

*На правах рукописи*

Лалетин Николай Александрович

**ПУТИ ПОСТУПЛЕНИЯ, МИГРАЦИЯ И НАКОПЛЕНИЕ  
СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В  
КОМПОНЕНТАХ ПРЕСНОВОДНОЙ СРЕДЫ АРХИПЕЛАГА  
ШПИЦБЕРГЕН**

25.00.27 - Гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

*диссертации на соискание ученой степени  
кандидата географических наук*

Санкт-Петербург 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении «Арктический и антарктический научно-исследовательский институт» (ФГБУ «АНИИ»)

Научный руководитель:           Большаинов Дмитрий Юрьевич доктор географических наук, ведущий научный сотрудник АНИИ

Официальные оппоненты:       Бабкин Алексей Владимирович доктор географических наук, профессор Российского государственного гидрометеорологического университета

Игнатьева Наталья Викторовна кандидат географических наук, зав. лабораторией гидрохимии Института озераедения РАН

Ведущая организация:           Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится «12» декабря 2013 г. в 15:30 на заседании Диссертационного совета Д 212.197.02 при Российском государственном гидрометеорологическом университете по адресу: 195196, г. Санкт-Петербург, Малоохтинский пр., д. 98., факс: (812) 633-01-82, e-mail: vnv@rshu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке РГГМУ, по адресу: 195196, г. Санкт-Петербург, Малоохтинский пр., д. 98

Автореферат разослан «12» ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного  
совета



Воробьев  
Владимир Николаевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Стойкие органические загрязнители (СОЗ) - группа загрязняющих веществ с токсическими свойствами, склонностью к накоплению в объектах окружающей среды (биоаккумуляции и биомагнификации), устойчивостью к разложению и способностью к переносам на большие расстояния.

Являясь объектом трансграничного переноса, СОЗ попадают в экосистемы Арктики, где происходит их трансформация и накопление. В связи с этим одной из важнейших задач является установление основных закономерностей их поведения, прежде всего, в абиотических компонентах природной среды Арктики, и в первую очередь – в пресноводной среде как в основной среде миграции и накопления загрязнителей. Знание об объемах переносимых на дальние расстояния поллютантов может помочь при установлении региональных нормативов их содержания, а также при проведении дальнейших гидрохимических и экологических исследований водных объектов Арктики.

В целом, знание об источниках, путях распределения и областях накопления загрязняющих веществ в водных объектах архипелага Шпицберген помогут сформировать основу для создания в будущем моделей распространения загрязнения в водной среде арктического региона и адаптировать эти модели к реальным условиям.

**Цель работы** - установить закономерности распределения СОЗ в пресноводных объектах и донных отложениях, выявить основные пути и источники их поступления в компоненты пресноводной среды долины озера Биенда-стемме (арх. Шпицберген).

Для достижения названной цели поставлены следующие **задачи**:

- 1 - сбор и анализ данных о загрязнении водных объектов арх. Шпицберген, исследование динамики и особенностей загрязнения;
- 2 - проведение гидрохимических исследований и анализ полученных ранее гидрохимических характеристик изучаемых водных объектов;
- 3 - изучение компонентного и изомерного состава СОЗ, присутствующих в исследуемых компонентах водной среды;
- 4 - проведение гидрологических исследований изучаемых водных объектов, сбор и анализ данных метеорологических наблюдений;
- 5 - выявление многолетних закономерностей поступления и

распределения СОЗ в водных объектах арх. Шпицберген за период 2002-2012 гг.

Настоящая работа выполнялась в рамках НИР 4.3.5 Росгидромета «Оценка состояния, тенденций и динамики изменений загрязнения окружающей среды в местах хозяйственной деятельности российских предприятий на архипелаге Шпицберген (пос. Баренцбург и сопредельные территории)».

**Научная новизна** заключается в том, что благодаря проведенным исследованиям:

1 - выявлены качественные и количественные закономерности распределения загрязняющих веществ в снежном покрове, пресной воде и пресноводных донных отложениях исследуемых объектов;

2 - выявлены зависимости характера и особенностей распределения СОЗ в водных объектах от гидрологических, гидрохимических и метеорологических параметров;

3 - получены уникальные данные о состоянии и характере загрязненности компонентов водной среды фоновых районов архипелага Шпицберген;

4 - изучен и описан вклад трансграничного переноса в загрязнение изучаемых природных объектов.

**Научная и практическая значимость работы.** Основанные на анализе оригинальных данных результаты работы представляют интерес с точки зрения изучения гидрохимического и геоэкологического режимов водных объектов арх. Шпицберген. Полученные результаты в будущем могут быть использованы для комплексного изучения водной среды арх. Шпицберген, для расчета и обоснования введения региональных нормативов ПДК, для расчета чувствительности и устойчивости арктических пресноводных экосистем, а также могут послужить основой для разработки моделей загрязнения водных объектов в условиях Арктики.

#### ***Защищаемые положения***

1. Объемы стойких органических загрязнителей, поступивших в долину оз. Биенда-стемме с атмосферными осадками и аэрозолями за 2002-2012 гг., составили: 0.112 мг ПХБ, 0.054 мг полихлорбензолов, 0.036 мг ГХЦГ и 0.054 мг ДДТ.

2. Предложено эмпирическое уравнение, позволяющее рассчитывать отношение начальных и конечных концентраций отдельных групп СОЗ:

$$W_{pi2} / W_{pi1} = \lg [(\Delta_{j1} \times k_{ij1} + \dots + \Delta_{j5} \times k_{ij5})/5] \times \Sigma (\Delta_j \times k_{ij}) \times n$$

3. Объемы СО<sub>3</sub>, накопленных в донных отложениях оз. Биенда-стемме составили: 95.27 г ПХБ, 3.76 г полихлорбензолов, 7.49 г ГХЦГ и 7.77 г ДДТ. Выявлены основные закономерности пространственного их распределения в донных отложениях. Показано, что на загрязнение донных отложений основное влияние оказывают воды ручьев, берущих начало у ледника Вардеборг.

4. Предложен эмпирически обоснованный подход к оценке содержания СО<sub>3</sub> в пресноводной среде на основании данных о содержании СО<sub>3</sub> в атмосферных осадках и аэрозолях, выражающийся в составлении балансового уравнения. Установлено, что содержание СО<sub>3</sub> в водах и донных отложениях оз. Биенда-стемме напрямую зависит от их содержания в атмосферных аэрозолях и твердых частицах в снежном покрове.

**Публикации.** Опубликовано 7 работ по теме исследования, в том числе 2 в изданиях, реферируемых ВАК. Частично результаты исследования вошли в разделы монографии «Состояние и тенденции изменения загрязнения окружающей среды в местах хозяйственной деятельности российских предприятий на архипелаге Шпицберген (пос. Баренцбург и сопредельные территории) за период 2002-2010 годов», опубликованной в 2012 г. (автор включен в список авторов данной монографии).

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: на IX международной научной конференции «Комплексные исследования природы архипелага Шпицберген» (Мурманск, 12-14 ноября 2009 г.); X Международной конференции «Природа шельфов и архипелагов европейской Арктики» (Мурманск, 27-30 октября 2010 г.); конференции молодых специалистов «50 лет НПО «Тайфун» (24-26 ноября 2010 г., г. Обнинск); Ежегодной Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы экологии и природопользования» (Москва, 21-22 апреля 2011 г.); конференции «Глобальные климатические процессы и их влияние на экосистемы арктических и субарктических регионов» (Мурманск, 9-11 ноября 2011 г.).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы – 117 страниц. Текст работы сопровождается 21 рисунком и 38

таблицами. Список литературы содержит 125 источников, в том числе 110 иностранных.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Объектом исследования** - озеро Биенда-стемме (о. Западный Шпицберген), водосборный бассейн озера, питающие его ручьи, а также ручей Васстак, вытекающий из озера. Площадь зеркала озера 0.130 км<sup>2</sup>, площадь водосборного бассейна - 5.2 км<sup>2</sup>, максимальный объем 516 тыс. м<sup>3</sup>, максимальная глубина - 12.8 м, средняя - 4.2 м.

**Исходными материалами** послужили результаты химико-аналитических исследований проб компонентов пресноводной среды, отобранных в ходе экспедиционных работ СЗФ ФГБУ «НПО «Тайфун» в период с 2002 по 2012 гг.; данные гидрологических наблюдений на озерном посту на оз. Биенда-стемме за 2005-2012 гг.; данные метеорологических наблюдений на ЗГМО «Баренцбург» за 2005-2012 гг., а также положения и выводы, содержащиеся в статьях и научных трудах зарубежных исследователей в области геоэкологии: Bailey R., Gregor D., Li Y.F., Mackay D., McKay N., Sunling G., Wania F., и др.;

В качестве приоритетных загрязняющих веществ в данной работе рассмотрены наиболее распространенные СОЗ: ДДТ и его метаболиты ДДЕ и ДДД,  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеры ГХЦГ, гекса- и пентахлорбензол, а также группа приоритетных конгенов полихлорбифенилов. Рассматриваемые соединения являются одними из первых хлорорганических соединений, получивших широчайшее распространение в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства благодаря своим химическим свойствам.

**Основные источники поступления стойких органических загрязнителей** в компоненты пресноводной среды долины оз. Биенда-стемме. В начале 80-х годов было установлено, что СОЗ получили глобальное распространение благодаря переносу с атмосферными течениями и потоками, и возможность этого переноса определяется давлением паров каждого отдельного соединения. В настоящее время это доказанный факт, и разработанные модели показывают, что атмосферный перенос является основным путем распространения СОЗ.

Атмосферные осадки являются одним из основных путей выведения СОЗ, находящихся в атмосферном воздухе. В процессе

выпадения атмосферные осадки сорбируют атмосферные аэрозоли, содержащие СОЗ, а также поллютанты, находящиеся в воздухе в газообразном состоянии.

С целью оценить объемы СОЗ, переносимых в долину оз. Биенда-стемме с трансграничным воздушным переносом, на основании данных о количестве выпавших осадков, содержании твердых частиц в снежном покрове, содержании СОЗ в атмосферных аэрозолях и концентрациях СОЗ в талом снеге были рассчитаны объемы поллютантов, выпавших на территорию водосборного бассейна озера как за весь период исследований, так и за периоды между проведением наблюдений. В результате проведенных расчетов были получены объемы СОЗ, которые подвергаются трансформации, мигрируют и накапливаются в различных компонентах пресноводной среды исследуемого оз. Биенда-стемме (рис. 1).

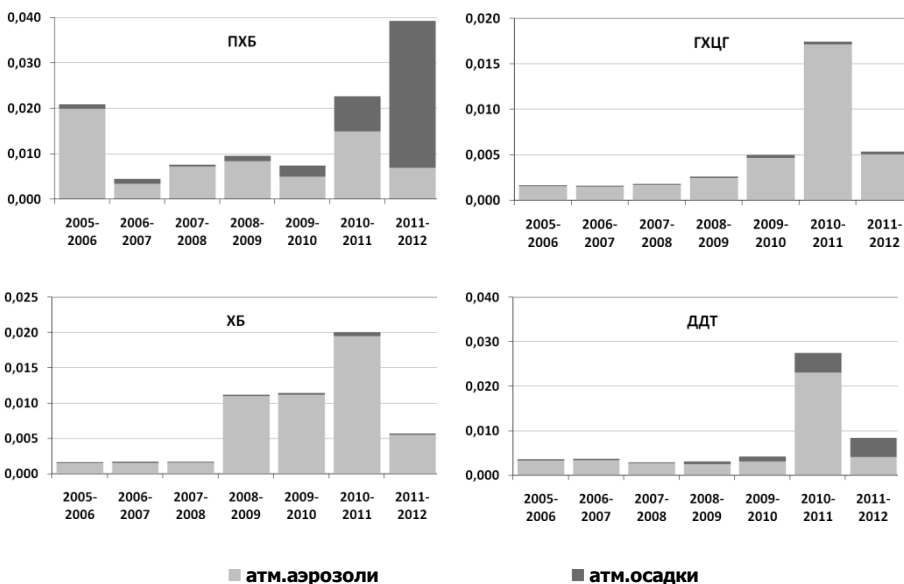


Рисунок 1 - Объем поступления ПХБ, ДДТ, ГХЦГ и хлорбензолов с атмосферными аэрозолями и атмосферными осадками (мг/м<sup>2</sup>)

**Миграция СОЗ в компонентах пресноводной среды.** В данной работе была принята следующая схема миграции стойких органических загрязнителей в компонентах пресноводной среды

исследуемой территории: ледник → снежный покров (как сезонный, так и постоянный) → ручьи (временные/сезонные водотоки) → озеро Биенда-стемме → ручей Васстак → залив Грэнфьорд (приемный водоем).

**Оз. Биенда-стемме** расположено в межгорной котловине на западном берегу зал. Гренфьорд, в 2.7 км от берега, на высоте 85.1 м над у.м. Уровненный режим характеризуется подъемом (восстановлением) уровня в период снеготаяния (в течение первой декады июня) и постепенным падением его в зимний период (начиная с третьей декады сентября). Подъем уровня осуществляется за счет таяния снежного покрова в весенне-летний период. Максимальная высота поднятия уровня определена нивелировкой по характеру деятельности высоких вод на отметке 85.5 м. Свободный ото льда период колеблется от 55 до 68 дней.

Озеро Биенда-стемме является, по сути, приемным водоемом для СОЗ, поступающих на территорию его водосборного бассейна, при этом представляет собой важную «проходную» среду преобразования и перераспределения загрязняющих веществ. Так, время нахождения загрязнителей в водах озера значительно выше, чем время прохождения ими ручья Васстак и ручьев, питающих озеро. В этот период происходит частичная трансформация компонентного состава стойких органических загрязнителей, а также перераспределение их между средами (вода ↔ водные взвеси ↔ атмосферный воздух).

Концентрации основных групп стойких органических загрязнителей в водах озера колеблются в относительно узких пределах, что позволяет работать со средними и медианными значениями, исследуя их межгодовую и межсезонную изменчивость: ПХБ – от 0.05 до 5.13 нг/л (среднее 0.98 нг/л); ДДТ – от 0.0 до 0.89 нг/л (среднее 0.21 нг/л); ГХЦГ – от 0.0 до 1.1 нг/л (среднее 0.20 нг/л); ХБ – от 0.0 до 0.51 нг/л (среднее 0.06 нг/л).

В целом, наибольшие концентрации стойких органических загрязнителей приурочены к местам впадения в озеро питающих его ручьев (2 ручья, берущих начало с ледника Вардеборг и 1 ручей, берущий начало с ледника Веринг), опробованных в ходе осенней экспедиции 2012 г. На рисунке 2 представлена карта-схема озера с нанесенными точками отбора проб и гистограммами, отражающими концентрации основных групп СОЗ в водных взвесах опробованных ручьев, а также во взвесах озера Биенда-стемме. Эти три ручья, не пересыхающие в летнее время, и имеющие постоянный сток в теплое



время года, являются основными источниками питания озера Биенда-стемме в летний период. Большая часть талых вод, поступающих с водосборного бассейна озера, также проходит по руслам данных ручьев.

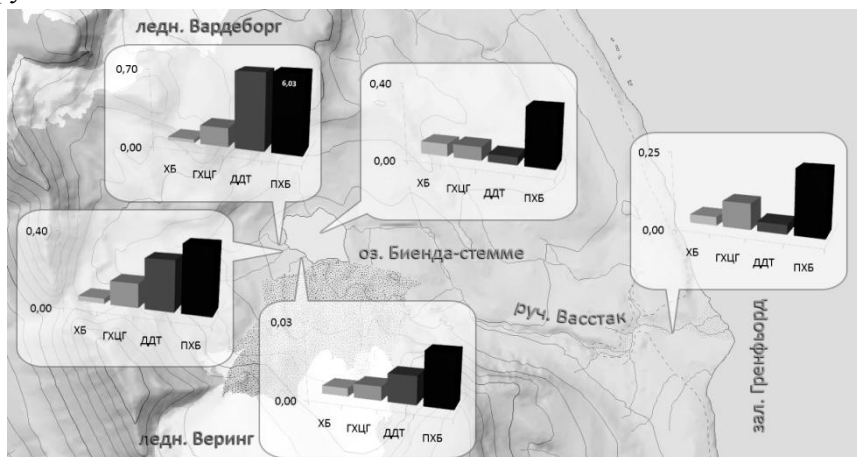


Рисунок 2 - Концентрации основных групп СО<sub>2</sub> в водных взвесьях ручьев, питающих оз. Биенда-стемме, а также во взвесьях озера

**Ручей Васстак**, берущий начало из оз. Биенда-стемме, был обследован в сентябре 2011 года: была отобрана серия проб водных взвесей для определения содержания в них основных групп СО<sub>2</sub> с попутным измерением расходов воды и основных гидрохимических параметров вод ручья. Именно взеси, сорбируя на своей поверхности молекулы поллютантов, осуществляют их миграцию в водном потоке, а также осаждение и накопление в морских и пресноводных донных отложениях.

На рисунке 3 приведены графики, отражающие изменение концентраций исследуемых СО<sub>2</sub> во взвешенных в воде частицах от истока к устью ручья Васстак. Очевидно, что для всех изучаемых групп СО<sub>2</sub> наблюдается схожий характер изменения их концентраций в водных взвесьях. Накопление СО<sub>2</sub> во взвесьях происходит по мере увеличения числа впадающих притоков, с которыми растет водосборная площадь ручья. Максимум концентраций всех соединений за исключением ГХЦГ наблюдается на замыкающем створе, расположенном в полукилometре от устья ручья. Для отображения характера переноса ЗВ по течению ручья графики

дополнены линиями трендов, наглядно показывающими направленность изучаемых процессов.

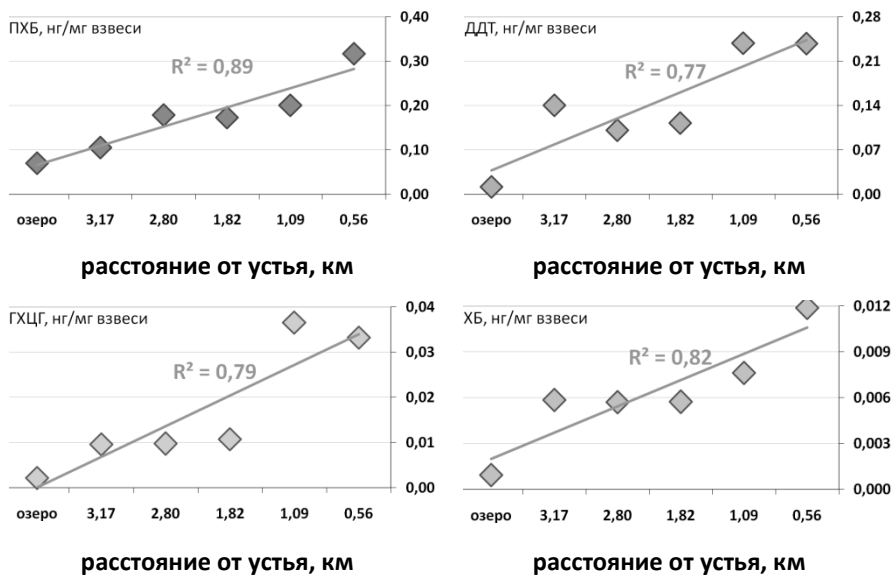


Рисунок 3 - СОЗ в водных взвесах оз. Биенда-стемме и р. Васстак с нанесенными линиями трендов их изменения от истока к устью

Среди других факторов, потенциально влияющих на характер миграции СОЗ, следует отметить гидрохимические параметры: удельную электропроводность и величину водородного показателя рН. Удельная электропроводность, являющаяся характеристикой солености воды возрастает по мере продвижения от озера к устью ручья Васстак, тогда как величина рН, наоборот, уменьшается.

**Эмпирические закономерности миграции СОЗ в составе водных взвесей.** Полученные данные химико-аналитических, гидрологических и гидрохимических исследований позволяют рассчитать некоторые количественные закономерности миграции СОЗ в водных взвесах ручья Васстак.

В данные расчеты были включены полициклические ароматические углеводороды, т.к. по своим свойствам и поведению в компонентах пресноводной среды они близки хлорорганическим соединениям и пестицидам.

Составлена достаточно сложная схема расчета, включающая в

себя несколько этапов. Для всех групп исследуемых соединений рассчитаны коэффициенты корреляции, характеризующие изменения их суммарного содержания в зависимости от изменения гидрохимических (рН, Eh, УЭП) и гидрологических параметров (площадь водосборного бассейна и расстояние от устья). Полученные коэффициенты умножены на соотношение конечного и начального значений соответствующего параметра (для тех параметров, изменение величин которых носит обратный характер, был произведен обратный расчет: отношение начального значения к конечному).

Полученные произведения для всех параметров (всего 5 произведений для каждой группы СОЗ) были просуммированы, и было рассчитано среднее значение. Среднее значение было прологарифмировано по десятичному основанию и умножено на сумму произведений. Полученное в итоге значение сравнивалось с отношением конечной и начальной концентрации суммы отдельной группы СОЗ. В итоге для всех групп СОЗ был выведен эмпирический коэффициент  $n$ , который максимально сближал сравниваемые величины - 1/1.6.

Формула расчета выглядит следующим образом:

$$W_{pi2} / W_{pi1} = \lg [(\Delta_{j1} \times k_{ij1} + \dots + \Delta_{j5} \times k_{ij5})/5] \times \sum (\Delta_j \times k_{ij}) \times n, \text{ где:}$$

$W_{pi2}$  - конечная концентрация суммарного содержания  $i$ -го компонента в водных взвесах, нг/мг;

$W_{pi1}$  - начальная концентрация суммарного содержания  $i$ -го компонента в водных взвесах, нг/мг;

$\Delta_j$  - изменение  $j$ -го параметра по течению ручья, рассчитываемое как отношение начального к конечному значению, или наоборот;

$k_{ij}$  - коэффициент корреляции, характеризующий изменения суммарного содержания  $i$ -го компонента в зависимости от изменения  $j$ -го параметра, принятые за постоянную величину.

На рисунке 4 приведены расчетные и фактические данные изменения концентраций отдельных групп СОЗ во взвесах ручья Васстак в зависимости от изменения гидрохимических и гидрологических параметров. Также на диаграмме отображены 10%-ные погрешности каждой величины, что помогает наглядно сравнивать данные.

Как видно из приведенной диаграммы, для всех исследуемых групп СОЗ, кроме ГХЦГ, расчетные данные практически совпадают с

фактически наблюдаемыми. Это говорит о том, что, несмотря на сложность и, на первый взгляд, неочевидность расчетов, они верны, и данная формула может быть положена в основу расчетов закономерностей миграции СОЗ во взвешенных частицах пресноводных водотоков архипелага Шпицберген, сравнимых с ручьем Васстак по своим гидрологическим и гидрометрическим характеристикам.

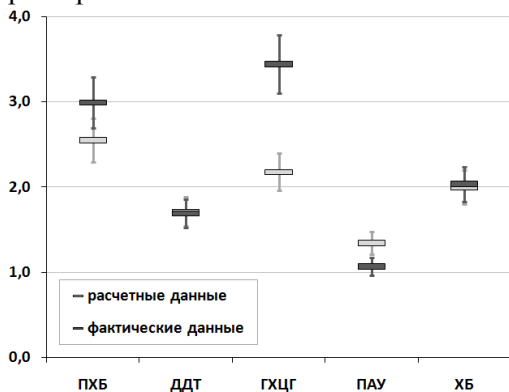


Рисунок 4 - Расчетные и фактические данные изменения концентраций отдельных групп СОЗ во взвесах ручья Васстак

расширение существующей программы мониторинга на арх. Шпицберген.

Таким образом, зная концентрации и компонентный состав стойких органических загрязнителей во взвешенных частицах вод ручья Васстак в его истоке, можно с достаточно высокой точностью рассчитать их концентрации при впадении в залив Грэнфьорд. Полученные закономерности позволят в будущем разработать модель миграции СОЗ в водных объектах архипелага Шпицберген, а позже - всего арктического региона.

#### **Аккумуляция СОЗ в донных отложениях оз. Биенда-стемме.**

Среди всех исследуемых компонентов пресноводной среды озерные донные отложения являются основным аккумулятором загрязняющих веществ, для которых характерно накопление во взвесах и аэрозолях. Согласно классификации почв и грунтов по гранулометрическому составу, донные отложения оз. Биенда-стемме относятся к мелким пескам с включениями гравия и щебня (диаметр частиц 10-200 мм). Преобладающая фракция - тонкие пески (0.05-0.10 мм) и крупная пыль

В будущем, при проведении подобных исследований эмпирический коэффициент  $n$  будет уточняться, а при наборе большего объема данных, различия между расчетными и фактически наблюдаемыми величинами будут уменьшаться. Для этого требуется

(0.01-0.05 мм).

Исследования на озерах Шпицбергена показали, что для водных объектов, схожих по своим характеристикам с оз. Биенда-стемме, скорости осадконакопления составляют 1.16 мм/год, средние объемы осадконакопления - 0.38 г/см<sup>2</sup> в год. Используя эти величины, был рассчитан объем накопленных донных отложений с 1952 по 2012 гг., составивший 22.8 г/см<sup>2</sup>, или 228 кг/м<sup>2</sup>. Таким образом, объем накопленных за этот период осадков для всей акватории озера составил 29 640 т. В таблице 1 приведены расчетные данные об объемах СОЗ, содержащихся в толще донных отложений оз. Биенда-стемме, полученные по медианным значениям концентраций соответствующих соединений за период 2002-2012 гг.

Соединение	Содержание, г
Сумма ХБ	3.76
Сумма ГХЦГ	7.49
Сумма ДДТ	7.77
Сумма ПХБ	95.27

Характеристикой *распределения стойких органических загрязнителей в донных отложениях* служит пространственное изменение компонентного состава отдельных групп СОЗ. Изменение компонентного состава отражается в уменьшении доли изначального химического продукта,

являющегося объектом хозяйственной деятельности, и в увеличении доли метаболитов и изомеров данного соединения в общей сумме. Так для ГХЦГ соотношение  $\gamma$ -изомера к сумме  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров говорит о давности загрязнения и удаленности источника загрязнения. Аналогичные соотношения применимы и к ДДТ, и к полихлорбензолам. Для ПХБ характеристикой изменения изначального состава смеси является уменьшение доли менее хлорированных конгенов.

В целом, по мере удаления от источника загрязнения или источника поступления СОЗ в пресноводную среду наблюдаются следующие закономерности:

- уменьшение доли  $\gamma$ -ГХЦГ в общей сумме изомеров;
- уменьшение доли метаболитов 2,4 и 4,4-ДДТ по отношению к сумме метаболитов ДДД и ДДЕ в общей сумме метаболитов;
- уменьшение доли гексахлорбензола по отношению к пентахлорбензолу в общей сумме;

• уменьшение доли ди-, три- и тетрахлорбифенилов в общей сумме ПХБ.

На рисунке 5 приведены карты-схемы, отражающие описанные выше соотношения, характеризующие изменение компонентного состава отдельных групп СОЗ в донных отложениях озера Биенда-стемме по данным за 2002-2012 гг. Для наглядности на схемах нанесены изобаты, а также отмечены места впадения ручьев, питающих озеро и исток ручья Васстак.

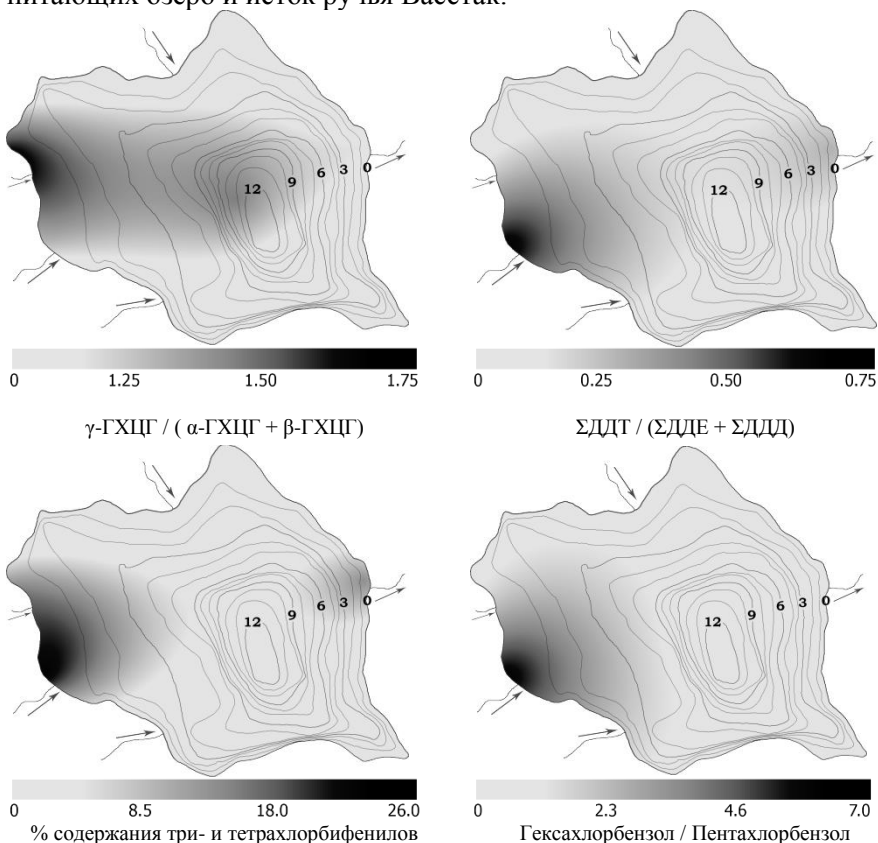


Рисунок 5 - Соотношения, характеризующие изменения компонентного состава СОЗ в донных отложениях оз. Биенда-стемме

**Закономерности распределения СОЗ в компонентах пресноводной среды.** Схема поступления и распределения СОЗ в компонентах природной среды долины оз. Биенда-стемме, принятая за

рассмотрение в данной работе, состоит из следующих элементов:

- Поступление CO<sub>3</sub> с атмосферными осадками (с учетом содержания взвесей в выпадающем снеге);
- Поступление CO<sub>3</sub> в составе атмосферных аэрозолей;
- Содержание CO<sub>3</sub> в водах озера в растворенной форме;
- Содержание CO<sub>3</sub> во взвешенных частицах в водах озера;
- Содержание CO<sub>3</sub> в донных отложениях озера (с учетом скорости осадконакопления).

Эта простая схема позволяет, оперируя имеющимися данными природных гидрологических и метеорологических наблюдений, а также полученными данными об объемах содержания отдельных групп стойких органических загрязнителей в компонентах пресноводной среды долины озера Биенда-стемме, составить некоторое уравнение баланса, отражающее распределение CO<sub>3</sub>, поступивших с трансграничным переносом, в исследуемых средах (вода, водные взвеси, донные отложения).

За расчетный период при проведении калькуляций был принят промежуток между датами проведения летне-осенних пробоотборных работ в районе озера Биенда-стемме. Площадь водосборного бассейна озера Биенда-стемме была принята за 4,6 км<sup>2</sup>. Скорость осадконакопления в озере была принята за 380 мг/м<sup>2</sup> в год, площадь зеркала озера - 130 000 м<sup>2</sup>. Данные о концентрации взвешенных частиц в водах озера Биенда-стемме были получены в результате химико-аналитических исследований проб вод.

Балансовые уравнения были составлены для расчетных периодов с 2005 по 2012 гг., так как именно за этот период имеются достоверные данные метеорологических и гидрологических наблюдений, позволяющие проводить расчеты объемов содержащихся в природной среде отдельных групп стойких органических загрязнителей.

В общем виде данное балансовое уравнение можно представить следующим образом:

$$(P_s + P_w + A_p) \times S_t = (W_p + W_d) \times W_v + B_s \pm D \text{ где:}$$

$P_s$  - объем CO<sub>3</sub>, поступивших с выпавшим снегом ,мг/м<sup>2</sup>;

$P_w$  - объем CO<sub>3</sub>, поступивших с выпавшими жидкими атмосферными осадками, мг/м<sup>2</sup>;

$A_p$  - объем CO<sub>3</sub>, выпавших в составе атмосферных аэрозолей,

мг/м<sup>2</sup>;

$S_t$  - площадь водосборного бассейна оз. Биенда-стемме, м<sup>2</sup>;

$W_p$  - CO<sub>2</sub>, содержащиеся во взвешенных в воде озера частицах,

мг/л;

$W_d$  - CO<sub>2</sub>, содержащиеся в водах озера в растворенной форме,

мг/л;

$W_v$  - объем озера, л;

$B_s$  - объем CO<sub>2</sub>, содержащихся в донных отложениях, мг;

$D$  - разница, характеризующая «невязку» балансового уравнения.

Некоторые из элементов данного балансового уравнения рассчитывается по отдельной формуле. Ниже приведены выражения, по которым были рассчитаны объемы содержания отдельных групп CO<sub>2</sub> в различных компонентах природной среды.

•  $P_s = R \times (C_{si} + C_{spi} \times C_{sp})$ , где:

$R$  – объем выпавших за расчетный период осадков, л/м<sup>2</sup>;

$C_{si}$  – концентрация  $i$ -го соединения в талом снеге, нг/л;

$C_{spi}$  – концентрация  $i$ -го соединения в твердых частицах, содержащихся в снеге, нг/мг;

$C_{sp}$  – концентрация взвешенных частиц в снеге, мг/л.

•  $P_w = R \times C_{wi}$ , где:

$R$  – объем выпавших за расчетный период осадков, л/м<sup>2</sup>;

$C_{wi}$  – концентрация  $i$ -го соединения в грунтовых водах, нг/л

•  $A_p = V_p \times C_{pi} \times T$ , где:

$V_p$  – скорость осаждения частиц, м/с;

$C_{pi}$  – концентрация  $i$ -го соединения в атмосферных аэрозолях в пересчете на объем воздуха нг/м<sup>3</sup>;

$T$  – длительность расчетного периода, с

•  $W_p = C_{pi} \times C_{sm}$ , где:

$C_{pi}$  - концентрация  $i$ -го соединения во взвешенных частицах,



нг/мг;

$C_{sm}$  - концентрация взвешенных частиц в водах озера, мг/л

•  $B_s = C_{bsi} \times V_s \times S_L$ , где:

$C_{bsi}$  - концентрация i-го соединения в донных отложениях, нг/мг

$V_s$  - скорость осадконакопления, г/м<sup>2</sup> в год

$S_L$  - площадь зеркала озера, м<sup>2</sup>

Таким образом, зная концентрации стойких органических загрязнителей во всех исследуемых компонентах пресноводной среды, можно составить уравнения баланса для каждого расчетного периода. Если представить данное выражение в виде уравнения вычитания, то полученная разница между левой и правой частями уравнения (D) будет являться своеобразным поправочным коэффициентом, учитывающим все факторы, не принимавшиеся во внимание при составлении уравнения. К ним можно отнести, помимо перечисленных выше, погрешности измерения, погрешности при отборе проб, такие как, например, недавно выпавшие атмосферные осадки, резкие изменения атмосферного давления, сильный ветер и т.п. По мере накопления большего объема данных, данный коэффициент будет уточняться и претерпевать все меньшие и меньшие изменения от года к году. В таблице 2 приведены средние значения левой и правой частей уравнения, а также приведена разница между ними (как отношение левой части уравнения к правой).

Таблица 2 - Средние значения положительной и отрицательной частей балансового уравнения за 2005-2012 гг. и разница между ними

Группа СОЗ	СОЗ, выпавшие с атмосферными осадками и аэрозолями, г	СОЗ в водах и донных отложениях оз. Биенда-стемме, г	Разница
ΣПХБ	64.51	59.59	1.083
ΣХБ	30.87	30.97	0.997
ΣГХЦГ	20.58	19.15	1.075
ΣДДТ	30.89	28.01	1.103

Как видно из приведенных данных, разница между положительной и отрицательной составляющими балансового уравнения в большинстве случаев положительная, и не превышает 10% в абсолютном выражении для каждой отдельно взятой группы СОЗ. Отрицательная разница между двумя частями уравнения может говорить как раз о влиянии каких-либо неучтенных факторов.

***Распределение СОЗ между различными компонентами пресноводной среды***, характеризуется тем, что большая часть исследуемых загрязняющих веществ входит в состав водных взвесей (твердых частиц). Объем содержащихся в них СОЗ составляет более 90% от суммы СОЗ, содержащихся в воде, донных отложениях и взвесах. Этот факт обусловлен исключительно природой самих хлорорганических соединений: в силу низкой растворимости в воде, они тяготеют к сорбции твердыми частицами, и в ничтожно малых объемах представлены в растворенной или газообразной форме.

Так, для атмосферного воздуха и атмосферных осадков содержание СОЗ в твердых частицах в большинстве случаев превышает 75%, чаще находясь в пределах 90-95%. Для компонентов пресноводной среды наблюдаются те же закономерности: объемы содержания СОЗ в водных взвесах составляют больше 90%, а в большинстве случаев - больше 95% от общего объема СОЗ, содержащихся в озере Биенда-стемме.

***Миграция СОЗ в компонентах пресноводной среды долины оз. Биенда-стемме*** определяется изменением компонентного состава каждой отдельной группы СОЗ. Решающее значение имеет изменение относительного содержания в общей сумме начального поллютанта, трансформация которого приводит к образованию метаболитов и изомеров.

Для полихлорбензолов и изомеров ГХЦГ характерно увеличение относительного содержания начального продукта (гексахлорбензола и  $\gamma$ -ГХЦГ соответственно) в следующем порядке: снежный покров → воды озера → водные взвеси → донные отложения.

В отношении ДДТ и ПХБ наблюдаются обратные закономерности: наибольшие содержания неизмененных поллютантов характерны для атмосферных аэрозолей, твердых частиц в снежном покрове и для самого снега. Тогда как в пресноводной среде возрастание доли трансформированных СОЗ происходит в следующем порядке: воды озера → водные взвеси → донные отложения.

Таким образом, можно сказать, что, несмотря на общие черты количественных изменений и закономерностей распределения СОЗ в компонентах пресноводной среды, качественные изменения по мере перемещения из одной среды в другую определяются природой самого загрязнителя и зависят от физико-химических свойств каждого отдельного соединения. Общие черты отмечены для полихлорбензолов и изомеров ГХЦГ, а также для метаболитов ДДТ и конгенов ПХБ.

## **ВЫВОДЫ**

Анализ результатов химико-аналитических исследований проб за 2002-2012 гг., исследования, выполненные за 2009-2012 гг., а также собранные в ходе проведения исследования литературные данные, позволяют сделать следующие выводы:

1. Выявлены основные пути поступления и описаны процессы, способствующие переносу стойких органических загрязнителей в исследуемый район (о. Западный Шпицберген). Основным процессом, отвечающим за перенос СОЗ, является трансграничный воздушный перенос, и особенно выделяется поступление СОЗ с атмосферными аэрозолями, содержащими большую часть поллютантов. Процесс трансграничного переноса не имеет какой-либо ярко выраженной динамики, и определяется климатическими характеристиками всего арктического региона и микроклиматическими характеристиками района проведения исследований.

2. Рассчитаны объемы стойких органических загрязнителей, поступающих в долину оз. Биенда-стемме с атмосферными осадками и аэрозолями. Получены сезонные, годовые и общие за весь период наблюдений значения. Так, за весь период наблюдений 2002-2012 гг. на 1 м<sup>2</sup> водосборного бассейна оз. Биенда-стемме выпало 0.112 мг ПХБ, 0.054 мг полихлорбензолов, 0.036 мг ГХЦГ и 0.054 мг ДДТ. Знание этих объемов является ключевым в изучении всех процессов распределения, миграции и накопления СОЗ в компонентах пресноводной среды исследуемого района. Использованный в работе метод расчета достаточно универсален и может быть использован при проведении аналогичных исследований в арктических широтах.

3. Описаны изменения концентраций отдельных групп СОЗ в водах оз. Биенда-стемме, показана динамика изменений во времени, а также в пределах акватории озера. В целом, наибольшие концентрации

стойких органических загрязнителей приурочены к местам впадения в озеро питающих его ручьев, а также в районе истока ручья Васстак. Это говорит о том, что основная масса СОЗ поступает в воды озера именно из ручьев, несущих талые воды с ледников и снежников.

4. На примере исследований проб вод ручья Васстак показано, что СОЗ, попадающие в пресноводную среду, мигрируют в составе взвешенных в воде частиц, и процесс их миграции зависит от гидрометрических, гидрологических и гидрохимических характеристик водотока. Предложено эмпирическое уравнение, позволяющее рассчитывать отношение начальных и конечных концентраций отдельных групп СОЗ в зависимости от перечисленных параметров.

5. На основании литературных данных и результатов химико-аналитических исследований проб донных отложений за 2002-2012 гг. рассчитаны объемы СОЗ, накопленных в донных отложениях оз. Биенда-стемме, а также выявлены основные закономерности пространственного распределения поллютантов в донных отложениях. Получены следующие величины объемов СОЗ, содержащихся во всей толще донных отложений оз. Биенда-стемме: 95.27 г ПХБ, 3.76 г полихлорбензолов, 7.49 г ГХЦГ и 7.77 г ДДТ. Показано, что на загрязнение донных отложений основное влияние оказывают воды ручьев, берущих начало у ледника Вардеборг.

6. Подробно рассмотрены закономерности распределения СОЗ в компонентах пресноводной среды. Установлено, что основной средой миграции и накопления СОЗ являются аэрозоли и водные взвеси, содержащие, в среднем, более 90% объемов всех СОЗ. Также описаны механизмы изменения компонентного состава отдельных групп стойких органических загрязнителей по мере их миграции в пресноводной среде изучаемого объекта. Общие черты трансформации характерны для полихлорбензолов и ГХЦГ, а также - для ДДТ и ПХБ.

7. Предложен эмпирически обоснованный подход к оценке содержания СОЗ в пресноводной среде (суммарно в воде, водных взвях и донных отложениях озера) на основании данных о содержании СОЗ в атмосферных осадках и аэрозолях, выражающийся в составлении балансового уравнения. Установлено, что содержание СОЗ в водах и донных отложениях оз. Биенда-стемме напрямую зависит от их содержания в атмосферных аэрозолях и твердых частицах в снежном покрове. Погрешность расчета по данному методу составляет до  $\pm 10\%$ , что позволяет рассматривать его к дальнейшему

совершенствованию и развитию. Позже данный принцип, на котором основан описанный расчет, может быть заложен в основу методики оценки загрязненности малоизученных и труднодоступных водоемов Арктики.

## **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:**

### **Статьи в изданиях из списка, рекомендованного ВАК:**

1. **Лалетин Н.А.**, Большианов Д.Ю., Граевский А.П. Гидрохимическая характеристика и особенности состава вод озера Биенда-стемме (о. Западный Шпицберген) // Вода. Химия и экология. 2012. – № 7. – с. 18-22.

2. **Лалетин Н.А.** Миграция стойких органических загрязнителей в пресноводных объектах о. Западный Шпицберген (оз. Биенда-стемме и руч. Васстак) // Вода. Химия и экология. 2013. – № 2. – с. 109-114.

### **Монографии:**

3. Демин Б.Н., Граевский А.П., Власов С.В., Демешкин А.С., Крылов С.С., **Лалетин Н.А.** Состояние и тенденции изменения загрязнения окружающей среды в местах хозяйственной деятельности российских предприятий на архипелаге Шпицберген (пос. Баренцбург и сопредельные территории) за период 2002-2010 годов // Санкт-Петербург: ФГБНУ «НПО «Тайфун», 2011. – 315 с.: ил.

### **Прочие публикации:**

4. Демин Б.Н., Демешкин А.С., Граевский А.П., **Лалетин Н.А.** Состояние загрязненности природной среды пос. Баренцбург и сопредельных территорий хлорорганическими соединениями // Материалы IV Всероссийской школы по морской биологии и IX международной научной конференции «Комплексные исследования природы архипелага Шпицберген» (Мурманск, 12-14 ноября 2009 г.). М.: ГЕОС, 2009.

5. Демин Б.Н., Демешкин А.С., **Лалетин Н.А.** Особенности динамики загрязнения снежного покрова и почв в районе пос. Баренцбург (арх. Шпицберген) полихлорированными бифенилами по результатам исследований 2007-2009 гг. // Материалы международной

научной конференции (Мурманск, 27-30 октября 2010 г.). Выпуск 10. – М.: ГЕОС, 2010.

6. **Лалетин Н.А.** Особенности загрязнения снежного покрова полихлорированными бифенилами (ПХБ) в районе пос. Баренцбург (арх. Шпицберген) по результатам исследований 2009-2010 гг. // Тезисы докладов конференции молодых специалистов «50 лет НПО «Тайфун» 24-26 ноября 2010 г., г. Обнинск, ГУ НПО «Тайфун». Обнинск: ООО «Принт-Сервис», 2010.

7. Граевский А.П., **Лалетин Н.А.** Комплексный мониторинг загрязнения озера Биенда-стеммев (о. Западный Шпицберген) стойкими органическими загрязнителями // «Актуальные проблемы экологии и природопользования» Сборник научных трудов. Выпуск 13. – М.: РУДН, 2011 – Ч. 1 – с. 412-418.

8. Демин Б.Н., Демешкин А.С., **Лалетин Н.А.** Закономерности формирования полей концентрации загрязняющих веществ в различных природных средах архипелага Шпицберген // Тез. докл. Междунар. науч. конф. (г. Мурманск, 9-11 ноября 2011 г.) – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2011. – с. 36-38.

Автор выражает глубокую признательность за оказанную помощь и консультации всем сотрудникам отдела экологического мониторинга СЗФ ФГБУ «НПО «Тайфун».