На правах рукописи

Турсуналиева Елена Муратовна

ЭКОГЕОХИМИЯ РТУТИ В ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЯХ РОДА ТОПОЛЬ (ЛИСТЬЯХ И ГОДОВЫХ КОЛЬЦАХ) УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Специальность 1.6.21– Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: **Барановская Наталья Владимировна,** доктор биологических наук, доцент, профессор отделения геологии ФГАОУ ВО НИ ТПУ

Официальные оппоненты: **Бортникова Светлана Борисовна,** доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующая лабораторией геоэлектрохимии, ФГБУН Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Гребенщикова Валентина Ивановна, доктор геолого-минералогических наук, профессор, старший научный сотрудник лаборатории «Геохимии окружающей среды и физико-химического моделирования» ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, профессор кафедры геохимии ФГБОУ ВО «ИГУ»

Защита состоится «23» марта 2022 г. в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.29 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 5, корпус 20, аудитория 504.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: dis.tpu.ru

Автореферат разослан « » февраля 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета — Барановская Наталья Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Ртуть обладает особыми эколого-геохимическими свойствами: миграционной подвижностью, высокой токсичностью, способностью накапливаться в трофических цепочках водных и континентальных биоценозов, а также считается одним из наиболее опасных глобальных загрязнителей окружающей среды, оказывающих негативное воздействие на любые живые организмы (Гладышев, 1974; Сает, 1990; Иванов, 1997; Буренков, 2000; Антипов, 2002; Добровольский, 2003; Ляпина, 2012; Fitzgerald, 2014; Grandjean, 2017).

Токсичный элемент применялся человеком для своих нужд еще с древних времен, но началом антропогенных загрязнений ртутью, по результатам анализа состава донных отложений озера Уиндермир (Англия), считают XVI век н.э. (Bowen, 1979).

Ртуть является своеобразным показателем антропогенной нагрузки на территории, в связи с ее поступлением в окружающую среду с промышленными выбросами в атмосферу, сбросами в водную среду, работой транспорта, отходами предприятий, цветной металлургии, химпроизводства, теплоэнергетики, машиностроения, производства минеральных удобрений. (Сауков, 1946; Янин, 1992; Таусон, 1995; Маликова, 2003; Ляпина, 2012; Гордеева, 2012; Осипова 2015; Барановская, 2015; Юсупов, 2018, Таций, 2020 и др.). На данный момент, большая часть ртути используется в химической промышленности и в производстве люминесцентных ламп, ртутных термометров. Следует отметить, что ртуть поступающая в атмосферу от предприятий, использующих ее в технологических процессах (целевое), составляет 13% от общего объема поступления в атмосферу (хлорно-щелочное производство, производство винилхлоридмономера (ВХМ), добыча золота (амальгация), производство термометров, источников освещения и тд.). Большая часть (77%) поступления ртути в воздух приходится на источники, где элемент является нежелательной примесью в составе перерабатываемого сырья (электроэнергетика (уголь), нефтепереработка и использование нефтепродуктов, производство цинка, свинца никеля, меди и других металлов, производство цемента и извести). Остальная часть (10%), связана с утилизацией отходов (сжигание отходов, размещение на полигонах, осадок сточных вод) (Lassen, 2005).

Токсичный элемент может иметь и природные источники поступления. Анализ литературных данных (Коваль, 2005; Гребенщикова, 2019) указывает на повышение концентраций ртути в воде оз. Байкал в периоды стихийных бедствий, таких как: землетрясения, ураганы, наводнения, штормы и тд. В периоды отсутствия катаклизм отмечается низкое содержание ртути в экосистеме озера (≤0,0005 мкг/л), но в периоды землетрясений концентрация увеличивается в 3-5 раз.

В Российской Федерации крупномасштабных федеральных проектов направленных на инвентаризацию источников ртутного загрязнения окружающей среды, не выполнялось, хотя токсичный элемент нормативно определен в разных компонентах окружающей среды как вещество 1 класса опасности (по ГОСТ 17.4.1.02-83), что влечет

за собой необходимость осуществлять экологический мониторинг и изучение интенсивности ртутного загрязнения урбанизированных территорий. Особое внимание уделяется методам экологической оценки компонентов окружающей среды в крупных промышленных центрах. Одним из таких методов является биогеохимическая индикация, основанная на исследованиях загрязнения воздуха, почвы и растительного покрова урбанизированных территорий химическими элементами и их соединениями с использованием различных биологических объектов, в том числе растений (Сабинин , 1955; Москаленко , 1991; Игнатьева, 2005; Маликова, 2008; Ляпина, 2009; Кашин, 2009; Азовский, 2010; Рогова, 2011; Гусев, 2012; Гордеева, 2012; Страховенко, 2012; Густайтис, 2016; Межибор, 2017; Рапута, 2017; Юсупов,2018, Ермаков, 2018; Сысо, 2018; Якубович, 2018; Робертус, 2018; Пахорукова, 2019; Барановская, 2020; Рихванов, 2020 и др.). Широкое использование методов биогеохимического районирования избытка или недостатка химических элементов в окружающей среде на территории России получили благодаря работам В.И. Вернадского и его последователей (Виноградов, 1952; Вернадский, 1959,1983,1994). Полученные с применением растений концентраторов химических элементов результаты, говорят о высокой эффективности применения биогеохимического метода в изучении геоэкологических проблем (Голубев, 2019). Проведенные нами исследования накопления ртути в листьях и кернах тополя позволяют оценить содержание поллютанта в приземном атмосферном воздухе в течение сезона и выявить источники загрязнения.

Объектами исследований служат листья и годовые кольца деревьев рода тополь, отобранные на урбанизированных территориях Сибири и некоторых отдельных городов Дальнего Востока, **предметом** исследования является изучение концентрации и динамики поступления ртути в указанных объектах.

Цель работы – установление ориентировочных значений среднего содержания ртути в деревьях рода тополь на современных урбанизированных территориях и выявление их индикаторных особенностей.

Основные задачи работы:

1. Определение характера распределения ртути в сухой массе листьев древесных растений рода тополь в зависимости от ряда факторов: высоты отбора пробы, ориентации дерева относительно источника загрязнения, вида дерева и сезона;

2. Проведение эколого-геохимической оценки ртутной нагрузки на урбанизированные территории Сибири и Дальнего Востока по результатам анализа сухой массы листьев деревьев рода тополь и изучение влияния техногенеза на концентрацию ртути;

3. Установление динамики поступления ртути в годичные кольца деревьев рода тополь от природного и антропогенного источников.

Фактический материал и методы исследования.

В основу работу входят результаты, обобщенные автором по пробам, отобранным сотрудниками отделения геологии Национального исследовательского Томского политехнического университета в период с 2014 по 2019 гг., в том числе при личном участии автора в период с 2015 по 2020 гг. Основу составляют данные, полученные лично автором по изучению содержания ртути в древесных растениях, а именно, в более 1200 пробах листьев тополя и 15 кернах (720 годичных колец) на урбанизированных территориях Сибири и отдельных территориях Дальнего Востока. Пробы листьев отбирались по равномерной сети, охватывающей большую часть исследуемой территории города или вдоль трасс между городами. Отобраны дополнительные пробы для изучения: видовой специфики концентрирования ртути, влияния вегетационного периода, распределения ртути по кроне дерева.

Для исследования динамики накопления ртути от природных и техногенных источников в древесных растениях, был отобран керн тополя в период 2017–2018 гг.:

- на территории Тункинской котловины в 11 точках, расположенных вблизи населенных пунктов (514 проб годичных колец);

- на территории г. Новосибирск в 4 точках, расположенных на разном удалении от источника ртутного загрязнения (206 проб годичных колец) с параллельным отбором проб почв.

Общее количество проанализированных проб, включая листья, годичные кольца и почву, составило -2006 шт.

Пробоподготовка листьев включала в себя: высушивание при комнатной температуре и ручное измельчение. Керны после просушки были зачищены, отшлифованы, маркированы и разделены на отдельные годичные кольца. Маркировка колец проводилась при помощи прибора LINTAB (514 проб годичных колец) лаборатории дендроэкологии Института мониторинга климатических и экологических систем (ИМКЭС) СО РАН (г. Томск). Все пробы были проанализированы при помощи ртутного анализатора «РА-915+» с приставкой «ПИРО-915+» методом атомной абсорбции в лаборатории микроэлементного анализа в составе Международного инновационного научно-образовательного центра «Урановая геология» при отделении геологии Инженерной школы природных ресурсов (ИШПР) Национального исследовательского Томского политехнического университета (ТПУ). Были определены формы ртути в 23 пробах отобранные в г.Новосибирск, так-как именно формы нахождения ртути определяют степень токсичности элемента и негативного воздействия на окружающую среду и здоровье населения. Анализ проведен на ртутном анализатора «РА-915+» с приставкой «ПИРО-915+» методом термодесорбции на разных температурных режимах.

Достоверность защищаемых положений

Для достоверности результатов была применена отработанная методика отбора проб (Зырин, 1981), проведена обработка полученного материала статистическими методами анализа и изучена литература по тематике исследования. Также, проводился внешний и внутренний лабораторный контроль. Внешний контроль заключался в проведении дополнительного анализа в количестве 3% от общего объема проб в сторонней организации (Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева (ИГМ СО РАН)). Внутрилабораторный контроль проводился как повторный анализ проб с зашифрованными номерами в количестве 15 % от общего объема ранее проанализированных проб.

Научная новизна.

1. Проведен ряд опытно-методических исследований направленных на изучение влияния различных факторов (высота кроны, ориентация относительно источника загрязнения, вегетационный период, видовая принадлежность) на изменения концентрирования токсичного элемента в листьях деревьев рода тополь;

2. Проведена оценка ртутной нагрузки и установлен средний уровень содержания ртути в листьях тополя для урбанизированных территорий Сибири и городов Дальнего Востока. Выявлены территории с повышенным валовыми концентрациями ртути и определены возможные источники загрязнения. Получены данные, отражающие современное состояние загрязнения компонентов окружающей среды;

3. Установлена динамика накопления ртути на сейсмически активной территории Тункинской котловины. Прослежена связь между датами крупных и мелких землетрясений и валовым содержанием ртути в годовых кольцах деревьев рода тополь.

Практическая значимость работы.

1. Данные могут быть использованы при дальнейшей оценке современного экологического состояния урбанизированных территорий и эмиссии ртути в атмосферу;

2. Результаты исследований могут представлять интерес для организаций экологического контроля;

3. Материалы диссертации могут быть использованы в учебных курсах «Геоэкология», «Геохимия живого вещества», «Компьютерные технологии и статистические методы в экологии и природопользовании» при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Экология и природопользование» в отделении геологии ИШПР ТПУ.

Апробация результатов.

Основные результаты исследований по теме диссертации были рассмотрены на XXI, XXII, XXIII, XXIV Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск 2017, 2018, 2019, 2020); Всероссийской научной конференции и школы-семинара для молодых ученых, аспирантов и студентов «Ртуть и другие тяжелые металлы в экосистемах. Современные методы исследования содержания тяжелых металлов в окружающей среде»

(Череповец, 2018); XXII, XXIII Международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск 2017, 2018); Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии – 2018» (Иркутск, 2018); Международной научно-практической конференции, посвященной памяти чл.-корр. РАН А.Н. Антипова «Географические основы и экологические принципы региональной политики природопользования» (Иркутск, 2019); XXV, XXVI конференции «Аэрозоли Сибири» (Томск, 2018, 2019); Всероссийской конференции XIII Сибирского совещания и школы молодых ученых по климато-экологическому мониторингу (Томск, 2019), Научно-практической конференции с международным участием «Современные проблемы гигиены, токсикологии и медицины труда», посвященной 90-летию образования ФБУН «Новосибирский НИИ гигиены» Роспотребнадзора (Новосибирск, 2020).

Публикации

Опубликовано 24 работы по материалам диссертации: 2 статьи в журнале, входящем в перечень ВАК, 2 статьи в журналах, входящих в базу Scopus, 2 публикации в материалах конференций на английском языке входящих в базу Scopus.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения и списка литературы. Результаты изложены на 140 страницах и содержат 42 рисунков и 10 таблиц. Список литературы включает в себя 345 наименований, 80 из которых на иностранном языке.

В **главе 1** выполнен обзор литературы по биогеохимической индикации состояния окружающей среды с использованием древесных растений

В **главе 2** содержится информация об отборе и пробоподготовке проб листьев деревьев рода тополь, методе анализа на определение содержания ртути и ее форм в сухой массе листьев.

В **главе 3** выполнен анализ литературных данных по экогеохимическим последствиям ртутного загрязнения территорий Сибири и Дальнего Востока.

Глава 4 посвящена проведению опытно-методических экспериментов, направленных на изучение видовой специфики концентрирования ртути в сухой массе листьев тополя, распределению ртути в кроне дерева относительно высоты от подстилающей поверхности и ориентации к источнику, влияние вегетационного периода на содержание ртути в листьях.

В **главе 5** представлена информация об экогеохимической оценке ртутной нагрузки на урбанизированные территории Сибири и определение среднего значения по всей выборке, относительно которого были отмечены города с повышенными концентрациями ртути в листьях древесных растений рода тополь.

Глава 6 содержит сведения о влиянии техногенеза на накопление ртути. Отдельно рассмотрено влияние специфики производства на распределение ртути по исследуемым территориям (г.Усолье-Сибирское, пос. Акташ, г. Новосибирск).

В **главе 7** рассмотрен ретроспективный анализ накопления ртути в кольцах деревьев рода тополь на сейсмоактивной территории и в зоне влияния литиевого производства.

В заключении рассмотрены основные выводы по диссертационной работе.

Личный вклад диссертанта заключается в отборе проб листьев в городах Зима, Саянск, Усолье-Сибирское и участии в отборе проб листьев, почвы и керна в г. Новосибирск, а так же в обобщении материалов и подготовке и проведении анализа на содержание ртути проб, отобранных сотрудниками отделения геологии ТПУ по городам Сибири и Дальнего Востока. Автором самостоятельно проведена пробоподготовка листьев и годичных колец тополя, исследования на ртутном анализаторе, статистическая обработка результатов, построение графиков и карт ореолов распространения ртути на урбанизированных территориях, формулировка защищаемых положений.

Благодарности. Автор выражает огромную благодарность и признательность научному консультанту, безвременно ушедшему профессору отделения геологии Томского Политехнического университета, д.г.-м.н. Рихванову Л. П. за ценные советы, поддержу, помощь на всех этапах диссертации, индивидуальный подход и прививание интереса к научной работе. Признательность и благодарность автор выражает, научному руководителю профессору отделения геологии Томского Политехнического университета, д.б.н. Барановской Н.В. за отзывчивость, терпение, ценные советы и помощь в написании работы. Так же, к.г.-м.н Юсупова Д.В., автор благодарит за ценные советы, участие на различных этапах работы диссертации, поддержку, отзывчивость, предоставление проб листьев тополя и к.г.-м.н. Ляпиной Е.Е. за помощь в освоении работы на ртутном анализаторе, консультацию, поддержку и предоставление отобранных проб керна тополя с территории Тункинской котловины. За помощь и ценные советы автор приносит благодарность к.г-м.н. Робертусу Ю.В., д. ф.-м. н. Рапуте В.Ф. Автор благодарен за советы и поддержку к.х.н., Осиповой Н.А., а также всем сотрудников отделения геологии Томского Политехнического университета за рекомендации направленные на написание и доработку диссертации. За помощь в пробоотборе древесного керна и пробоподготовке, автор приносит благодарность студентам отделения геологии Томского Политехнического университета, Павловой А.А., Матвиенко Я.С..

Всем сотрудникам и студентам отделения геологии, автор благодарен за предоставление проб листьев тополя отобранных на урбанизированных территориях Сибири и Дальнего Востока.

Защищаемые положения

ПОЛОЖЕНИЕ 1. **Среднее содержание ртути в листьях тополя на урбанизированных территориях Сибири составляет 25±2,9 нг/г. На концентрирование элемента влияет сезонный фактор (от 601 нг/г до 2425 нг/г) с максимальным концентрированием в опаде в виде свободной формы, высота кроны дерева (от 776 нг/г до 1697 нг/г), ориентация относительно источника**

техногенной эмиссии ртути и не оказывает существенного влияния видовая принадлежность.

В ходе проведенного исследования была определена ртутная нагрузка на 39 урбанизированных территориях Сибири и некоторых отдельных городах Дальнего Востока при помощи листьев и керна тополя. Результаты ртутного анализа по листьям тополя указывают на наличие повышенных концентраций на отдельных территориях (табл. 1). При статистической обработке, было рассчитано среднее содержание ртути в сухой массе листьев деревьев рода тополь, которое составило 25±2,9 нг/г (медиана 23 нг/г). При расчете среднего содержания ртути по всей выборке не учитывались данные, полученные в ходе анализа листьев отобранных в пос. Акташ (Республика Алтай), г. Яровое, г. Славгород (Алтайский край), г. Шелехов, г. Зима, г. Усолье-Сибирское, г. Саянск (Иркутская обл.), г. Новосибирск, содержание химического элемента в которых было аномально высоким. Результаты исследований на этих территориях показали не только значительное превышение относительно полученного среднего содержания (25 нг/г), но и литературных значений: кларка ртути в наземных растениях (12 нг/г) (Добровольский, 2003) и фоновых содержаний в листьях деревьев (17 нг/г) (Иванов,1997).

Таблица 1 – Среднее содержание ртути в сухой массе листьев тополя (нг/г) на урбанизированных территориях Сибири и Дальнего Востока

Исследуемая территория	Территориальное расположение	Население, тыс. чел. (2020)	Содержание ртути, нг/г
пос. Акташ с рудником	Республика Алтай	2,4	246,4±85,0
г. Славгород	Алтайский край	29,4	41,0±5,4
г. Сорск	Республика Хакасия	11,4	15,5±0,7
пос. Усть-Баргузин	Республика Бурятия	7,1	22,8±0,5
г. Шелехов	Иркутская область	48,4	70,0±22,1
г.Зима	Иркутская область	30,5	55,8±14,1
г. Саянск	Иркутская область	38,8	46,4±8,6
г. Усолье-Сибирское	Иркутская область	76,0	53,2±15,4
г. Яровое	Алтайский край	18,1	43,6±8,3
г. Ачинск	Красноярский край	105,3	18,6±1,0
г. Северск	Томская область	107,5	34,3±2,7
г. Иркутск	Иркутская область	623,5	22,5±1,3
г. Новосибирск	Новосибирская область	1625,6	56,0±12,6

Примечание: красным выделены территории, где среднее значение концентрации ртути по исследуемой территории превышает её среднее. Сокращенная таблица

Высокие максимальные значения, относительно среднего, наблюдается в городах: Новосибирск (1298 нг/г), по данным 2017г., Усолье-Сибирское (327 нг/г), Комсомольск-на-Амуре (124 нг/г), Зима (200 нг/г) и Благовещенск (118 нг/г). Причиной такого значения концентраций ртути служат расположенные на территориях городов локальных источников загрязнения. Низкие минимальные значения относительно среднего по городу отмечаются в 3 городах: Бийск (7,5 нг/г), Новокузнецк (2,5 нг/г), Улан-Удэ (5,6

нг/г). Точки, на которые приходятся минимальные значения отбирались в условно фоновых территориях в черте города. В список территорий с повышенными средними значениями вошли: Акташ, Новосибирск, Шелехов, Славгород, Яровое, Северск, Усолье-Сибирское, Краснокаменск, Барнаул, Омск.

Был также проведен ряд натуральных опытов направленных на изучение изменений концентраций ртути в листьях тополя в зависимости от определенных факторов, а именно: высоты кроны, вида тополя и времени отбора проб.

Для первого опыта, в сентябре 2017 года в г. Новосибирск, при помощи автовышки, был проведен отбор проб с отдельно стоящего дерева произрастающего в непосредственной близости от источника загрязнения. Целью исследования служило определение характера распределения содержания ртути в сухой массе листьев тополя бальзамического (*P. balsamifera L.*) по высоте кроны дерева и ориентации относительно источника загрязнения. Пробы были отобраны на высоте от 2 до 15 метров, с интервалом 1 метр, с западной и восточной стороны кроны тополя. Всего отобрано 28 образцов листьев, по 14 с каждой стороны. В ходе проведенного анализа, выявлено превышение концентрация ртути в пробах листьев тополя бальзамического (P. balsamifera L.) в среднем в 1,5 раза с западной (наветренной) стороны кроны, чем с восточной (подветренной), что объясняется расположением источника загрязнения в восточной стороне от опробованного дерева (рис. 1). Следует отметить, что на высоте 2-3 м. (рекомендованная высота отбора проб) содержания с обеих сторон отличаются в 1,5 раза. Однако, с западной стороны присутствуют «полосы» с концентрацией ртути ниже 1000 нг/г. В общем и целом, концентрации ртути с западной стороны не превышают 1300 нг/г (кроме «полосы» на высоте 2-3 м.), в то время как на восточной стороне концентрации доходят до 1600 нг/г. Результаты эксперимента выявили уменьшение накопления ртути кроной тополя с высотой, что подтверждает роль подстилающей поверхности в качестве вторичного источника поллютанта в листве.

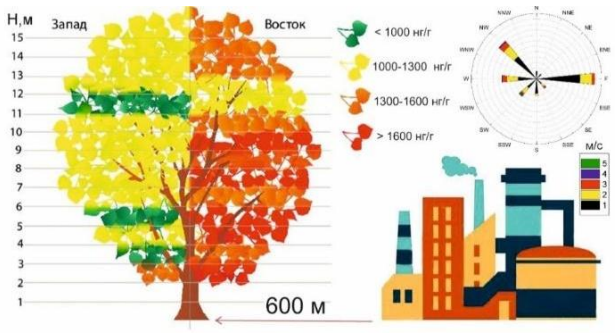

Рисунок 1 – Распределение концентрации ртути в сухой массе листьев по высоте кроны тополя бальзамического *(P. balsamifera L.)* вблизи предприятия ядерно-топливного цикла (нг/г). *Примечание: Правый верхний угол – летняя роза ветров (2017)*

Исследования показывают прямую значимую связь между содержанием элемента в почве и древесных объектах. В точке, находящейся в 480 метрах от предполагаемого источника ртутного загрязнения, средние концентрации в опаде, годовых кольцах и почве

значительно выше (табл. 2) чем в других точках. Низкие концентрации в точке 4 объясняются расположением ее к юго-западу от источника и летней розой ветров.

Для рассмотрения возможности применения разных видов тополя для исследования проводился отбор проб с близко расположенных деревьев разного вида, а именно с тополя бальзамического (P. balsamifera L.), тополя черного (P. nigra L.) и тополя белого (P. alba L.). Содержания ртути в листьях тополя бальзамического (P. balsamifera L.) и черного (P. nigra L.) находятся примерно на одном уровне с разницей в пределах аналитической ошибки, тогда как в листьях тополя белого (P. alba L.) оно в среднем в 1,3 раза ниже (рис. 2).

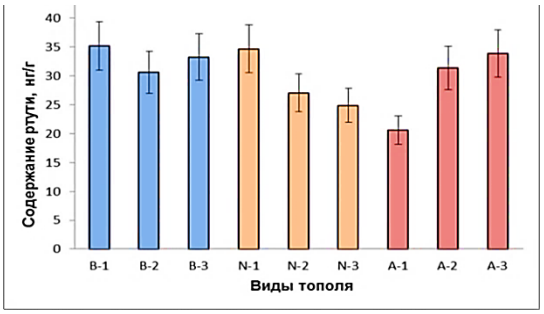

Рисунок 2 – Содержание ртути в сухой массе листьев тополя в различных видах тополя на территории Университетской рощи в г. Томске. *Примечание: B- тополь бальзамический (P. balsamifera L.), N- тополь черный (P. nigra L.), A- тополь белый (P. alba L.)*

Исходя из результатов выше описанного эксперимента, можно сделать вывод о том, что использование разных видов тополя при единовременном опробовании на ртуть допустимо без введения поправочных коэффициентов, но при обязательном соблюдении равных условий пробоотбора. Интенсивная опушность белого тополя (P. alba L.) создает неудобства при анализе, что могло сказаться на различиях в результатах по сравнению с другими видами.

Для следующего эксперимента, показывающего зависимость концентраций ртути в листьях тополя от месяца отбора, было проведено опробование в течение всего вегетационного периода на двух участках разных территорий. Результаты показали четкую тенденцию к увеличению концентрации ртути от начала вегетационного периода к его концу у деревьев, произрастающих на территории г.Томска (рис. 3).

Содержания ртути резко возрастает в 2 раза с августа по сентябрь в связи с замиранием жизненных процессов и концентрированием элемента.

Вторая территория для проведения исследования находилась в г. Новосибирск вблизи предполагаемого источника ртутного загрязнения, предприятия ядерно-топливного цикла. Результаты эксперимента по изучению динамики содержания ртути в течение летне-осеннего периода 2017 г. показали такую-же четкую тенденцию к увеличению концентрации элемента, как и в г. Томск. Самое низкое содержание выявлено в пробах, отобранных в конце июня (601 нг/г), к концу вегетационного периода (сентябрь) содержание ртути увеличилось в 3,2 раза и составило 1938 нг/г в пожелтевших листьях, максимальное значение обнаружилось в листовом опаде - 2425 нг/г, собранном в октябре, что объясняется потерей влаги листьями и, как следствие, концентрированием ртути.

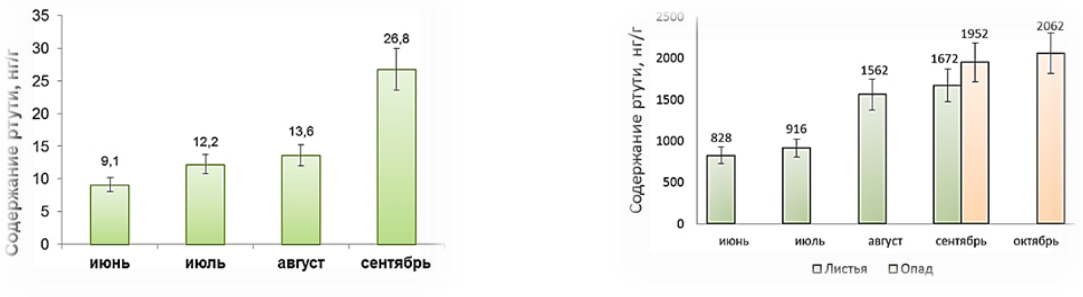

Рисунок 3 – Изменение концентрации ртути в сухой массе листьев тополя в течении сезона на территории Лагерного сада г.Томск (слева) и Калининского района г.Новосибирск (справа)

Валовое содержание отражает общее поступление и накопление элемента листьями и древесиной тополя. Однако наибольший интерес и опасность представляют формы нахождения ртути в компонентах окружающей среды. Поскольку именно формы нахождения ртути определяют степень ее токсичности и негативного воздействия на атмосферный воздух, почву, поверхностные и подземные воды, биоту и человека. В исследованных пробах листьев, опада и почв в точках опробования ртуть присутствует преимущественно в свободной форме (Hg^0), а также в физически и химически связанной.

Таблица 2 – Концентрации ртути и ее формы на территории Калининского района г.Новосибирска в 4 объектах исследования

№ пробы	Материал	Расстояние от техногенного источника загрязнения, м	С.ср, нг/г	Преоблад. форма ртути
Т1	Листья	700	558	-
	Опад		1153	свободная
	Год.кольца		32	-
	Почва		97	Физ-связ.
Т2	Листья	600	1562	-
	Опад		1952	-
	Год.кольца		94	-
	Почва		281	свободная
Т3	Листья	480	1196	-
	Опад		2425	свободная
	Год.кольца		220	-
	Почва		508	свободная
Т4	Листья	800	-	-
	Опад		597	свободная
	Год.кольца		52	-
	Почва		74	-

Было выявлено, что свободная форма (Hg^0) (табл. 2) является преобладающей в зоне выявленной территории ртутного загрязнения и составляет от 4 до 100 % в исследованных пробах листьев, листового опада и почвы. При этом следует отметить, что ртуть в газообразной форме обнаружена в 83 % проб листьев в результате площадной оценки ртутной нагрузки на территории повышенного содержания. При оценке

поступления разных соединений ртути в листовую пластину в зависимости от расположения дерева относительно источника свободная форма также отмечается в 83 % случаев, особенно с той стороны дерева, которая развернута от источника. В листьях тополя с той стороны кроны дерева, которая развернута к источнику, ртуть присутствует как в атомарном состоянии, так и в физически связанном с пылеаэрозольными частицами . В листовом опаде и пробах почв в зоне высоких содержаний элемента также в основном присутствует в виде Hg^0 (83–100 %). Поступление разных форм ртути в листовую пластину с высотой характеризуется общим соотношением – свободная, затем физически и химически связанная формы. Однако с наветренной стороны кроны на высотах 5 и 15 м поллютант присутствует в основном в физически связанной форме.

Кроме того, формы ртути в листовой пластине тополя в течение всего вегетационного периода подвергаются изменению. В пробах, отобранных в июне на территории г.Новосибирска, преобладает физически связанная форма (до 67 %), также присутствует свободная форма (до 32 %) и менее 1 % приходится на химически связанную и сульфидную формы ртути. В конце вегетационного периода первые две формы меняются местами.

Почвы этого города характеризуются неравномерным характером концентрирования ртути, с содержанием в отдельных точках до 295 нг/г. Что касается соединений ртути, то почвы характеризуются присутствием четырех форм: свободная, физически и химически связанная, а также изоморфная. Преобладающей является свободная форма. Это значит, что почвы в очаге повышенного содержания могут выступать в качестве вторичного источника поступления ртути в растения и атмосферный воздух.

ПОЛОЖЕНИЕ 2**. На территории Сибири и Дальнего Востока повышенные и высокие концентрации ртути в листьях тополя приурочены к зонам ее добычи и переработки и представляют колебания среднего содержания от 41 до 246 нг/г, что превышает среднее значение по всей выборке в 2-10 раз.**

В пос. Акташ (Алтайский край) наблюдается высокий уровень среднего содержания ртути в листьях тополя, а именно в зоне заброшенного Акташского горно-металлургического предприятия (АГМП), разрабатывающее одноименное месторождение входящее в Курайскую ртутную зону (Смирнов, 1976). АГМП начало функционировать в 1941 г, вплоть до 80-х годов. В 90-х предприятие перешло на переработку ртутьсодержащих отходов (Робертус, 2010; Янин, 2002).

Средняя концентрация ртути в сухой массе листьев деревьев рода тополь на исследуемой территории составляет 246 нг/г, что в 10 раз превышает региональный уровень содержания ртути в городах юга Сибири и Дальнего Востока (25 нг/г), в 20 раз кларк ртути в наземных растениях (Добровольский, 2003) и в 14 раз фоновое содержание в наземных растения (Иванов, 1997).

Максимальное значение приходится на точку в непосредственной близости от АГМП (449 нг/г), минимальное (27,4 нг/г) в точке расположенной в 9 км выше устья р.

Чибитка (рис. 4). Данная территория является ярким примером природного источника ртутного загрязнения и является одной из наиболее загрязненных токсичным элементом мест в Российской Федерации.

На территории г. Славгород и г. Яровое (Алтайский край) существуют локальные источники эмиссии ртути, которые могут быть связаны с действующими предприятиями ООО «Алтайсибпром», ЗАО «Славгородский Гортопсбыт», ОАО «Алтайский Химпром».

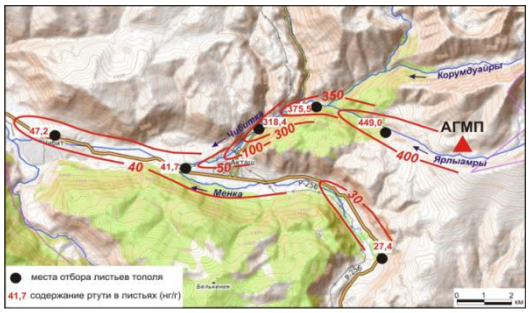

Рисунок 4 – Биогеохимический поток ртути в районе Акташского горно-металлургического предприятия по данным опробования сухой массы листьев тополя (нг/г).

По данным Леоновой Г.А. (2002; 2005), на территории оз. Яровое обнаружено ртутное пятно в зоне воздействия отходов химического комбината «Алтайхимпром». Раньше предприятие являлось крупнейший производителем химических реактивов, в число которых входит оксид ртути. Анализ содержания ртути в листьях тополя показал превышение среднего содержания ртути в г. Яровое в 2 раза относительно среднего содержания в городах Сибири и Дальнего Востока. Существенный вклад вносит и трансграничный перенос с Павлодарской области Республики Казахстан, чему способствует преобладающий западный перенос воздушных масс в летний период.

На территории Иркутской области находится 4 территории с повышенными концентрациями ртути (табл. 3). Город Шелехов, крупный промышленный центр к юго-западу от г. Иркутск. На территории города биогеохимический ореол ртути обнаружен вблизи несанкционированной свалки и двух автомагистралей. Продольная ось ореола ртути прослеживается с северо-запада на юго-восток от развязки автомагистралей до пос. Олха и согласуется с розой ветров. Среднее содержание ртути в сухой массе листьев тополя по городу превышает средний показатель по ртути практически в 3 раза, кларк ртути в наземных растениях - в 6 раз, фоновое содержаний в листьях деревьев - в 4 раза.

В северо-западной части Иркутской области находится 3 города, имеющие ореолы с повышенным содержанием ртути: Усолье-Сибирское, Саянск, Зима. На территории г. Саянск отсутствуют крупные предприятия, но за чертой города расположен АО «Саянскхимпласт», где в 1976 г. был запущен цех ртутного электролиза производства хлора и каустика, перешедший в 2007 г на диафрагменную технологию. Рядом находится Ново-Зиминская ТЭЦ. По территории города концентрации ртути в сухой массе листьях тополя варьируются в пределах 11-24 нг/г, тогда как у АО "Саянскхимпласт" 124-200 нг/г. Во многих исследовательских работах зафиксированы высокие концентрации ртути,

как в рабочей зоне производства каустической соды и хлора (Якимова, 2009), так и на прилегающих территориях, включая гг. Саянск и Зима.

Таблица 3 – Содержание ртути (нг/г) в сухой массе листьев древесных растений рода тополь городов Иркутской области

	Саянск	Зима	Усолье-Сибирское	Шелехов
Ср.	58,0	26,3	53,2	98,4
Max.	200,6	29,4	327,1	264,0
Min.	11,3	25,1	15,1	18,9

Основной источник загрязнения ртутью г.Зима, АО «Саянскхимпласт», расположен в 8 км к северу. Преобладающий юго-восточный перенос ветра играет существенную роль в загрязнении атмосферного воздуха на территории города. В центральной части концентрация ртути в сухой массе листьев тополя составляет 25 нг/г, когда как в северной части черты города она повышается от 29 нг/ г до 173 нг/г при приближении к источнику загрязнения.

Город Усолье-Сибирское располагается в 90 км от г.Иркутска. На территории города находится ликвидированное в 2007 предприятие ОАО «Усольехимпром» общей площадью 24 км^2, где до 1998 работал цех ртутного электролиза. Предприятие было закрыто в 2017г, но ртутные отходы так и находятся на территории завода, что создает серьезную экологическую проблему для всей области. В районе и внутри цеха ртутного электролиза, даже после закрытия предприятия, концентрации ртути в воздухе повышается до 1000 ПДК (Гребенщикова, 2006; Королева, 2006). Кроме цеха, где использовался ртутный электролиз при производстве каустической соды, существует дополнительный источник ртутного загрязнения на территории предприятия – шламонакопитель «Усольехимпром». Также, на территории ликвидированного химического предприятия «Усольехимпром», находится одна из наиболее крупных действующих в Иркутской области электростанций-ТЭЦ-11, которая может служит дополнительным источников загрязнения. По нашим данным, средняя концентрация ртути (53 нг/г) в листьях тополя превышает среднее содержание по всей выборке (25 нг/г) в 2 раза. Показатели варьируют от 15 нг/г до 40 нг/г в пределах города, имея повышенные концентрации вблизи отдельных точек (вокзал, Усольский машиностроительный завод, главная автомагистраль). В промзоне ОАО «Усольехимпром», находящейся в 2 км от жилых построек, концентрации резко возрастают до 97-327 нг/г. Максимальное значение приходится на точку вблизи главного входа на территорию ликвидированного предприятия (327 нг/г), превышая средний показатель по всей исследуемой территории города в 6 раз, среднее содержание по всей выборке - в 13 раз.

Город Новосибирск имеет высокую транспортную нагрузку, развитую промышленность, электроэнергетику, а также на его территории расположен ряд отдельных предприятий в технологическом процессе которых используется ртуть. Анализ по содержанию ртути в сухой массе листьев тополя проводился в 2014 г. по

площадной сети, охватывающей большую часть города и в 2017 г., для подтверждения полученных результатов и более точного определения источника ртутной аномалии в городе. По данным 2014 года, средняя концентрация ртути в листьях тополя составляет 61 нг/г, что превышает среднее значение по всей выборке в 2 раза (25 нг/г). Максимальные концентрации приходятся на Калининский и Дзержинский районы (411 и 323 нг/г), расположенные в северо-восточной части города (рис. 5а).

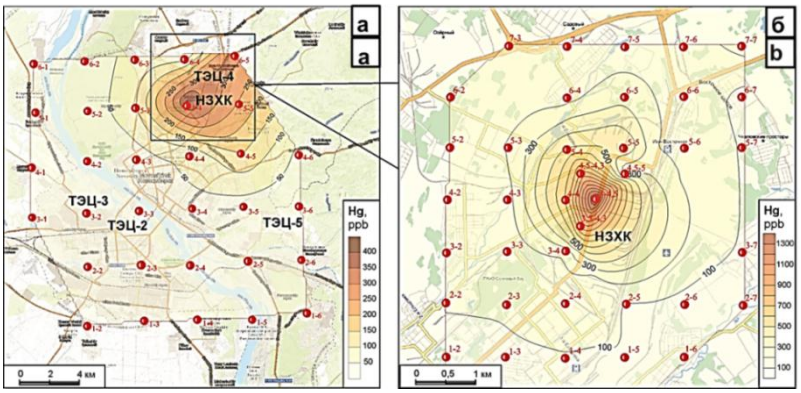

Рисунок 5 – Ореолы ртути в г. Новосибирск в сухой массе листьев тополя (нг/г) по данным 2014 (а) и 2017 (б) гг

Биохимические ореолы ртути на территории города распределены неоднородно. Содержание ртути на территории левобережья и юго-восточной части правобережья р. Оби не превышает 40 нг/г, в то время как в северной части правобережья выделяется очаг с содержанием ртути более 100 нг/г. Среднее значение по данным 2014 г (61 нг/г), в 2 раза выше медианного значения (30 нг/г), что показывает на значительный разброс значений и наличие аномальных концентраций.

Повторный отбор проб (рис. 5б) охватил Калининский и Дзержинский районы. Результаты анализа показали наибольшую концентрацию вблизи промышленной площадки Новосибирского завода химконцентратов (НЗХК) - 1298 нг/г, превышающее среднее содержание ртути в городах Сибири и Дальнего Востока в 52 раза, среднее значение по всей территории города по данным 2014 года –в 26 раз, кларк ртути в наземных растениях более чем в 100 раз, фоновое содержание в листьях деревьев –в 76 раз. НЗХК является крупнейшим заводом ядерно-топливного цикла в России по производству ядерного топлива, химикатов для промышленного применения и лития, при производстве которого используется ртуть. Средняя концентрация ртути на территории Калининского и Дзержинского районов по данным 2017 года составила 199 нг/г. Полученные цифры свидетельствуют о значительном биологическом накоплении ртути листьями тополя на территории города.

ПОЛОЖЕНИЕ 3**. Дендрогеохимические данные по содержанию ртути в годовых кольцах тополя применимы как для анализа пространственно-временных закономерностей ее распределения на территориях нахождения источников техногенного загрязнения окружающей среды (на примере АО «НЗХК»), так и для оценки уровня природной эмиссии ртути в приземную атмосферу при крупных и средних землетрясениях (на примере Тункинской котловины).**

Для анализа динамики загрязнения ртутью, были отобраны пробы керна тополя на расстоянии 300-900 м от антропогенного источника ртутного загрязнения в г. Новосибирск. Период с самым низким содержанием ртути в годовых кольцах тополя – 6 нг/г с 2002 по 2018 гг. Временной интервал с самыми высокими значениями содержания ртути (441 нг/г) приходится на 1966-1986 гг (рис. 6).

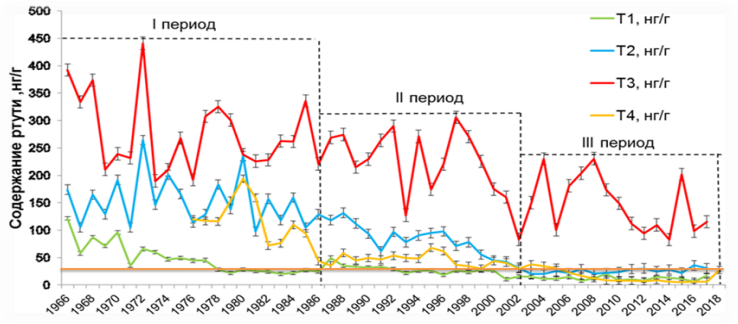

Рисунок 6 – Динамика изменения концентрации ртути в годичных кольцах тополя в зоне влияния НЗХК (нг/г)

Оранжевая линия – среднее содержание в городах Сибири и Дальнего Востока (25 нг/г)
Расстояние от источника загрязнения: Т1-700 м, Т2-600 м, Т3-480м, Т4-900 м

Начиная с 1987 по 2001 гг. происходит постепенное снижение средних концентраций ртути в годовых кольцах тополя с 152 до 98 нг/г. Похожий характер накопления ртути деревьями отражает динамику ртутной нагрузки на окружающую среду города. Минимальные средние значения концентрации элемента в годовых кольцах тополя в зоне воздействия промышленного объекта выпадают на точку 1 (32 нг/г) и точку 4 (52 нг/г), расположенные на самом дальнем расстоянии от предполагаемого источника. Минимальные концентрации ртути в выше указанных точках относятся к периоду 2016-2017 гг. Максимальные концентрации ртути выявлены в точке 3, которая находится в 480 м от предполагаемого источника. Такой скачок концентраций ртути можно объяснить близким расположением ПАО «НЗХК», который в 60-х годах XX века запустил процесс литиевого производства.

Помимо фиксирования техногенеза, использование дендрохронологических исследований весьма актуальна и для фиксирования землетрясений. Байкальская рифтовая зона (БРЗ) находится в континентальной части Евразии и является одной их самых сейсмоопасных территории Российской Федерации, где за год происходит в среднем 2000 мелких землетрясений. На западе, продолжением БРЗ служит Тункинская котловина, где в населенных пунктах расположенных вблизи разломов был проведен отбор проб. Среднее значение ртути в годовых кольцах тополя по всей выборке составило-8 нг/г, максимальное значение в точке, отобранной в пос. Галбай. Поселок Зун-Мурино характеризуется максимальным средним значением среди всех проанализированных участков (12 нг/г). Превышение средних значений относительно среднего геометрического, взятого за местный фон при логнормальном распределении, выявлено на 5 территориях. Результаты показали, что наибольший размах содержаний ртути приходится на пробы, отобранные вблизи поселков Кырен, Галбай и пос. Зун-Мурино (рис.7). Вблизи пос. Кырен выделяются 2 отрезка со средним содержанием ртути 22 нг/г в период с 1958 по 1973 г. и 5 нг/г во временном ряду с 1974 по 2018 г (рис.8).

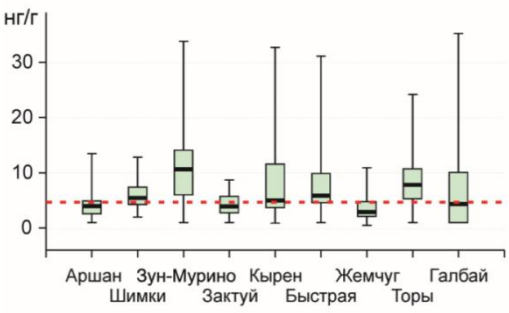

Рисунок 7– Статистические параметры содержания ртути в годовых кольцах тополя на территории Тункинской котловины (нг/г)
Примечание: красным пунктиром обозначено среднее геометрическое

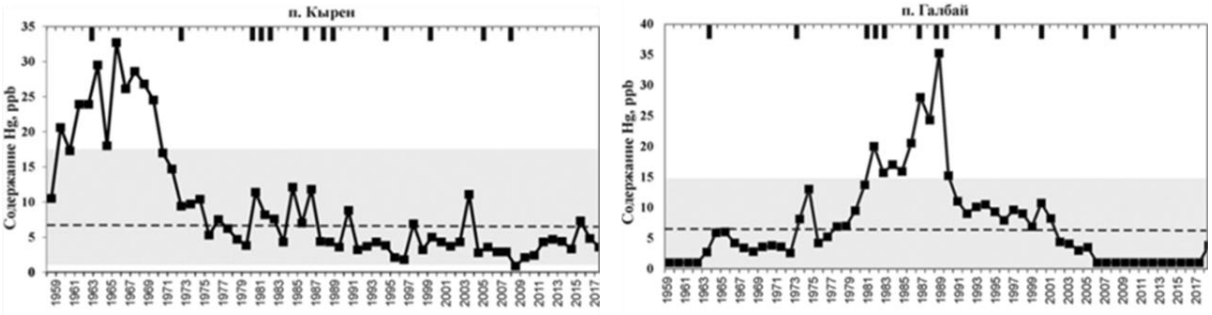

Рисунок 8 – Распределение ртути в годовых кольцах тополя (нг/г) на территории поселка Кырен и Галбай
3 – среднее содержание ртути в годовых кольцах с одним стандартным отклонением; 4 – среднее содержание ртути в общей выборке проб; 5 – землетрясения в районе Тункинской впадины с магнитудой >4.0

Похожий характер отмечается и в керне тополя вблизи пос. Зун-Мурино (рис. 9): повышенное содержание ртути в период с 1957 по 1981 г. (16 нг/г), затем с 1982 по 2006 г. снижение ртути до 5 нг/г, а после 2007 г. снова увеличение до 13 нг/г.

Динамика ртути в керне тополя вблизи пос. Галбай отмечается пиком повышенного содержания ртути – 14 нг/г в период с 1978 по 2001 г., до 1977 и после 2001 г. среднее содержание отмечается в районе 2-4 нг/г (рис.8).

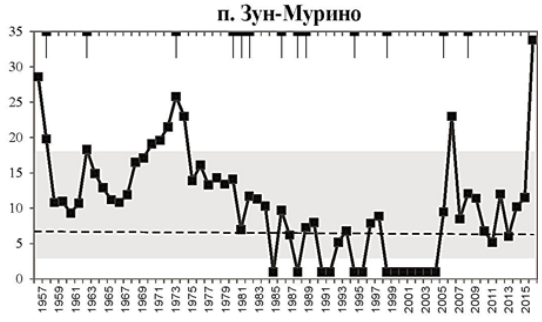

Рисунок 9 – Распределение ртути в годовых кольцах тополя на территории поселка Зун-Мурино (нг/г)
3 – среднее содержание ртути в годовых кольцах с одним стандартным отклонением; 4 – среднее содержание ртути в общей выборке проб; 5 – землетрясения в районе Тункинской впадины с магнитудой >4.0

В некоторых случаях максимальная эмиссия ртути, судя по графикам её поступления в годовые кольца, наблюдается непосредственно в год землетрясения (Галбай,1989,2016; Зун-Мурино,1975), но, чаще всего, максимальное поступление наблюдается до и (или) после землетрясения (Зун-Мурино,1957,2016).

Заключение

На исследованных урбанизированных территориях Сибири и Дальнего Востока было рассчитано среднее значение ртути в сухой массе листьев тополя, по всей выборке которое составило 25 нг/г. Относительно полученного значения выделены территории с повышенными содержаниями ртути, в число которых вошли: Акташ, Новосибирск, Шелехов, Славгород, Яровое, Северск, Усолье-Сибирское, Краснокаменск, Барнаул, Омск, Комсомольск-на-Амуре, Владивосток, Бийск, Красноярск, Зима, Новокузнецк.

В крупном промышленном центре Иркутской области, г.Шелехов, обнаружен ореол с повышенными содержаниями ртути вблизи несанкционированной свалки и двух автомагистралей с максимальной концентрацией - 264 нг/г. Г. Усолье-Сибирское, г. Саянск, г. Зима, расположенные в Северо-западной части Иркутской области, подвержены влиянию деятельности крупных химических предприятий.

В г. Славгород и г. Яровое (Алтайский край) повышенные содержания ртути в листьях тополя связаны с существующими локальными источниками и трансграничным переносом с Павлодарской области (Республика Казахстан).

В зоне влияния Акташского горно-металлургического предприятия (Горный Алтай) концентрации ртути в листьях тополя в 10 раз превышают среднее значение по всей выборке исследованных городов. Максимальное значение установлено в пос. Акташ.

Обнаружены высокие концентрации ртути в листьях тополя в северо-восточной части г. Новосибирск. Результаты повторного опробования территории с выявленными высокими содержаниями ртути в сухой массе листьев тополя, указали на наличие ореола в зоне влияния Новосибирского завода химконцентратов (НЗХК).

Анализ распределения концентраций ртути по кроне дерева и относительно его ориентации к источнику, указал на превышение содержания элемента в среднем в 1.5 раза с наветренной стороны. На расстоянии 2-3 метра от подстилающей поверхности, рекомендованной высоте отбора проб, отмечается повышенная концентрация и незначительные различия в содержания ртути. Исследования видовой специфики концентрирования ртути в листьях деревьев рода тополь, показало допустимость использования в анализе разных видов тополя при соблюдении равных условий пробоотбора.

Изменчивость содержаний ртути в листьях тополя в течении вегетационного периода указывает на накопление элемента. Использование дендрогеохимического метода позволило проследить динамику поступления ртути в годовые кольца тополя и выявить периоды наибольшей ртутной нагрузки на территорию г. Новосибирск вблизи предприятия ядерно-топливного цикла. Период с 1987г. характеризуется понижением валовых концентраций ртути по настоящее время.

При помощи годовых колец деревьев рода тополь, отобранных на территории Тункинской котловины (Иркутская область) зафиксирована ртутная дегазация Земли («ртутное дыхание») в период активации разломов. Максимальные концентрации ртути в

годовых кольцах приходятся на пики соответствующие, либо предшествующие датам землетрясений.

Выводы

1.Проведена сравнительная оценка накапливания ртути сухой массе листьев деревьев рода тополь на урбанизированных территориях Сибири и Дальнего Востока. Результат свидетельствует о неоднородном характере концентрации элемента.

2.Установлены особенности распределения ртути в зависимости от вегетационного периода, вида тополя, высоты отбора проб, стороны кроны.

3.Выявлено влияние специфики производства (литиевое, горнорудное, химическое) на концентрацию ртути в листьях деревьев рода тополь.

4.Изучены особенности концентрирования элемента в годичных кольцах деревьев рода тополь. Зафиксирована ртутная дегазация Земли («ртутное дыхание») в период активации разломов

Список публикаций индексируемых в международных базах Web of Science, Scopus:

1. Турсуналиева Е.М., Юсупов Д.В., Рихванов Л.П. , Ляпина Е.Е. Геохимические особенности распределения ртути в листьях и годовых кольцах тополя урбанизированных территорий на примере г. Новосибирск // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2020. Т. 331. № 9. С. 28-38.
2. Lyapina E.E., Tursunalieva E.M., Rikhvanov L.P. , Yusupov D.V. The mercury breathing of the Baikal rift zone according to the study of tree annual rings (on the example of Tunkinskaya depression) // В сборнике: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. International Scientific and Practical Conference in Commemoration of Corr. Mem., RAS, A.N. Antipov "Geographical Foundations and Ecological Principles of the Regional Policy of Nature Management". 2019. С. 012058.
3. Юсупов Д.В., Рихванов Л.П. , Робертус Ю.В. , Ляпина Е.Е., Турсуналиева Е.М., Барановская Н.В., Осипова Н.А. Ртуть в листьях тополя на урбанизированных территориях Юга Сибири и Дальнего Востока // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 12. С. 56-62.
4. Lyapina E.E., Yusupov D.V., Tursunalieva E.M., Osipova V.V.Assessment of mercury content in poplar leaves of novokuznetsk agglomeration//В сборнике: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2016. С. 012022.

Публикаций опубликованные в журнале, входящем в перечень ВАК:

5. Рихванов Л.П. , Ляпина Е.Е., Юсупов Д.В., **Турсуналиева Е.М.,** Павлова А.А. Эманации ртути Байкальского рифта по данным изучения годовых колец деревьев (на примере тункинской впадины) // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2021. Т. 496. № 1. С. 30-35.
6. Юсупов Д.В., Робертус Ю.В. , Рихванов Л.П. , Любимов Р.В., Ляпина Е.Е., **Турсуналиева Е.М.** Распределение ртути в компонентах окружающей среды горнорудных районов Республики Алтай // Оптика атмосферы и океана. 2018. Т. 31. № 1. С. 73-78.