О.В. ТАСЕЙКО*, **

*Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева,
660049, Красноярск, просп. Мира, 82, Россия, t-spitsina@mail.ru

**Красноярский филиал Федерального исследовательского центра информационных
и вычислительных технологий, 660049, Красноярск, просп. Мира, 53, Россия,
taseiko@gmail.com

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В СНЕГОВОЙ ВОДЕ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ БАСЕЙНА РЕКИ БАЗАЙХИ (КРАСНОЯРСКИЙ КРАЙ)

Представлены результаты определения растворимых и валовых форм металлов в природных средах бассейна р. Базаихи Красноярской агломерации. Выявлено, что в фильтрате снеговой воды превышена ПДК_{р.х} для меди, алюминия и цинка. По увеличению доли от фона водорастворимые формы тяжелых металлов в снежном покрове образуют следующий ряд: Mn (1,14 мг/кг) < Cu (1,79) < Ni (2,38) < Al (3,25) < Fe (4,20) < Zn (4,46) < Sr (5,71 мг/кг). Данные о содержании минеральной фракции в твердом осадке свидетельствуют о преимущественно цинк-никель-стронциевом аэротехногенном загрязнении снежного покрова по сравнению с фоном. По увеличению средней концентрации металлов минеральные формы элементов в твердых осадках выстроены в следующей последовательности: Cu (20,1 мг/кг) < Ni (46,8) < Sr (277,6) < Zn (386,6) < Mn (752,5) < Al (7457,7) < Fe (14 881,7 мг/кг). Установлено, что в поверхностных водах р. Базаихи превышена ПДК_{р.х} для меди и алюминия. По возрастанию среднего содержания водорастворимых форм металлов в поверхностных водах реки данные образуют следующий ряд: Mn (0,001 мг/дм³) = Cu (0,001) < Sr (0,085) < Al (0,090) < Fe (0,091 мг/дм³), а по увеличению средних концентраций взвешенных форм металлов — Cu (0,002 мг/дм³) < Mn (0,010) < Sr (0,132) < Fe (0,483) < Al (0,608 мг/дм³). Сделан вывод, что большая часть элементов выносится рекой во взвешенном стоке — это характерно для марганца, алюминия и железа. Почти 50 % соединений стронция и меди в данных окислительно-восстановительных условиях мигрируют в водорастворимой форме. Геохимические коэффициенты, рассчитанные по результатам анализа отобранных проб, показывают, что в условиях водосбора р. Базаихи наблюдается низкая степень вовлечения масс исследованных металлов в водную миграцию.

Ключевые слова: геохимический анализ, снежный покров, Красноярск, тяжелые металлы, суммарный показатель загрязнения, антропогенные изменения.

Т.П. SPITSYNA*, O.V. TASEIKO*,**

*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology,
660049, Krasnoyarsk, prosp. Mira, 82, Russia, t-spitsina@mail.ru

**Krasnoyarsk Branch, Federal Research Center for Information and Computational Technologies,
660049, Krasnoyarsk, prosp. Mira, 53, Russia, taseiko@gmail.com

GEOCHEMICAL AND ECOLOGICAL ASSESSMENTS OF METAL CONTENT IN SNOW WATER AND SURFACE WATERS OF THE BAZAIKHA RIVER BASIN (KRASNOYARSK KRAI)

This paper presents results from determining the soluble and total forms of metals in natural environments of the Bazaiikha river basin in the Krasnoyarsk agglomeration. It was found that the copper, aluminum and zinc concentrations in snow water filtrate exceeded the ecological standards for fishery waters. According to the increase in the proportion versus the background, the water-soluble forms of heavy metals in snow cover were arranged in the following series: Mn (1.14 mg/kg) < Cu (1.79) < Ni (2.38) < Al (3.25) < Fe (4.20) < Zn (4.46) < Sr (5.71 mg/kg). The content of mineral fraction in solid precipitate suggests a predominance of zinc-nickel-strontium aerotechnogenic pollution of snow cover as compared with the background. According to the increase in the mean concentration of metals, the mineral form of elements in solid precipitate were arranged in the following

series: Cu (20.1 mg/kg) < Ni (46.8) < Sr (277.6) < Zn (386.6) < Mn (752.5) < Al (7457.7) < Fe (14 881.7 mg/kg). It was established that the concentration of copper and aluminum in the surface waters of the Bazaikha river exceeds ecological standards for fishery waters. In the order of increasing the mean content of water-soluble forms of metals in the surface waters of the river, the following sequence is obtained: Mn (0.001 mg/dm³) = Cu (0.001) < Sr (0.085) < Al (0.090) < Fe (0.091 mg/dm³), while in the order of increasing the mean concentrations of suspended forms of metals the sequence is arranged thus: Cu (0.002 mg/dm³) < Mn (0.010) < Sr (0.132) < Fe (0.483) < Al (0.608 mg/dm³). It is concluded that most of the elements are transported by the river in the suspended runoff, which is characteristic for manganese, aluminum and iron. Almost 50 % of strontium and copper compounds in such redox conditions migrate in the water-soluble form. Geochemical coefficients as calculated from results of analyzing the collected samples show that in conditions of the Bazaikha rivershed there is a low degree of involvement of the metal masses under investigation in water migration processes.

Key words: geochemical analysis, snow cover, Krasnoyarsk, heavy metals, total pollution indicator, anthropogenic changes.

ВВЕДЕНИЕ

Геоэкологические исследования компонентов природных сред (твердых осадков и водотоков) позволяют оценить степень техногенного внедрения антропогенных изменений в биогеохимических потоках. Изучение антропогенного влияния на потоки веществ в России проводилось на территории Оренбургской области, г. Кувандыка [1], в бассейнах рек Владимирской области [2], водосборном участке реки Оби вблизи г. Барнаула [3], на территории г. Казани [4], также проводились исследования малых рек, озер и талых вод ледников и снежников бассейна р. Катунь в районе оз. Тальмень [5], в горно-ледниковом бассейне р. Актру Республики Алтай [6], на территории Южно-Минусинской котловины (Республика Хакасия) [7], малых водотоков (р. Крестовка и руч. Банный) зоны влияния населенного пункта пос. Листвянка на акваторию оз. Байкал [8], малых рек Бурхановки и Чигири, протекающих по территории г. Благовещенска, и снегового покрова данных водосборов [9], Хибинского горного массива Кольского полуострова и части его предгорий (города Кировск, Апатиты, Мончегорск) [10]. Подобные исследования осуществлялись также в Республике Узбекистан на р. Зеравшан и ледниках ее бассейна от устья до Анзобского горно-обогатительного комбината [11], на территории Казахстана [12], в Китае — в бассейне р. Цисин [13], а также в Норвегии — на полярной станции юга Шпицбергена [14].

Существует достаточно много работ, описывающих содержание загрязняющих веществ в компонентах природно-техногенного комплекса г. Красноярска. Так, например, в работе М.Г. Еруновой с соавторами [15] с позиции геоинформационных методов описано распределение загрязнения снежного покрова национального парка «Красноярские Столбы», граничащего непосредственно с городом. Так же в границах данной особо охраняемой территории много лет ведется мониторинг твердых осадков и водотоков на содержание в них кислых ионов и металлов [16, 17]. Т.П. Стимжа с соавторами [18] исследовала микроэлементный состав аэрозолей, выпадающих на городскую территорию. Много работ посвящено оценке воздействия промышленного гиганта — Красноярского алюминиевого завода — на состояние приземного слоя атмосферы с помощью такого универсального природного планшета, как снежный покров [19–22].

Уникальность водосбора р. Базаихи состоит в том, что исток и среднее течение водотока практически не тронуты человеком, а устьевая часть бассейна непосредственно граничит с крупным промышленным центром — Красноярском — и относится к территории города. На большей части левобережного бассейна расположены национальный парк «Красноярские Столбы» и рекреационная зона — фанпарк «Бобровый лог». Правобережная часть представляет собой отроги Восточного Саяна — Торгашинский хребет, простирающийся на юго-запад. На данной территории отсутствуют промышленные предприятия и сбросы организованных сточных вод, основная техногенная нагрузка на экосистемы связана с переносом загрязненных масс атмосферного воздуха с территории города и рекреационной деятельностью. Одна из важных составляющих баланса химических элементов в бассейне р. Базаихи — атмосферные выпадения в водосборный бассейн. Более сложен вопрос о вкладе атмосферного потока в баланс техногенных веществ.

Цель данной работы — выявление особенностей загрязнения снежного покрова и поверхностных вод р. Базаихи тяжелыми металлами. Авторы ставили перед собой следующие задачи: проведение полевых исследований с целью отбора проб твердых осадков и поверхностных вод в бассейне р. Базаихи; определение в отобранных образцах методом атомно-абсорбционной спектроскопии содержания таких металлов, как медь, никель, железо, алюминий, марганец, цинк и стронций; аналитическая обработка полученных результатов.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ

Река Базаиха берет свое начало на северо-восточном склоне западной оконечности Восточных Саян из родника, расположенного у дер. Мокрая Базаиха. Водоток впадает в Енисей справа, в 2346 км от устья, в районе г. Красноярск.

Территория бассейна представляет собой крупнохолмистую местность, наиболее приподнятые вершины которой достигают 600–800 м над ур. моря. Коренные породы в большинстве случаев перекрыты супесчаными и суглинистыми отложениями, реже каменной осыпью. Их обнажения приурочены к склонам долин и вершинам гор, состоят из известняков, песчаников, глинистых сланцев, изредка — из вулканических пород и белого мрамора (на 14 км от устья) [23].

Количество годовых сумм осадков региона в среднем составляет около 650 мм с прослеживаемой тенденцией к увеличению в последние годы [24].

Устойчивый снежный покров появляется в конце октября—начале ноября и держится до середины апреля. Продолжительность залегания составляет от 132 до 171 дней, согласно данным наблюдений в бассейне р. Базаиха за 2004–2009 гг. Снежный покров характеризуется малой плотностью, ранним залеганием и медленным таянием. Его мощность зависит от количества осадков, в последнюю декаду марта она максимальна и варьирует от 70 до 89 см [25].

Основные запасы воды в снеге территории формируются в первую половину холодного периода (ноябрь—январь). Показатели максимального влагозапаса в снеге для Красноярского края составляют 160–180 мм [26].

Наблюдений за ледовым режимом р. Базаихи не ведется, но он аналогичен режиму близлежащих рек — Маны и Кана, многолетние характеристики толщины льда которых составляют от 48 до 93 см (перед вскрытием водотока ото льда). Максимальная интенсивность нарастания льда происходит в ноябре [27]. Верховья русла реки в случае холодных зим промерзают до дна. Весной образуются наледи.

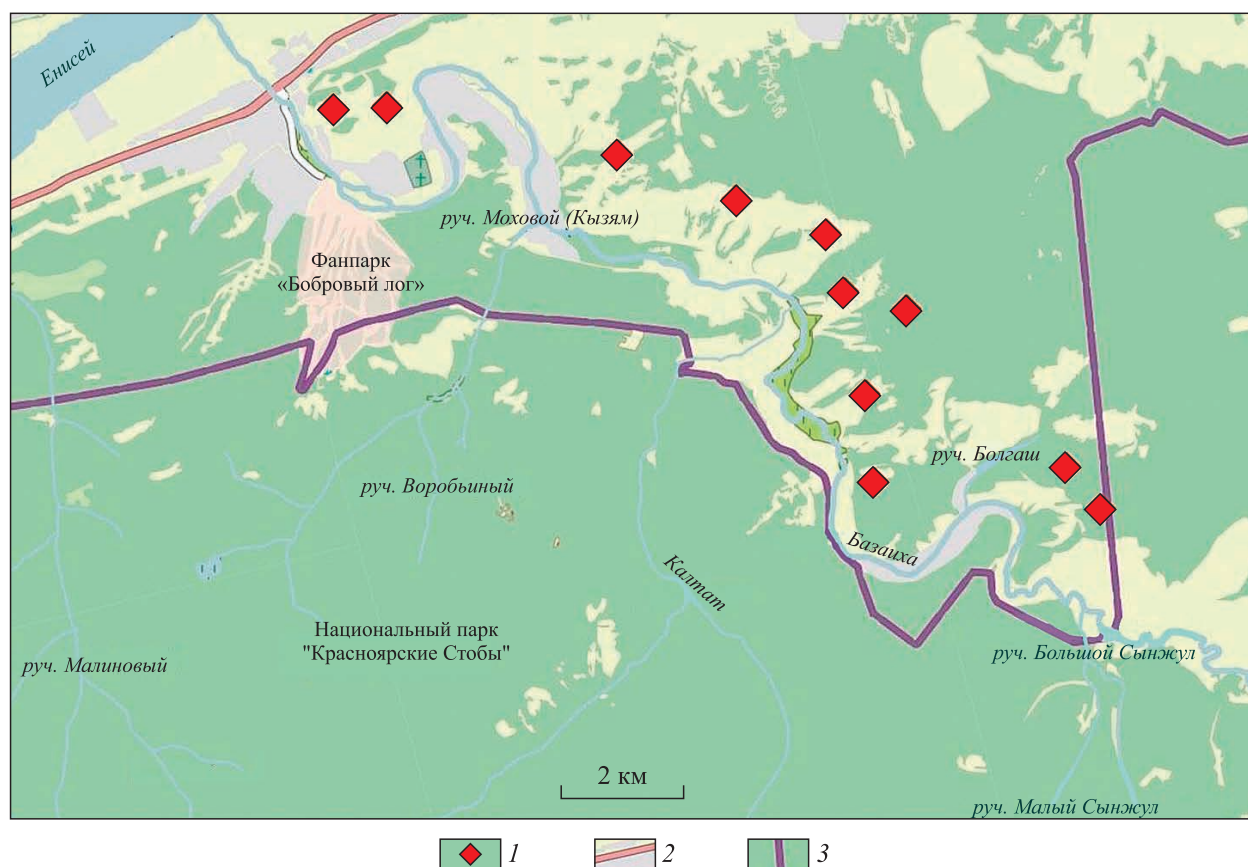


Рис. 1. Расположение точек отбора образцов снега в бассейне р. Базаихи.

1 — точки отбора образцов снега; 2 — граница Национального парка «Красноярские Столбы»; 3 — автомобильная дорога.

В движении воздушных потоков преобладают ветра юго-западного направления. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух г. Красноярска от стационарных источников составляют 127,3 тыс. т в год, из них на твердые вещества — угольная зола, сажа, пыль, взвешенные минеральные соединения — приходится 19,6 тыс. т [24]. В составе газовой фазы выбросов также присутствуют оксиды серы, угарный газ, оксиды азота, углеводороды и др. На топливно-энергетический комплекс города (три ТЭЦ) приходится почти 36 % от общего объема выбросов стационарных источников. Наибольшую нагрузку на природно-техногенный комплекс Красноярска оказывает алюминиевая промышленность — всего около 45 % объема выбросов.

Отбор образцов снега проводился весовым снегомером ВС-43 в период максимального снеговозраста [28] в 2016 г. В каждой точке отбирали пять кернов твердых осадков методом конверта, врезая снегомер на всю глубину снежного покрова (рис. 1). После взятия образца его нижняя часть тщательно очищалась от почвы и остатков растительности. Затем керны помещались в пластиковые пакеты и доставлялись в замороженном виде для анализа в лабораторию, где взвешивались на технических весах с точностью ± 1 г. При исследовании твердых осадков была получена средняя высота снежного покрова ($0,51 \pm 0,16$ м); определены средний объем пробы воды в снеге ($5,63 \pm 2,19$ дм³) и влагозапас на маршруте ($142,38 \pm 53,97$ мм). Период залегания снежного покрова — 116 дней. Период залегания снежного покрова — 116 дней. Талые пробы снега фильтровали через беззольные фильтры с диаметром пор ~ 1 –2,5 мкм.

В фильтрате и осадке определяли тяжелые металлы (Cu, Ni, Fe, Al, Mn, Zn, Sr) методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией «МГА-915» [29].

Отбор проб поверхностных вод суши в 2016 г. осуществлялся в соответствии с Р 52.24.353–2012.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам наблюдений ФГБУ «Среднесибирское УГМС», уровень загрязнения атмосферного воздуха в 2015 и 2016 гг. характеризуется как «высокий» и «очень высокий» [24]. Случаи превышения ПДК_{м.р} зафиксированы для таких поллютантов, как взвешенные вещества, диоксид серы, оксид углерода, диоксид азота, фенол, бенз(а)пирен, формальдегид и др. Также ведется мониторинг содержания некоторых тяжелых металлов в приземном слое воздуха [30]. Случаи превышения ПДК_{с.с} не фиксировались. По увеличению максимальных концентраций металлы можно расположить в следующем порядке: Ni ($0,02$ мкг/м³) < Cu ($0,11$) < Zn ($0,21$) < Mn ($0,40$) < Fe ($20,3$ мкг/м³). Алюминий и стронций в воздухе города не определяют.

Твердые осадки обладают высокой сорбционной способностью и поглощают значительную часть продуктов техногенеза — взвешенные вещества, металлы, сажу, оксиды серы и азота и пр. Тяжелые металлы в составе выбросов осаждаются в снежном покрове, и при таянии снега образуют минеральные и подвижные формы (нитраты, сульфаты, хлориды и пр.), которые считаются наиболее агрессивными, так как доступны для живых организмов.

Растворимые формы металлов в снежном покрове. Для снежного покрова не разработаны санитарно-гигиенические нормативы (ПДК), поэтому в данной работе использованы ПДК для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение, что представляет собой стандартную практику. Содержание растворимых соединений в твердых осадках превышает ПДК_{р.х} для всех металлов, кроме стронция (табл. 1). По увеличению количества проб, превышающих ПДК_{р.х}, можно выстроить следующий ряд: Mn (9 %) < Fe (27) < Ni = Zn (55) < Al (91) < Cu (100 %) [31]. Средние концентрации металлов в исследованных образцах снега представлены на рис. 2.

Следует отметить, что содержание цинка на некоторых пробных площадях оказалось ниже чувствительности применяемого метода (см. табл. 1).

Установлено, что в снежном покрове щелочно-кислотные условия (pH) находятся в пределах от $7,30 \pm 0,36$ до $7,97 \pm 0,41$. Основная причина повышенной щелочности осадков — выбросы г. Красноярска, источниками которых служат ПАО «Химико-металлургический завод», ТЭЦ-2 и ООО «Красноярский цемент». Кроме того, существует природная причина, которая может влиять на водородный показатель снежного покрова. Это обогащенные известковыми породы — источник подщелачивания при выветривании на территории Торгашинского хребта.

Таким образом, изученные щелочно-кислотные условия снеговой воды снижают миграционную активность металлов, частично переводя их в нерастворимые комплексные соединения.

Таблица 1
Результаты определения водорастворимых форм тяжелых металлов в снежном покрове, мг/дм³

Номер пробы	Место отбора пробы	Медь	Никель	Железо	Алюминий	Марганец	Цинк	Стронций
1	гора Луиза, дальний склон	0,0013 ± 0,0006	0,0005 ± 0,0002	0,068 ± 0,0203	0,044 ± 0,013	0,002 ± 0,0007	0,136 ± 0,0380	0,005 ± 0,0015
2	гора Сивая	0,0019 ± 0,001	0,0010 ± 0,0004	0,061 ± 0,0184	0,047 ± 0,014	0,003 ± 0,0008	0,043 ± 0,0172	0,007 ± 0,0021
3	гора Синильга, дальний склон	0,0018 ± 0,0009	0,0012 ± 0,0005	0,066 ± 0,0198	0,043 ± 0,013	0,003 ± 0,0008	0,084 ± 0,0236	0,008 ± 0,0024
4	гора Синильга, ближний склон	0,0024 ± 0,0012	0,0010 ± 0,0004	0,065 ± 0,0195	0,025 ± 0,008	0,005 ± 0,0015	0,073 ± 0,0293	0,012 ± 0,0035
5	гора Арка	0,0025 ± 0,0013	0,0008 ± 0,0003	0,024 ± 0,0072	0,027 ± 0,008	0,006 ± 0,0017	0,040 ± 0,0160	0,015 ± 0,0037
6	гора Тамара, дальний склон	0,0050 ± 0,0017	0,0045 ± 0,0014	0,146 ± 0,0293	0,088 ± 0,027	0,004 ± 0,0011	н.о.	0,025 ± 0,0059
7	гора Тамара, ближний склон	0,0059 ± 0,002	0,0019 ± 0,0006	0,025 ± 0,0076	0,054 ± 0,016	0,010 ± 0,0031	н.о.	0,022 ± 0,0052
8	гора Рыжая	0,0043 ± 0,0022	0,0013 ± 0,0005	0,102 ± 0,0306	0,060 ± 0,018	0,007 ± 0,0021	н.о.	0,015 ± 0,0037
9	гора Красный гребень	0,0036 ± 0,0018	0,0012 ± 0,0005	0,067 ± 0,0202	0,109 ± 0,033	0,004 ± 0,0012	0,029 ± 0,0115	0,074 ± 0,0177
10	гора Вышка, дальний склон	0,0027 ± 0,0014	0,0021 ± 0,0006	0,111 ± 0,032	0,109 ± 0,033	0,005 ± 0,0015	н.о.	0,062 ± 0,0149
11	гора Вышка, ближний склон	0,0017 ± 0,0009	0,0011 ± 0,0004	0,026 ± 0,0079	0,063 ± 0,019	0,001 ± 0,0004	н.о.	0,054 ± 0,0129
	ПДК _{р.х}	0,001	0,010	0,100	0,040	0,010	0,010	0,400
	Фон, заповедник «Центрально-сибирский» [32]	0,0017	0,0006	0,0165	0,0188	0,0039	0,0151	0,0048

Примечание. «н.о.» – водорастворимая форма тяжелого металла в снеговом покрове не определялась.

Литературные данные позволяют сравнить содержание подвижных форм металлов на водосборе р. Базаихи относительно фоновых характеристик. В качестве фона были выбраны данные о содержании растворенных форм металлов в зимних осадках (в бассейнах рек Осинówki, Лебедянки, Инзыревки, Большой Комсы) на территории Государственного природного биосферного заповедника «Центральносибирский» [32]. Он расположен на западной окраине центральной части Среднесибирского плоскогорья в долине среднего течения Енисея (Эвенкийский и Туруханский районы Красноярского края), в отдалении от крупных промышленных центров. В гидрографическом отношении и территория бассейна р. Базаихи, и водосборная площадь заповедника «Центральносибирский» относятся к бассейну р. Енисей.

По увеличению доли от фона заповедника «Центральносибирский» водорастворимые формы тяжелых металлов в снежном покрове можно выстроить в следующий ряд: Mn (1,14) < Cu (1,79) < Ni (2,38) < Al (3,25) < Fe (4,20) < Zn (4,46) < Sr (5,71). Очень высока подвижность стронция (относится к веществам 2 класса опасности), цинка, железа и алюминия (3 класс опасности). Наибольшее содержание стронция, железа и алюминия выявлено на пробных площадях, расположенных близко к городу.

В случае стронция была установлена зависимость содержания элемента в снеге от расстояния до источника загрязнения. При удалении от города в бассейне р. Базаихи концентрация снижается. Расчеты показали наличие статистически значимой линейной зависимости (достоверность аппроксимации 0,71). Слабая зависимость была выявлена для алюминия (0,42). Таким образом, распределение содержания стронция и частично алюминия в твердых осадках носит линейный характер и уменьшается с удалением от города, что свидетельствует о наличии доминирующего источника загрязнения.

Пыль и минеральные формы металлов в снежном покрове. Основная масса металлов (99,9 %), выпадающих с зимними осадками, содержится в форме нерастворимых соединений (оксиды, карбонаты, хлориды, сульфиды), которые при закислении почв переходят в водорастворимую фазу и поглощаются растениями. При высокой концентрации металлов в зеленой массе рас-

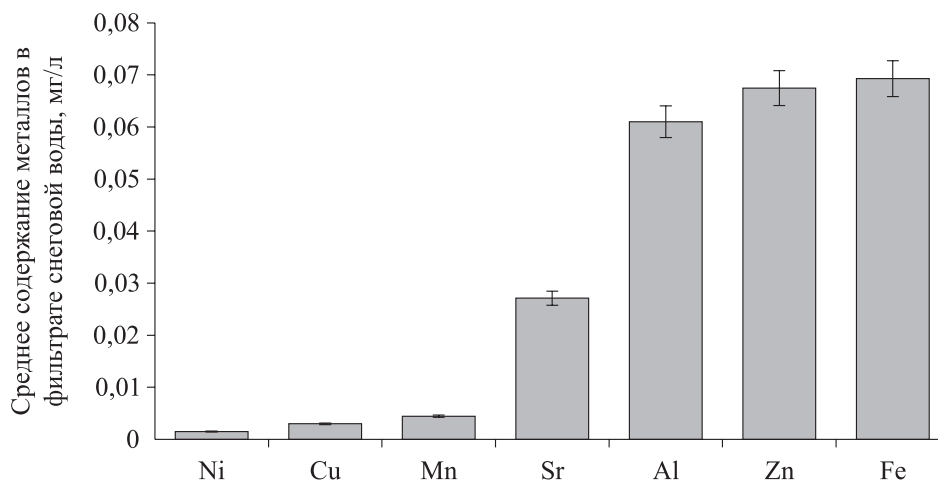


Рис. 2. Среднее содержание металлов в фильтрате снеговой воды бассейна р. Базаихи в 2016 г.

тельности уменьшается содержание хлорофилла, что приводит к угнетению их роста и развития. Визуально это проявляется в виде изменений окраски листьев (хлорозы, побурение, покраснение и др.), некроза листьев, замедления их роста, преждевременного старения и опадения [34].

По увеличению средней концентрации металлов (табл. 2) минеральные формы элементов в твердых осадках можно выстроить в следующий ряд: Cu (20,1 мг/кг) < Ni (46,8) < Sr (277,6) < Zn (386,6) < Mn (752,5) < Al (7457,7) < Fe (14881,7 мг/кг).

Для того чтобы учесть естественные природно-фоновые характеристики и оценить избирательную аккумуляцию химических элементов, был определен коэффициент аэрозольной аккумуляции Ka [33]:

$$Ka = A/K,$$

где A — содержание элемента в твердой фазе аэрозоля; K — кларк этого же элемента в гранитном слое континентальной земной коры.

Результаты расчетов представлены на рис. 3. Видно, что при формировании взвесей концентрация одних элементов в твердых частицах аэрозолей возрастает на математический порядок по сравнению с гранитным слоем литосферы (марганец, стронций, никель, цинк), а других — изменяется слабо (алюминий, железо, медь). Таким образом, по содержанию минеральной фракции можно говорить о преимущественно цинк-никель-стронциевом аэротехногенном загрязнении снежного покрова по сравнению с фоном.

При статистических расчетах найдены значимые корреляции с высотой, на которой осуществлялся отбор проб, для меди (0,56) и цинка (0,54). Зависимость от расстояния до г. Красноярска была обнаружена для взвешенных веществ (0,90), стронция (0,68) и меди (0,40).

Согласно [35], характеристика снежного покрова проводится по геохимическим показателям. Они учитывают распределение как отдельных металлов, участвующих в загрязнении, так и их ассоциаций, обусловленных полиэлементностью химического состава техногенных потоков, формирующих загрязнение. К таким показателям относятся коэффициент концентрации химических элементов (Kc) и суммарный показатель загрязнения (Zc). Коэффициент концентрации — это показатель кратности превышения содержаний химических элементов в точке опробования (Ci) над его средним содержанием в аналогичной природной среде на фоновом участке ($Cф$). Фоновые участки выбираются на территориях, не подвергающихся загрязнению или испытывающих его в минимальной степени. Также для определения уровня общего загрязнения в работе была рассчитана пылевая нагрузка (кг/(м²·сут)).

В соответствии с методическими рекомендациями общее загрязнение снежного покрова металлами на исследованной территории относится к низкому уровню загрязнения (табл. 3). Суммарный показатель загрязнения (Zc) представляет собой сумму превышений коэффициентов концентраций химических элементов, накапливающихся в аномалиях. Максимален он в точке, наиболее удаленной от города (гора Луиза) и расположенной в 15 км от него. В данном случае это можно объяснить тем, что долина реки выступает в качестве аэродинамической трубы, втягивающей загрязненные воздушные массы, которые в виде турбулентного потока устремляются вверх по течению, захватывая расположенные вблизи хребты.

Таблица 2

Результаты определения сорбированных форм тяжелых металлов в снежном покрове, мг/кг

Номер пробы	Место взятия пробы	Медь	Никель	Железо	Алюминий	Марганец	Цинк	Стронций
1	гора Луиза, дальний склон	<1,7	48,91 ± 11,74	21 766 ± 5224	6099 ± 1464	622 ± 149	609 ± 146,13	155 ± 37,26
2	гора Сивая	13,66 ± 3,28	40,16 ± 9,64	17 409 ± 4178	11887 ± 2853	850 ± 204	202 ± 48,45	74 ± 17,78
3	гора Синильга, дальний склон	1,57 ± 0,38	53,04 ± 12,73	15 051 ± 3612	6481 ± 1555	1094 ± 263	363 ± 87,23	389 ± 93,35
4	гора Синильга, ближний склон	22,22 ± 5,33	72,95 ± 17,51	9168 ± 2200	4296 ± 1031	677 ± 162	260 ± 62,35	199 ± 47,78
5	гора Арка	11,24 ± 2,70	41,08 ± 9,86	13 313 ± 3195	8819 ± 2116	499 ± 120	422 ± 101,25	236 ± 56,55
6	гора Тамара, дальний склон	36,77 ± 8,83	63,04 ± 15,13	16 998 ± 4080	12 603 ± 3025	1060 ± 254	401 ± 96,29	184 ± 44,23
7	гора Тамара, ближний склон	36,03 ± 8,65	24,91 ± 5,98	6622 ± 1589	3317 ± 796	384 ± 92	539 ± 129,27	140 ± 33,48
8	гора Рыжая	30,41 ± 7,30	35,54 ± 8,53	13 785 ± 3308	9230 ± 2215	993 ± 238	480 ± 115,11	125 ± 29,97
9	гора Красный гребень	40,80 ± 9,79	56,21 ± 13,49	19 949 ± 4788	10 210 ± 2450	1068 ± 256	412 ± 98,94	391 ± 93,93
10	гора Вышка, дальний склон	24,66 ± 5,92	44,79 ± 10,75	20 156 ± 4837	4516 ± 1084	607 ± 146	304 ± 73,02	608 ± 145,80
11	гора Вышка, ближний склон	<1,7	33,81 ± 8,11	9484 ± 2276	4578 ± 1099	424 ± 102	260 ± 62,46	554 ± 132,86
Кларк в гранитном слое, мг/кг [33]		22	26	36 000	80 000	700	51	230

Наибольшая степень загрязнения соответствует возвышенностям с отметкой выше 400 м над ур. моря (исключая гору Луиза) (см. рис. 1). Именно на вершинах хребтов с осадками выпадают техногенные примеси, так как коэффициент корреляции Zc и высот пробных площадей соответствует 0,44.

Содержание тяжелых металлов в поверхностных водах р. Базаихи. Отбор проб поверхностных вод осуществлялся в основные гидрологические фазы водного режима: весенний паводок, летняя межень и осенний паводок. В зимнюю межень река находилась в состоянии ледостава, и отбор пробы воды был невозможен. Особенность гидрологического режима рек Сибири — это значительная доля весеннего половодья в годовом стоке. Поэтому при оценке вклада рассредоточенных источников в общий сток загрязняющих веществ в русловую сеть реки особое внимание было уделено изучению особенностей распределения загрязняющих веществ между различными составляющими массы снежного покрова.

Для отбора проб поверхностных вод на содержание в них тяжелых металлов на водотоке было заложено два створа: в 1 км от устья и выше пос. Базаиха — в 9 км от устья (табл. 4). Концентрация цинка и никеля оказалась ниже чувствительности применяемого метода.

В порядке возрастания среднего содержания водорастворимых форм металлов в поверхностных водах р. Базаихи данные располагаются следующим образом: $Mn (0,001 \text{ мг/дм}^3) = Cu (0,001) < Sr (0,085) < Al (0,090) < Fe (0,091 \text{ мг/дм}^3)$.

По отношению к ПДК_{р,х} средние значения для металлов в р. Базаихи располагаются следующим увеличивающимся рядом: $Mn (0,10 \text{ мг/дм}^3) < Sr (0,21) < Fe (0,91) < Cu (1,00) < Al (2,25 \text{ мг/дм}^3)$. Таким образом, превышены рыбохозяйственные нормативы для меди и алюминия. По отношению к кларкам растворимых форм химических элементов в речных водах [14] для р. Базаихи кратность превышения данного соотношения располагается в порядке возрастания: $Cu = Fe (0,14) < Mn (0,40) < Sr (1,06) < Al (1,20)$. По сравнению с фоновыми показателями наблюдается небольшое увеличение для стронция и алюминия.

Также была определена взвешенная форма нахождения металлов в пробах поверхностных вод. В порядке возрастания средних концентраций взвешенных форм металлов в р. Базаихе данные располагаются следующим образом: $Cu (0,002 \text{ мг/дм}^3) < Mn (0,010) < Sr (0,132) < Fe (0,483) < Al (0,608 \text{ мг/дм}^3)$. Речные взвеси состоят преимущественно из высокодисперсных глинистых частиц, мелких обломков кварца и сгустков гидроксидов железа. Содержание обнаруженных во взвесах металлов на порядок выше, чем в сумме растворимых соединений в речной воде.

Традиционно для оценки растворенных в речной воде форм металлов используют их средние концентрации во взвесах рек Евразии, для чего применялись

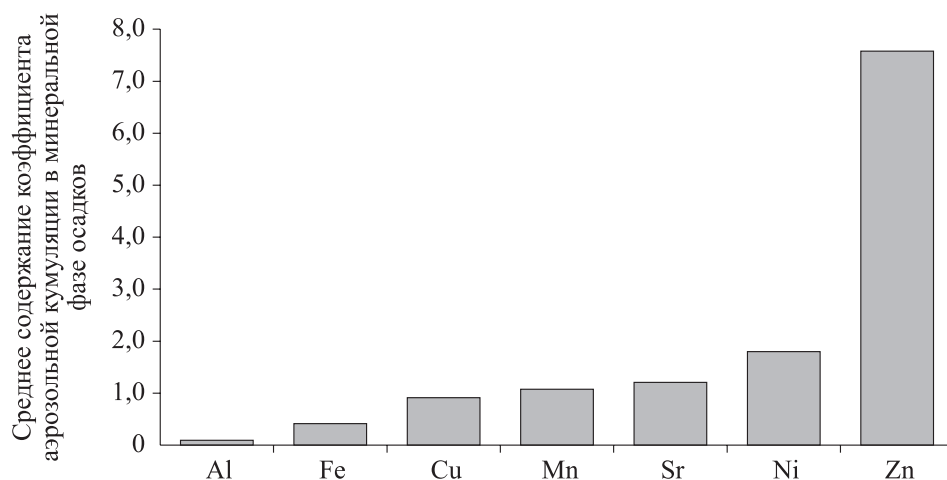


Рис. 3. Среднее значение коэффициента аэрозольной кумуляции (K_a) в минеральной фазе осадков водосбора р. Базаихи в 2016 г.

Таблица 3

Уровни загрязнения снежного покрова водосбора р. Базаихи металлами и пылью

Номер пробы	Место взятия пробы	Расстояние до города, км	Суммарный показатель загрязнения снежного покрова Z_c	Выпадение пыли P , кг/м ² -сут	Уровень загрязнения снежного покрова
1	гора Луиза, дальний склон	15,01	12,82	11,78	Низкий
2	гора Сивая	14,30	4,72	8,45	Низкий
3	гора Синильга, дальний склон	11,15	9,42	20,63	Низкий
4	гора Синильга, ближний склон	10,88	6,91	7,97	Низкий
5	гора Арка	8,31	8,88	49,35	Низкий
6	гора Тамара, дальний склон	7,77	10,48	12,13	Низкий
7	гора Тамара, ближний склон	6,52	11,20	66,46	Низкий
8	гора Рыжая	5,75	10,57	48,58	Низкий
9	гора Красный гребень	3,84	11,33	85,97	Низкий
10	гора Вышка, дальний склон	2,30	8,45	89,58	Низкий
11	гора Вышка, ближний склон	1,69	6,81	111,54	Низкий

Таблица 4

Среднее содержание металлов в поверхностных водах р. Базаихи, мг/дм³

Содержание в створах	Медь	Никель	Железо	Алюминий	Марганец	Цинк	Стронций
1 км от устья	н.о. 0,001	н.о. н.о.	0,052 0,286	0,038 0,549	0,001 0,009	н.о. н.о.	0,099 0,136
9 км от устья	0,002 0,002	н.о. н.о.	0,130 0,680	0,142 0,668	0,001 0,012	н.о. н.о.	0,072 0,129
ПДК _{р.х}	0,001	0,010	0,100	0,040	0,010	0,010	0,400
Кларк (растворимые формы) в реках, мг/кг [33]	0,007	0,003	0,670	0,075	0,010	0,020	0,080
Кларк (взвешенные формы) в реках, мг/кг [33]	0,04	0,04	23,50	38,20	0,050	0,14	0,07

Примечание. Содержание металлов: числитель — водорастворимая форма, знаменатель — валовое. «н.о.» — содержание металла ниже предела обнаружения.

Таблица 5

Геохимические коэффициенты

Коэффициент	Медь	Железо	Алюминий	Марганец	Стронций
Водной миграции по А.И. Перельману, %	$2,25 \cdot 10^{-5}$	$0,34 \cdot 10^{-5}$	$0,44 \cdot 10^{-5}$	$0,35 \cdot 10^{-5}$	$38,88 \cdot 10^{-5}$
Бассейновой трансформации	1,45	0,43	0,10	0,43	0,21
Доли водорастворимой формы в воде, %	48,19	18,84	14,80	9,76	64,27

Примечание. Коэффициент водной миграции K_x выражается частным от деления содержания данного элемента в сухом остатке воды на его содержание в почвообразующей породе данного района, дренируемых рекой и ее притоками: $K_x = (C_x \cdot 100) / (M \cdot N_x)$, где K_x — коэффициент водной миграции элемента x ; C_x — содержание элемента x в речной воде, г/л; M — сумма минеральных веществ, содержащихся в воде данной реки, г/л; N_x (значение взято из работы [32]) — среднее содержание элемента x в почвообразующей породе данного района, %. Коэффициент бассейновой трансформации — это соотношение валовых форм элементов в твердых осадках и речных водах.

кларки [33]. Для средних значений содержания металлов в этой форме в р. Базаихе кратность превышения кларка располагается в следующем ряду в порядке увеличения: Al (0,016) < Mn = Fe (0,021) < Cu (0,056) < Sr (1,917).

Кларковые характеристики превышает только стронций, он обнаруживается в высоких количествах в пробах снеговой воды и поверхностных вод региона. Его соединения легко мобилизуются при ветивании, особенно в кислой среде. Основные антропогенные источники содержания стронция в природных средах Красноярского региона — это алюминиевое производство, сжигание топлива и использование продуктов нефтехимического производства.

Представление о выносе растворенных масс исследованных металлов должно быть дополнено оценкой степени интенсивности вовлечения их в водную миграцию в региональном масштабе. Для этого были определены некоторые геохимические коэффициенты (табл. 5). Рассчитываемый при региональных исследованиях коэффициент водной миграции косвенно отражает такие показатели, как степень разложения водовмещающих пород, степень растворимости отдельных соединений, их концентрация в процессе миграции в водной среде, а следовательно, и химический состав мигрирующих в ландшафте вод. Полученные значения ниже на несколько порядков по сравнению со средне-евразийскими значениями [33].

Коэффициент бассейновой трансформации показывает, что превышение концентраций в снежном покрове бассейна реки характерно только для производных меди — почти в 1,5 раза по сравнению с поверхностными водами водотока. Содержание остальных элементов в твердых осадках на порядок ниже, чем в речных водах.

Большая часть элементов выносится рекой во взвешенном стоке, в частности марганец, алюминий и железо. Почти 50 % соединений стронция и меди в данных окислительно-восстановительных условиях мигрируют в водорастворимой форме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполненных эколого-геохимических исследований на территории пригородной зоны г. Красноярска выявлено, что в фильтрате снеговой воды превышены экологические нормативы (ПДК_{р.х}) для меди, алюминия и цинка. В поверхностных водах р. Базаихи происходит некоторое разбавление этих веществ, поэтому нормативы превышены уже только для меди и алюминия. Установлено, что алюминий выносится рекой во взвешенном стоке, медь мигрирует в водорастворимой форме, а цинк — в сложных комплексных соединениях.

Геохимические исследования имеют значительную актуальность на всех территориях, где ведется активное промышленное освоение, сопровождающееся повышением содержания в природных средах загрязняющих веществ, преимущественно тяжелых металлов. Как правило, в комплексных исследованиях геохимических особенностей распространения тяжелых металлов в антропогенно нарушенных экосистемах выполняют одновременный анализ содержания веществ во всех средах, включая почву, растительность, донные отложения. Особое внимание исследователи уделяют анализу распространения меди, цинка и свинца, в гораздо меньшей степени — хрома и никеля.

Дальнейшее развитие исследований будет направлено на обобщение полученных данных с учетом анализа содержания тяжелых металлов в почве и растительности, а также на установление геохимических путей и потоков их миграции, особенностей депонирования и распределения в разных средах.

Изучение многолетней динамики содержания металлов в твердых осадках в окрестностях г. Красноярска позволит оценить техногенный вклад соединений в изменение природных биогеохимических циклов.

Одна из задач Единой государственной системы экологического мониторинга — проведение с определенным пространственным и временным разрешением наблюдений за изменением состояния окружающей природной среды, экосистемами и источниками антропогенных воздействий. Организация мониторинга снегового покрова дополняет ее, существенно ускоряя и облегчая отбор проб (по сравнению с мониторингом атмосферного воздуха) и дальнейший анализ полученных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (15-07-0682).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шайхутдинова А.А., Немерешина О.Н., Гусев Н.Ф. Распределение тяжелых металлов и фтора в природных водах в зоне влияния криолитового производства // Изв. Оренбург. аграр. ун-та. — 2017. — № 6 (68). — С. 216–219.
2. Богуславская Н.В. Эколого-токсикологическая оценка состояния водных ресурсов Владимирской области (Влияние животноводческих хозяйств и загрязненных атмосферных осадков) // Экологическая безопасность в АПК. Реферативный журнал. — 2008. — № 1. — С. 21.
3. Папина Т.С. Особенности поступления загрязняющих веществ при снеготаянии в русловую сеть реки в районе промышленного центра (на примере реки Оби в районе г. Барнаула [Электронный ресурс]. — <https://elibrary.ru/item.asp?id=755124> (дата обращения 03.03.2021).
4. Степанова Н.В., Валеева Е.Р., Фомина С.Ф., Камалова Ф.М., Тунакова Ю.А., Файзуллина Р.А. Тяжелые металлы: вопросы воздействия (на примере г. Казани). Ч. 1. — Казань: ООО ПК «Астор и Я», 2015. — 140 с.
5. Бородин Е.В., Бородин У.О. Гидроэкологические и физико-химические особенности поверхностных вод верховьев бассейна р. Катунь и оз. Тальмень (горный Алтай) // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геоэкология. — 2020. — № 4. — С. 68–81.
6. Галахов В.П., Темерев С.В., Дудник А.В. Ледники Алтая — индикаторы антропогенного загрязнения природной среды // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия: Мат-лы Междунар. науч. конф. — Томск: Изд-во научно-технической литературы, 2000. — С. 91–94.
7. Давыдова Н.Д. Трансформация химического состава вод в зоне воздействия алюминиевого производства // География и природ. ресурсы. — 2018. — № 4. — С. 57–65.
8. Воробьева И.Б., Власова Н.В., Гагаринова О.В., Макаров С.А., Софронов А.П., Янчук М.С. Современное состояние территории поселка Листвянка по данным анализа растительности, поверхностных вод и снежного покрова // География и природ. ресурсы. — 2016. — № S6. — С. 93–98.
9. Платонова Т.П., Пакушина А.П., Непрокина К.С., Панова Л.П. Эколого-химическая характеристика малых рек города Благовещенска // Экология урбанизированных территорий. — 2018. — № 2. — С. 21–27.
10. Воробьевская Е.Л., Седова Н.Б., Слипенчук М.В., Цымбал М.Н. Геоэкологические исследования снега и поверхностных вод в зимний период в центральной части Кольского полуострова // Теоретическая и прикладная экология. — 2020. — № 1. — С. 64–70.
11. Норматов П.И., Армстронг Р., Норматов И.Ш., Нарзуллоев Н. Мониторинг чрезвычайных водных факторов и исследование антропогенной нагрузки промышленных объектов на качество воды в бассейне р. Зеравшан // Метеорология и гидрология. — 2015. — № 5. — С. 89–97.
12. Cherednichenko V.S., Cherednichenko A.V., Cherednichenko A.I.V., Zheksenbaeva A.K., Madibekov A.S. Heavy Metal Deposition through Precipitation in Kazakhstan [Электронный ресурс]. — <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05844> (дата обращения 03.03.2021).
13. Zhang F., Meng B., Gao S., Hough R., Hu P., Zhang Z., Yu S., Li K., Liu Z., Cui S. Levels, Inventory, and Risk Assessment of Heavy Metals in Wetland Ecosystem, Northeast China: Implications for Snow Cover Monitoring [Электронный ресурс]. — <https://doi.org/10.3390/w13162161> (дата обращения 03.03.2021).
14. Koziol S.K., Uszczyk A., Pawlak F., Frankowski M., Polkowska Z. Seasonal and Spatial Differences in Metal and Metalloid Concentrations in the Snow Cover of Hansbreen // Frontier in Earth Science. — 2021. — Vol. 8. — P. 538762.
15. Ерунова М.Г., Гостева А.А., Якубайлик О.Э. Геоинформационное обеспечение задач экологического мониторинга особо охраняемых территорий // Журнал Сиб. фед. ун-та. Серия: Техника и технологии. — 2008. — Т. 1, № 4. — С. 366–376.
16. Кнорре А.А., Тропина Е.Ф., Ерунова М.Г. Комплексный геохимический мониторинг лесных экосистем заповедника «Столбы» // Заповедники — 2019: биологическое и ландшафтное разнообразие, охрана и управление: Мат-лы IX Всеросс. науч.-практ. конф. — Симферополь: Изд-во Типография «Ариал», 2019. — С. 168–173.

17. Тропина Е.Ф., Кнорре А.А. Результаты мониторинга загрязнения снежного покрова заповедника «Столбы» и города Красноярска за период 2011–2018 гг. // Научные исследования в заповедниках и национальных парках Южной Сибири. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2019. — С. 47–61.
18. Стримжа Т.П., Неустроева М.В., Перфилова О.Ю., Фертников А.И. Оценка атмосферного воздуха города Красноярска по снеговому покрову // Вестн. Красноярск. педагогич. ун-та им. В.П. Астафьева. — 2012. — № 3. — С. 319–327.
19. Роговенко Е.С., Блиникова Н.В., Шубин А.А., Бондарева Л.Г. Экологический контроль антропогенного загрязнения снежного покрова одного из промышленных районов г. Красноярска // Журнал Сиб. фед. ун-та. Серия: Химия. — 2010. — № 4. — С. 387–394.
20. Демиденко Г.А., Владимиров Д.С. Оценка антропогенного загрязнения снежного покрова левобережья г. Красноярска // Вестн. Красноярск. аграр. ун-та. — 2014. — № 9. — С. 120–124.
21. Демиденко Г.А., Напесочный Н.С. Оценка загрязнения снежного покрова в городе Красноярске // Вестн. Омск. аграр. ун-та. — 2016. — № 2 (22). — С. 115–120.
22. Поликанова С.А. Снежный покров как индикатор загрязнения атмосферного воздуха в окрестностях алюминиевого завода г. Красноярска // Роговские чтения: Мат-лы Всерос. конф. с междунар. участием. — Томск: Изд-во Томск. Архитектурно-строит. ун-та, 2015. — С. 312–316.
23. Кириллов М.В. Природа Красноярска и его окрестностей. — Красноярск: Кн. изд-во, 1988. — 147 с.
24. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2016 году» [Электронный ресурс]. — <http://www.mpr.krsstate.ru/envir/page5849> (дата обращения 03.03.2021).
25. Наблюдение процессов в природном комплексе заповедника «Столбы», их изучение по программе «Летопись природы». Кн. 64 (2009 г.). — Красноярск: ФГУ государственный природный заповедник «Столбы», 2010. — 133 с.
26. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. — Л.: Гидрометеиздат, 1985. — 181 с.
27. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 16. Ангара-Енисейский район. Вып. 2. Ангара. — Красноярск: Красноярск. управл. гидрометеослужбы. Красноярск. гидрометеоролог. обсерватория, 1962. — 93 с.
28. РД 52.04.186–89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы: утв. государственным комитетом СССР по гидрометеорологии и Министерством здравоохранения СССР (дата введения 1991-07-01) // ЭПС «Техэксперт. Профессиональные справочные системы» [Электронный ресурс]. — <https://docs.cntd.ru/document/120036406?marker=7D20K3> (дата обращения 03.03.2021).
29. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций алюминия, бария, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, лития, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, стронция, титана, хрома, цинка в природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией «МГА-915». — СПб.: Изд-во Всерос. науч.-исслед. ин-та метрологии им. Д.И. Менделеева, 2009. — 35 с.
30. Обзор «Состояние загрязнения объектов окружающей среды на территории Красноярского края, республик Хакасия и Тыва в 2012 году». — Красноярск: Изд-во Красноярск. центра по гидромет. и мониторингу окруж. среды с регион. функциями, 2013. — 37 с.
31. Клинович Е.В., Спицына Т.П. Определение форм тяжелых металлов в твердых осадках Торгашинского хребта г. Красноярска // Актуальные проблемы экологии и природопользования: сб. науч. тр. XXI Междунар. науч.-практ. конф. Т. 1. — М.: Изд-во Росс. ун-та дружбы народов, 2020. — С. 357–361.
32. Тропина Е.Ф. Оценка уровня загрязнения почв ГПЗ «Столбы» фтором и другими поллютантами // Научные исследования в заповедниках и национальных парках Южной Сибири. Вып. 3. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. — С. 117–126.
33. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. — М.: Издательский центр «Академия», 2003. — 400 с.
34. Афанасьева Л.В. Физиолого-биохимическая адаптация лиственницы сибирской *Larix sibirica* Ledeb. к условиям городской среды // Сиб. лесн. журнал. — 2018. — № 3. — С. 21–29.
35. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве (утв. главным государственным санитарным врачом СССР от 15.05.1990, № 5174-90) [Электронный ресурс]. — <https://docs.cntd.ru/document/1200087676> (дата обращения 03.03.2021).

Поступила в редакцию 09.06.2021

После доработки 19.11.2021

Принята к публикации 29.03.2022