

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

**Большунова Татьяна Сергеевна**

**ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ТРАНСФОРМАЦИИ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ В  
РАЙОНАХ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩЕГО КОМПЛЕКСА ТОМСКОЙ  
ОБЛАСТИ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ СНЕГОВОГО ПОКРОВА И  
ЛИШАЙНИКОВ-ЭПИФИТОВ**

Специальность 25.00.36 — Геоэкология

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель - доктор  
геолого-минералогических наук,  
профессор Л.П. Рихванов

ТОМСК - 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ О ПРИМЕНЕНИИ СНЕГОВОГО ПОКРОВА ДЛЯ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА .....	14
1.1 Место изучения снегового покрова и лишайников в системе экологического мониторинга и природоохранных мероприятий .....	14
1.2 Поступление химических элементов в атмосферу .....	15
1.3 Выпадения аэрозолей.....	17
1.4 Анализ мирового научного опыта по осуществлению снеговой съёмки для оценки загрязнения атмосферного воздуха .....	19
1.4.1. Изучение твёрдых аэрозольных частиц .....	21
1.4.2. Изучение состава снеготалой воды .....	23
ГЛАВА 2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭПИФИТНЫХ ЛИШАЙНИКОВ В КАЧЕСТВЕ БИОМОНИТОРОВ И БИОИНДИКАТОРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ	25
2.1 Краткая характеристика лишайников .....	29
2.2. Обзор мирового опыта применения лишайников для оценки поступления загрязняющих веществ в атмосферный воздух .....	32
2.3 Использование лишенофлоры в качестве объекта биомониторинга на территории Урало-Сибирского региона и Томской области.....	37
ГЛАВА 3. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНО-КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ И ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ ТЕРРИТОРИИ РАСПОЛОЖЕНИЯ НГДК ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ. ....	39
3.1 Краткая характеристика климата северной и северо-западной части Томской области .....	39
3.2. Типы почв и ландшафтов района исследований .....	41
3.3 Техногенная нагрузка .....	42
ГЛАВА 4. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ.....	48
4.1 Выполнение пробоотбора .....	48
4.1.1 Выбор участков отбора проб снега .....	48
4.1.2 Участки отбора проб лишайников районов НГДК Томской области .....	52
4.1.3 Участки отбора проб лишайников района Томск-Северской промышленной агломерации.....	53
4.1.4 Выбор фоновых участков произрастания лишайников .....	53

4.1.5 Методика пробоотбора снега и подготовка к анализу .....	55
4.1.6 Методика пробоотбора лишайников и пробоподготовка .....	56
4.2 Аналитическое обеспечение исследуемых сред.....	61
4.2.1 Метод индуктивно – связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием (ИСП-МС).....	63
4.2.2 Аналитические исследования проб лишайников методом индуктивно – связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием (ИСП-МС) .....	64
4.2.3 Инструментальный нейтронно-активационный анализ для установления уровней накопления химических элементов в лишайниках.....	64
4.3 Методика обработки информации .....	66
<b>ГЛАВА 5. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СНЕГОТАЛОЙ ВОДЫ ИЗ РАЙОНОВ НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕГО КОМПЛЕКСА ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ</b>	<b>68</b>
5.1. Анализ ионного состава и органических веществ.....	72
5.2. Содержание химических элементов в талой воде снега районов НГДК Томской области .....	83
5.2.1 Сопоставление данных с литературными источниками .....	83
5.2.2 Сопоставление данных опробования снегового покрова НГДК с фоновыми районами Западной Сибири и Томской области .....	94
6.1 К вопросу о выборе фоновых концентраций химических элементов в лишайниках-эпифитах .....	100
6.2 Характерные черты биогеохимии лишайников Томской области .....	119
7.1 Определение специфичных элементов-загрязнителей территории влияния НГДК Томской области в сравнении с литературными данными .....	130
7.2 Содержания химических элементов в эпифитных лишайниках, отобранных в фоновых пунктах и в точках влияния источников загрязнения на месторождениях .....	142
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	<b>152</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	<b>155</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность**

Практически любая территория при современном уровне развития промышленности и сельского хозяйства, подвержена в большей или меньшей степени антропогенной нагрузке. Томская область характеризуется наличием таких специфичных производств как ядерно-топливный комплекс, теплоэнергетика и нефтехимическая промышленность (Томск-Северская промышленная агломерация), нефтегазодобывающий комплекс (НГДК) (запад, северо-запад области), которые являются источниками поступления в атмосферу разнообразных газообразных веществ и твердых частиц, содержащих широкий спектр химических элементов, в том числе редких и радиоактивных.

В последние десятилетия на территории Томской области ведётся активная добыча, разведка и разработка месторождений нефти и газа, что, несомненно, способствует возрастанию опасности загрязнения атмосферы и других природных сред. Значительное влияние на уровень атмосферного загрязнения в пределах Томской области может оказывать трансграничный перенос загрязняющих веществ предприятий с севера и юга Западной Сибири, Южного Урала, Казахстана.

Основные антропогенные источники загрязнения Томской области расположены на севере и северо-западе области, в связи с преимущественным сосредоточением в этих районах нефтегазодобывающих предприятий области. По данным Департамента природных ресурсов (Доклад о состоянии и охране окружающей среды Томской области в 2014 году находится в печати), за 2014 год в Парабельском районе величина валовых выбросов составила 94,7 тыс. т или 32,6 %, в Каргасокском – 89,6 тыс. т или 30,9 %, и в Александровском – 34,8 тыс. т или 12 % от суммарного валового выброса по Томской области.

Изучение уровня эмиссий в атмосферу загрязняющих веществ имеет практическое значение, позволяя оценивать степень загрязнения от локальных источников в условиях активного освоения нефтегазовых месторождений, и представляет интерес с целью определения переноса загрязнителей от источников эмиссий.

Атмосфере присуща крайне высокая динамичность, обусловленная как быстрым перемещением воздушных масс в латеральном и вертикальном направлениях, так и высокими скоростями, разнообразием протекающих в ней физико-химических реакций. В связи с этим, оценка и тем более прогноз состояния приземной атмосферы являются весьма непростой задачей. На данный момент ее состояние оценивается в первую очередь по данным статистической отчетности предприятий-природопользователей – на основе суммарных выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных и передвижных источников. Существует ряд недостатков нормативного подхода. Среди них можно назвать следующие: ненадежность принятых значений ПДК и других показателей из-за слабой разработанности их эмпирической наблюдательной базы, отсутствие учета совместного воздействия загрязнителей и резких изменений состояния приземного слоя атмосферы во времени и пространстве. Следовательно, такой подход к оценке состояния природной среды не отвечает и требованиям экологического нормирования, направленного на установление допустимой экологической нагрузки на природные объекты в целях сохранения видового разнообразия экосистем (Большунова, 2010).

Наиболее чутким и надежным индикатором состояния приземной атмосферы за кратковременный период (зимние месяцы) является снеговой покров, который, будучи естественным планшетом-накопителем, отражает загрязнение воздушного бассейна, обусловленное поступлением загрязняющих веществ из различных источников.

В снеговых выпадениях фиксируются загрязнители, которые не улавливаются прямыми измерениями или не определяются расчетными данными по пылегазовым выбросам. Химический состав фильтрата талого снега

формируется в результате поступления с осадками различных химических элементов, поглощения снеговым покровом газов, водорастворимых аэрозолей и взаимодействия со снеговым покровом твёрдых частиц, оседающих из атмосферы. При образовании снегового покрова из-за процессов сухого и влажного выпадения примесей концентрация загрязняющих веществ в снегу оказывается на 2-3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе (Бояркина и др., 1993г.; Василенко и др., 1985 и др.).

Это определяет важность проведения экологического мониторинга снегового покрова как депонирующей среды, что позволяет проследить уровень загрязнения атмосферного воздуха за краткосрочный период. На практике состояние приземного слоя атмосферы месторождений, принадлежащих предприятиям нефтедобывающего комплекса Томской области, оценивается посредством проведения экологического мониторинга атмосферного воздуха, в программу которого входят локальные аппаратные замеры небольшого перечня загрязняющих веществ от источников эмиссии на месторождениях (Хаустов и Редина, 2006) и снеговая съёмка с отбором проб снега и анализированием снеготалой воды и твёрдого остатка снега (Шатилов, 2001; Язиков, 2006; Грива, 2006 и др.). Значительным преимуществом снеговой съёмки перед инструментальными замерами является тот факт, что процесс отбора проб снежного покрова весьма прост. Также важно, что применение снеговой съёмки, наряду с высокой достоверностью результатов, в финансовом отношении менее затратно, чем выполнение локальных инструментальных замеров.

Критерии качества среды должны оцениваться и рассматриваться с учётом потребностей живых организмов, только в этом случае будут обеспечены условия для сохранения и развития жизни. В этой связи, биомониторинг является неотъемлемой частью экологического мониторинга (Николаевский, 1981 и др.). Лихеномониторинг (lichen – лишайник (англ.)), т.е. использование лишайников в качестве объектов наблюдения и исследования химического состава – одно из актуальных направлений системы оценки

качества природной среды, поскольку позволяет за счёт довольно продолжительного периода жизни лишайников получать многолетние осредненные характеристики состояния экосистемы.

Территория Томской области характеризуется широким распространением лишайникового покрова, однако же, целенаправленных исследований в области изучения элементного состава лишайников, особенно произрастающих в районах НГДК, не проводилось. Информация о состоянии природной среды по данным биомониторинга является скудной и недостаточной.

Как отмечалось выше, мониторинговые исследования проводятся при помощи стандартных методов, использование которых позволяет определить узкий перечень загрязняющих веществ в воздухе. Однако представляется небезынтересным получить более емкую информацию о том, как влияют на природную среду источники загрязнения атмосферы нефтяных месторождений, а также составить реестр типичных элементов-загрязнителей в изучаемом районе. Таким образом, комплексное изучение состояния атмосферного воздуха в районах нефтедобывающего комплекса с применением данных изучения снегового покрова и лишайников позволит развернуто и исчерпывающе оценить степень влияния источников загрязнения, а также оптимизировать методику ведения экологического мониторинга атмосферного воздуха.

**Объектом исследования** является нефтедобывающий комплекс (НГДК) Томской области.

**Цель исследований.** Разработать подходы к оценке степени трансформации природной среды территории влияния НГДК Томской области по результатам изучения снегового покрова и лишайников-эпифитов.

**Задачи:**

1. Изучить химический состав снеготалой воды из районов НГДК и сопоставить уровень накопления химических элементов с фоновыми районами.
2. Исследовать элементный состав эпифитных лишайников, произрастающих в районах эксплуатации нефтяных месторождений и сопоставить их геохимические особенности с таковыми из фоновых районов.
3. Определить приоритетный перечень химических элементов-индикаторов, характерных для выбросов источников НГДК, в отношении которых необходимо ведение мониторинга.

**Фактический материал и методы исследований.**

Основу диссертационной работы составляют результаты исследований фактического материала, собранного автором в составе коллектива департамента экологии ОАО «ТомскНИПИнефть», сотрудниками кафедры геоэкологии и геохимии в течение 2010-2013 гг. и обработанного непосредственно автором и сотрудниками кафедры геоэкологии и геохимии. Также использованы результаты исследований специалистов, в разное время занимавшихся изучением пылеаэрозольных выпадений в снеготалой воде, лишайниках, сфагновых мхах на территории Томской области (С.В. Шатилова, А.М. Межибор, И.С. Соболев и др.).

В основу работы положены обработанные автором результаты анализа 127 проб компонентов природной среды – эпифитных лишайников и снеготалой воды (100 проб лишайников и 27 проб снегового покрова). Часть работы была выполнена в рамках гранта РФФИ № 12-05-31522.

Количественное определение химических элементов в лишайниках было выполнено методом инструментального нейтронно-активационного анализа в ядерно-геохимической лаборатории кафедры геоэкологии и геохимии, функционирующей на базе исследовательского ядерного реактора Томского политехнического университета (аналитики А.Ф. Судыко, Л.В. Богутская), и методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на базе исследовательской лаборатории Федерального центра защиты здоровья



животных, г. Владимир (аналитик И.В. Подкозлин). Также этим методом выполнялись анализы в химико-аналитическом центре «Плазма» (г. Томск, аналитик Н.В. Федюнина) и в лаборатории аналитического центра геохимии природных систем, ТГУ, г. Томск, (аналитики Ю.В. Аношкина, Е.И. Никитина, Т.В. Трофимова) с целью исследования снеготалой воды.

Все аналитические исследования проведены в аккредитованных лабораториях по аттестованным методикам с применением стандартных образцов сравнения. Погрешность определения большинства анализируемых элементов не превышала 20%.

#### **Защищаемые положения:**

1. Снеготалая вода в районах нефтедобывающего комплекса Томской области характеризуется слабокислой реакцией среды, повышенными относительно фона содержаниями нитратов, фенолов и нефтепродуктов, а также повышенными концентрациями Sb, Cr, Pb, Zn, Ba, As.
2. Микроэлементный состав эпифитных лишайников является надёжным индикатором, отражающим природную эколого-геохимическую и техногенную специфику исследуемых территорий, в т.ч. фоновых районов, территории влияния Томск-Северской агломерации.
3. Типоморфными химическими элементами эпифитных лишайников районов нефтегазодобывающего комплекса Томской области являются: V, Cr, Ba, Pb, Zn, As, Br, Rb, Sb, Au, и этот перечень рекомендуется для использования при эколого-геохимических исследованиях в этих районах.

#### **Научная новизна работы заключается в следующем:**

Установлен элементный состав широкого спектра лишайников-эпифитов (58 химических элементов) и снеготалой воды (64 химических элемента) территории НГДК Томской области.

Выявлено, что элементный состав лишайников в фоновых районах имеет близко идентичный микроэлементный состав, а концентрации химических элементов отражают специфику ландшафтно-геохимических особенностей произрастания и (или) техногенной трансформации. Например, установлена

закономерность зонального распределения редких, редкоземельных и радиоактивных элементов лишайников Томск-Северской промышленной агломерации относительно их источника.

Доказано, что в изучаемых компонентах природной среды специфичными элементами, отражающими влияние НГДК Томской области на природную среду, по комплексу изученных сред являются Cr, Ba, Pb, Zn, As, Sb.

#### **Практическая значимость работы.**

1. Создана база данных для определения местного уровня содержания химических элементов в эпифитных лишайниках и снеготалой воде, которая впоследствии может использоваться при ведении экологического мониторинга, в комплексных экологических изысканиях в качестве оценочных уровней, а также служить для прогнозирования влияния техногенного воздействия на природную среду и здоровье человека.
2. Предложен перечень типоморфных химических элементов в снеготалой воде в комплексе с оценкой содержания элементов, накапливаемых лишайниками-эпифитами при ведении мониторинга атмосферного воздуха в исследуемых районах в дополнение к методу прямых измерений загрязняющих веществ от источников выбросов и анализа количественного содержания узкого перечня элементов и химических показателей в снеготалой воде.
3. Результаты исследований рекомендованы государственным природоохранным органам и научно-производственным предприятиям в работах по оценке состояния атмосферного воздуха на нефтяных месторождениях Томской области.
4. Результаты исследований использованы при чтении учебных курсов «Геохимический мониторинг», «Геоэкология» для студентов кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ по специальности «Геоэкология».

**Апробация работы и публикации.**

Основные положения работы и результаты исследований, полученных автором, докладывались и обсуждались на конференциях различного уровня: XIV, XVI, XVIII, XIX Международных научных симпозиумах имени академика М.А. Усова студентов, аспирантов и молодых учёных «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2010, 2012, 2014, 2015), на Международной научно-практической конференции Самарского государственного технического университета «Ашировские чтения» (г. Туапсе, 2010 г.), на V Межвузовской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодые – наукам о Земле», (г. Москва, 2010 г.), на V Сибирской конференции молодых учёных по наукам о Земле (г. Новосибирск, 2010 г.), на третьей региональной научно-технической конференции молодых специалистов ОАО «ТомскНИПИнефть», (г. Томск, 2011 г.), на VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2011» и Школе молодых учёных, посвящённые 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова, (г. Архангельск, 2011 г.), на European Geosciences Union General Assembly 2013 (EGU 2013) (Вена, Австрия, 2013), на Международной школе-семинаре «Геохимия живого вещества» (Томск, 2013 г.), на международной конференции молодых учёных «Изменение климата и природной среды Северной Евразии: анализ, прогноз, адаптация» (Кисловодск, 2014 г.).

Основные положения диссертации отражены в 16 статьях и тезисах докладов, из которых 3 статьи опубликованы в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья на английском языке в издании, цитируемом Scopus.

**Структура и объём диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 7 глав и выводов, изложенных на 182 страницах машинописного текста, иллюстрированных 40 рисунками и 19 таблицами. Список литературы содержит 242 наименования, из них 101 – на английском языке.

**Личный вклад** автора заключается в организации и отборе проб лишайников, подготовке проб лишайников и снегового покрова к аналитическим исследованиям; обработке полученных результатов аналитических исследований, в проработке, обобщении и теоретическом осмыслении полученных данных, в формулировке защищаемых положений.

**Достоверность защищаемых положений** определяется количеством используемого фактического материала, изученного высококачественными современными аттестованными аналитическими методами в аккредитованных лабораториях, глубокой проработкой полученного материала и имеющихся литературных данных, апробацией результатов исследования в публикациях в рецензируемых научных журналах и докладах на научных конференциях.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, профессору, д.г.-м.н. Леониду Петровичу Рихванову за ценные советы, внимание и помощь при выполнении работы. Искреннюю благодарность автор приносит д.б.н. Н.В. Барановской, к. г.-м. н. И.С. Соболеву, к.х.н. Н.А. Осиповой, к. г.-м. н. А.М. Межибор, к. геог. н. Н.П. Соболевой за внимание и методическую помощь на многих этапах подготовки работы. Автор благодарит руководителей лабораторий и исполнителей работ в г. Томске: Н.К. Смирнову, А.Ф. Судыко, Л.В. Богутскую, Н.В. Федюнину, Ю.В. Аношкину, Е.И. Никитину, Т.В. Трофимову. Автор сердечно благодарен к.х.н. Т.Б. Никешинной, сотруднику исследовательской лаборатории Федерального центра защиты здоровья животных, г. Владимир за организацию исследований проб методом ИСП-МС, а также аналитику, к.х.н. И.В. Подкозлину за выполнение анализов. Автор приносит искреннюю благодарность руководству ОАО «ТомскНИПИнефть» за предоставленную возможность, работая в его структуре, выполнять научно-исследовательскую работу по данной теме. Особую признательность автор выражает всем коллегам – сотрудникам департамента экологии ОАО «ТомскНИПИнефть», особенно И.В. Энгель, В.А. Кондыкову, А.А. Искрижицкому, А.В. Чемерису, к.б.н. Ю.А. Носкову, Д.В. Гвоздыреву,

С.В. Афанасьеву за поддержку, ценные советы и помощь в пробоотборе. Также автор выражает благодарность к.б.н. В.В. Коневой за помощь при определении видов лишайников.

Особую благодарность автор выражает своим родным и близким за постоянную поддержку и понимание.

## **ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ О ПРИМЕНЕНИИ СНЕГОВОГО ПОКРОВА ДЛЯ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА**

### **1.1 Место изучения снегового покрова и лишайников в системе экологического мониторинга и природоохранных мероприятий**

Экологический мониторинг в Российской Федерации осуществляется в соответствии с Федеральным законом (Об охране окружающей среды, 2002), в котором определена необходимость наблюдения за состоянием окружающей среды в районах расположения источников антропогенного воздействия и воздействием этих источников на окружающую среду.

Правовым основанием для ведения производственно-экологического мониторинга в нефтегазодобывающих компаниях являются организационно-распорядительные документы и локальные нормативные акты таких предприятий. В рамках программ экологического мониторинга, регулярные наблюдения за состоянием атмосферного воздуха посредством изучения снегового покрова предприятия-недропользователи осуществляют регулярно в границах лицензионных участков на основании законодательно утверждённых положений как федерального значения, так и регионального уровня (Об охране окружающей среды, 2002 г.; Постановление Правительства..., 2011).

Что касается мониторинга с использованием лишайников-эпифитов в качестве объектов биомониторинга за состоянием атмосферного воздуха, нормы его мало определены законодательством. Рекомендации к его использованию встречаются в локальных документах отдельных компаний. Например, стандартом ОАО «Газпром» (Экологический мониторинг...,2010) установлены требования к мониторингу природных компонентов, в числе которых атмосферный воздух и растительность. Согласно положениям стандарта, к видам живых организмов, предназначенным для биологического мониторинга качества атмосферного воздуха, относятся эпифитные лишайники и хвойные породы деревьев.

## 1.2 Поступление химических элементов в атмосферу

Первое упоминание о загрязнении воздуха дымом в Древнем Риме встречается у философа Луция Аннея Сенеки (3 г. до н.э. – 65 г. н.э.): «Я почувствовал перемену в настроении, лишь только покинул смрадный воздух Рима, воняющий дымными печами, которые изрыгают отвратительный чад и сажу» (Ландсберг, 1983).

В г. Томске первые исследования по качеству атмосферного воздуха были выполнены студентами Томского технологического института под руководством Б.П. Вейнберга, который в 1909 г. организовал первую в Томске метеостанцию по изучению метеорологических явлений, климата Сибири и др. (Кузнецова, 2009).

С развитием промышленности возрастает доля вкладов в атмосферу от антропогенных источников, самые существенные из которых – добыча и переработка полезных ископаемых, производство, обработка цветных и черных металлов, сжигание топлива, цементное производство, сжигание мусора, производство удобрений и другие (Тищенко, 1991; Баргальи, 2005; Al-Khashman, 2006 и др.). При сжигании ископаемых видов топлива, т.е. нефти и угля, состав аэрозолей определяется содержанием различных химических элементов в сырой нефти, в угле, а также эффективностью очистных устройств и процессов сжигания. Несмотря на то, что различные виды топлива содержат незначительные примеси элементов, сжигание большого объема нефти и угля приводит к существенной эмиссии ртути, никеля, ванадия, свинца, мышьяка, кобальта (Smith et al., 1975). Значительные эмиссии свинца (60-70% от суммарного поступления в атмосферу) связаны с применением в течение длительного времени в качестве добавки тетраэтилсвинца при производстве бензинов. Относительные содержания химических элементов в пылеаэрозолях, поступающих от различных производств, представлены в табл. 1.1 (по Саету и др., 1990).

Необходимо иметь в виду, что вносят свой вклад в загрязнение атмосферы и природные источники эмиссий химических элементов.

Основными природными источниками атмосферных выпадений являются почвенные пылевые аэрозоли, извержения вулканов, пыль и смог лесных пожаров, торфяников, морские брызги, а также микрометеоритное воздействие (Добровольский, 1983; Мельчаков, 2007; Lorpi, 2001; Баргальи, 2005; Щербов и др., 2008, 2014). Суммарное количество следовых элементов в составе дисперсных веществ, поступающих из всех природных источников, оценивается величиной приблизительно  $7,1 \cdot 10^{12}$  г/м<sup>2</sup> в секунду (Fergusson, 1990). По данным расчётов Дж. Нриагу установлено, что 40-50% годового поступления кадмия и ртути, 10-30% меди, мышьяка, свинца, никеля, сурьмы определяются эмиссиями вулканов. Свыше 50% хрома, марганца, ванадия, содержащихся в атмосфере, и 20-30% меди, никеля и свинца, поступают туда с почвенной пылью (Nriagu, 1989) и не более 10% суммарного количества следовых элементов поступают с аэрозолями лесных пожаров и морских солей (Баргальи, 2005). Б.Л. Щербовым с авторами установлено, что лесные пожары служат причиной миграции многих химических элементов и соединений. В отдельных случаях атмосферная эмиссия может достигать 50% от исходного содержания тяжелых металлов в лесных горючих материалах (Щербов, 2014).

Однако загрязнение атмосферы от природных источников считается слабо воздействующим на качества атмосферы, тогда как загрязнение, обусловленное антропогенной деятельностью человека, является более опасным (Бязров, 2002). Так, по данным Г.Н.Аношина определено, что эмиссия ртути в Сибири составляет 50-55 т. в год. При этом от ТЭЦ поступает 31,6% от общей эмиссии ртути (Аношин, 2000).



Относительные содержания следовых элементов в пылих разных производств  
(по Саету и др., 1990)

Производство	Ряды относительной концентрации			
	п·1000	п·100	п·10	п·1
Сжигание угля			B, Pb, Mo, Ge	Be, Li, V, Ni, Cu, Zn, Ag, W
Сжигание мазута		V, Ni	Cr, Zn, Mo, W, Pb	Cu, Sn, Ag
Производство алюминия		Cd, Zn, Sb, Pb, Zn	W, Sn, Cr, Bi, Mo	Mn, Ag, B, Co
Производство аккумуляторов	Sb, Ag	Bi, Pb, Cd, Sn	Ni, As, Co, Cu, Zn, W, In, Ti	
Литье чугуна			Zn, W	Mn, Sn, Pb, Cu, Cr
Литье стали			Sn, Sb, Ni, W	Mn, Zn, B, Pb, Mo
Коксохимия	Hg		Sb, W, Pb	Mo, Sn
Механическая обработка черных металлов		W, Mo, Cu	Cr, Ni, Co, Zn	Mn, V, Pb, Sn
Механическая обработка цветных металлов	Cu, Zn, Pb	Cr, Ni	W, Sn	Co, Mo, V
Изготовление масляных красок	Hg, Cd	Ag, Zn, Sn, Cu, Bi, W	Sb, Mo	Co, Sn, Ni
Обжиг цементной шихты		Ag	Sb, Zn, Bi, W	Sn, Ti, Cu, Mo, Ba
Производство керамзита		Pb	W, Ag, Bi, Mo	Co, Zn, Cu, Li, Ni, V, Cr
Производство огнеупорного кирпича		Sb, Pb	Bi	V, Cu, Cr, Sn, B, Ga, Zn, Nb

### 1.3 Выпадения аэрозолей

Основной путь техногенного поступления тяжелых металлов в природную среду – атмосферный. Дальность распространения и уровни загрязнения атмосферы зависят от мощности источника, условий выбросов, метеорологических параметров, размеров аэрозолей. С удалением от источников выбросов происходит рассеивание примесей, вследствие чего зона их интенсивного воздействия, в которой превышены ПДК, сравнительно невелика. Тем не менее, заметные содержания тяжелых металлов регистрируются в снежном покрове каждого региона Земли (Зарина, 2009).

Выпадение аэрозолей из атмосферы происходит в результате таких процессов, как взаимодействие снежных кристаллов и дождевых капель с

частицами и газами в атмосфере, сжижение газов с последующим выпадением их в осадок, осаждение из тумана и облаков, когда загрязняющие атмосферу вещества внедряются в их капли (Моисеенко, 2003). Последний процесс называют «скрытым осаждением» (Campbell, Lee, 1996 и др.).

В результате вышеприведенных реакций возникают нитратные, аммониевые и сульфатные аэрозоли, формирующие в облаках ядра конденсации. Среди процессов осаждения выделяют мокрые и сухие выпадения. Мокрые (или влажные) выпадения – основной путь, по которому приведенные выше вещества осаждаются из атмосферы в районах, удалённых от источников загрязнения атмосферы, преимущественно на возвышенностях, где дополнительные механизмы могут способствовать мокрому осаждению (Bengeron, 1965). В таких случаях капли из орографических облаков формируются в кислотные осадки (Моисеенко, 2005). Сухие выпадения – процессы, в результате которых газообразные и твёрдые соединения осаждаются на подстилающую поверхность в условиях дефицита осадков. Основные объёмы эмиссий распространяются в приземном слое атмосферы вблизи источника загрязнения и поглощаются поверхностью. По мере удаления от источника эмиссии воздушные массы с меньшим содержанием кислотообразующих веществ в верхних слоях атмосферы распространяются на дальние расстояния, после чего выпадают на поверхность в виде дождя и снега (Моисеенко, 2005 и др.). В период формирования запасов снега с ноября по март, основную роль играет вымывание из атмосферы веществ. В остальное время года вероятно преобладание сухого осаждения (Котова и др., 2012). В табл. 1.2 соотношение мокрых и сухих выпадений иллюстрирует, что доля мокрых выпадений составляет 90% и более.

Таблица 1.2

Доли мокрого и сухого выпадений (мкэкв/м<sup>2</sup>) в высокогорных Альпах (Mosello, 1999)

Тип выпадения	Объем, мл	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl
Мокрое	966	7,7	10,2	8,5
Сухое		0,4	0,6	2,0

Во многих публикациях об атмосферных выпадениях нередко используется термин «тяжелые металлы», и зачастую ему придается не истинный физический смысл (удельный вес более  $4,5 \text{ г/см}^3$  (по классификации Реймерса к тяжелым металлам следует относить таковые с плотностью больше  $8 \text{ г/см}^3$ )) (Пугин, Юшков, 2010; Бязров, 2002), но он используется для обозначения потенциальных токсичных химических элементов (Бязров, 2002; Закутнова, Пилипенко, 2004 и др.). Многие исследователи предлагают во избежание неоднозначности трактования данного термина использовать обозначения элементов класса А (Al, Ba, Ca, Ce, Cs, K, La, Li, Mg, Na, Nd, Rb, Sc, Sn, Sr, Y), промежуточные (As, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Mn, Ni, Sb, Ti, V, Zn) и класса Б (Cu, Hg, Pb) (Nierboer and Richardson, 1981; Walker, 2001), что основано на положении элементов в периодической системе. Большинство промежуточных элементов и все элементы класса Б относятся к первому и второму классу опасности химических элементов по ГОСТ 17.4.1.02-83.

#### **1.4 Анализ мирового научного опыта по осуществлению снеговой съёмки для оценки загрязнения атмосферного воздуха**

Снеговой покров является весьма пригодным объектом наблюдения за загрязнением воздуха за небольшой интервал времени (в условиях северных территорий Томской области снег лежит с ноября по апрель). Снеговые методы исследования загрязнения окружающей среды активно применяются длительное время как в России, так и за рубежом (Murozumi et al., 1969; Boutron et al., 1972 и др.). Если говорить о степени изученности вопроса о составе снега, то в разных странах его химический состав исследовался в течение нескольких десятилетий, при этом повышенное внимание уделялось содержанию микроэлементов и изотопному составу (Boutron et al., 1995). В англоязычных источниках преимущественно встречаются данные, касающиеся изучения снега и льда арктических областей, являющихся классическими

стратифицированными образованиями, позволяющими изучать длительную динамику поступления химических элементов (Bourton, 1982).

С середины 1980-х гг. территориальными подразделениями Росгидромета повсеместно началось проведение мониторинга загрязнения снегового покрова с целью установления нагрузок поллютантов на экосистемы. Информация о содержании загрязняющих веществ в снеге является весьма важной для оценки регионального загрязнения атмосферы в зимний период, с помощью которой выявляются ареалы распространения техногенных загрязнителей. В научных трудах Ю.А. Израэля уже в 70-80-е годы прошлого столетия сделано научное обоснование опасного для экосистем уровня воздействия, включая эффекты «кислотных» дождей (Израэль, 1979, 1989). Результаты мониторинга загрязнения атмосферного воздуха, а также снегового покрова в обобщенном виде публикуются ежегодно в Обзорах по загрязнению природной среды Росгидрометом.

Организация инструментальных наблюдений аэрозольного загрязнения на большой площади и в течение длительного времени представляет значительные трудности. В связи с этим в мониторинге природной среды успешно используются природные планшеты – накопители аэрозолей. Снеговой покров является одним из наиболее надёжных индикаторов атмосферного загрязнения территории городов, равно как и промышленных территорий (Василенко и др., 1958; Бояркина и др., 1993 и др.). В составе выпадений обнаруживают пыль, тяжелые металлы, макрокомпоненты, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Исследование снегового покрова является экономичным и удобным способом получения информации о выпадении аэрозолей на подстилающую поверхность из атмосферы. Информация о химическом составе снега служит косвенным показателем текущего атмосферного загрязнения и является единственным источником для оценки регионального загрязнения атмосферного воздуха в течение зимнего периода и определения ареалов распределения поллютантов от производственных районов.

Загрязняющие вещества, фиксируемые снежным покровом, трудно уловить прямыми измерениями или рассчитать по определённым методикам. Применению снеговой съёмки на территории нефтедобывающего комплекса Томской области способствует то обстоятельство, что данный район находится в зоне устойчивого снегового покрова с ноября по апрель.

Снег не активен ни в биологическом, ни в химическом отношении. Соответственно его можно считать функцией предшествовавшего загрязнения атмосферы и будущего загрязнения почвы и гидросферы, куда водорастворимые и твердые загрязнители поступают в процессе таяния снега (Зарина, 2011 и др.). Содержание элементов-загрязнителей в снежном покрове колеблется в очень широком диапазоне и в первую очередь зависит от уровня техногенного воздействия.

#### **1.4.1. Изучение твёрдых аэрозольных частиц**

Большой объем работ по изучению загрязнения окружающей среды при помощи мониторинга снегового покрова в Томске и области выполнен под руководством А.И. Летувнинкас (Летувнинкас, 2002); изучение снегового покрова проводилось Н.В. Ильченко (Ильченко, 2000), Т.А. Сёминой, А.О. Ивановым (Сёмина, Иванов, 2003), О.Г. Савичевым (Савичев, 2005).

Начиная с 1990-х гг., изучение загрязнения снегового покрова проводится на базе кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ (Язиков, 2006; А.Ю. Шатилов, 2001; Таловская, 2010). Комплексные исследования снегового покрова проведены на территории г. Северска (Сарнаев и др., 1995).

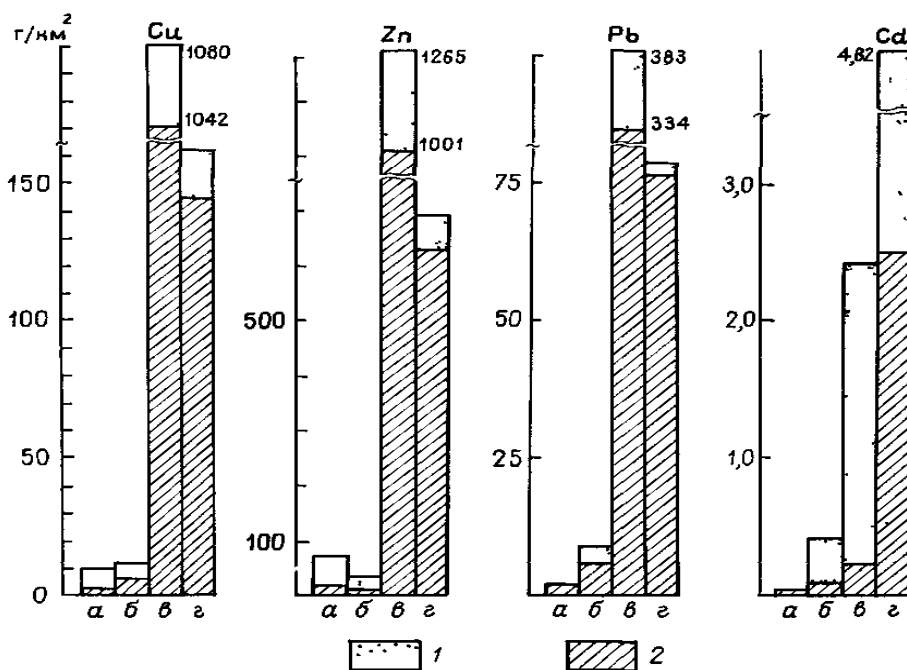
Район нефтедобывающего комплекса Томской области по данным снеговой съёмки также изучен Е.Г. Язиковым и группой авторов (Язиков, 2006; Язиков и др., 2013). Имеется информация о геохимических особенностях твёрдофазного остатка снега в районах НГДК Томской области, по результатам изучения которого Е.Г.Язиковым (Язиков Е.Г. 2006; Язиков и др., 2013) выявлены следующие типоморфные элементы: Ва, Вг, Тб, На. Согласно информации по изучению радиогеохимических показателей твердофазных

выпадениям снегового покрова, отмечается, что районам нефтегазодобычи присущи низкие значения радиоактивных элементов, величина пылевой нагрузки также имеет малые показатели ( $98 \text{ кг/км}^2 \text{хсут}$ ). Опубликованные материалы А.Ю. Шатилова (Шатилов, 2001) указывают на элементы Sb и Br как наиболее присущие твёрдой фазе снегового покрова районов, где расположено нефтехимическое производство Томской области.

Поскольку изучалась лишь твёрдая фаза снега, данные по составу снеготалой воды месторождений углеводородов Томской области практически отсутствуют. В своей монографии Ю.Е. Саёт с авторами отмечали, что в практике контроля за состоянием окружающей среды при оценке качества воздуха почти всегда анализируется пыль или аэрозоли, накопившиеся на фильтре. Для воды же либо форма нахождения не фиксируется, либо (что чаще) анализируется фильтрат, несмотря на то, что некоторые химические элементы имеют повышенные концентрации в талой воде, нежели в пыли (рис 1.1). В этой связи данных по реальным формам нахождения химических элементов в потоках очень мало (Геохимия..., 1990). Подобное заключение делает и А.И. Летувнинкас, отмечая, что неучёт доли химических элементов, находящихся в растворённой форме в снеготалой воде, ведёт к занижению нагрузок до 30% (Летувнинкас, 2002). При этом более существенна погрешность в районах с низкой пылевой нагрузкой, к которым относится и район влияния НГДК.

Вопрос о концентрациях загрязняющих веществ в снеготалой воде предприятий нефтегазодобычи лучше проработан в сопредельном регионе ХМАО-Югра Д.В. Московченко, С.Л. Дорожуковой, Э.И. Кузнецовой, в ЯНАО – Г.И. Гривой, В.В. Бойко и другими авторами.

Таким образом, появляется актуальность в исследовании снеготалой воды НГДК Томской области.



**Рис. 1.1** Среднесуточное выпадение химических элементов на фоновых (а,б) и аномальных участках (в,г); 1 – содержания в снеговой воде, 2 – содержания в пыли (Геохимия...,1990)

#### 1.4.2. Изучение состава снеготалой воды

Данные по изучению снега арктических областей Канады, России, Норвегии, Швеции, Финляндии, опубликованные П. Карита и др. (Caritat et al., 2005), показывают слабую зависимость рН от сульфат-иона, только в некоторых образцах наблюдается закономерность между снижением в пробах воды уровня рН с увеличением сульфат иона. Слабая связь между нитрат-ионом и рН наблюдалась в пробах снега, отобранных в Финляндии, России и Швеции. Авторы делают вывод, что трансграничный перенос не оказывает влияние на исследованные арктические области.

Материалы Г.И. Гривы (Грива, 2006) указывают на то, что уровень загрязнения снеговых вод на территории объектов газового комплекса полуострова Ямал характеризуется, в основном, как умеренно опасный, а по содержанию ртути – от опасного до чрезвычайно опасного. Наибольшее превышение нормативов (как по количеству показателей, так и по уровню превышения ПДК) в талых снеговых водах отмечается на фоновых,

незатронутых хозяйственной деятельностью территориях, что свидетельствует о преобладающем влиянии процессов глобального и регионального атмотехногенного переноса над локальным антропогенным влиянием на загрязнение снежного покрова территории. Кроме того, отмечаются повышенные содержания цинка в 2 и более раз.

Как отмечалось выше, большое количество исследований загрязнения атмосферы посвящено такому природному планшету-накопителю, как лёд. В результате комплексного геохимического анализа в рамках системы: снег на льду – лёд – подледная вода оз. Байкал установлено, что ледовый покров концентрирует элементы меньше, в сравнении со снеговым покровом и подледной водой (Воробьёва и др., 2009), что подтверждает данные о приоритетном использовании снега в геохимических исследованиях.

Результаты исследования талой воды ледника Большой Актру (Рихванов и др., 2008) говорят о том, что район расположения ледника, по всей видимости, подвергается воздействию промышленности Рудного Алтая. Подтверждением данного предположения служат повышенные содержания таких элементов, как цинк, свинец, титан, медь, магний, алюминий, марганец и др.

По итогам геохимических исследований снеготалой воды на территории Томской области И.С. Соболев (Соболев, 2013) выявил аномально высокие уровни накопления химических элементов, зафиксированные в группе проб по профилю в Шегарском районе Томской области. Можно предположить, что это обусловлено отражением зон массопереноса вещества. В пользу того, что в данном районе могут быть глубинные сквозьформационные потоки, обогащенные химическими элементами, свидетельствует факт выявления гидрохимической хлорид-натриевой аномалии, наблюдаемой в палеогеновых отложениях Томского водозабора. Согласно итогам наземных исследований в рамках данной аномалии, снеговой покров обогащен углеводородными газами. Кроме того, показатели концентрации Cu, Al, Fe в снеготалой воде весьма высоки и на порядок отличаются от фоновых значений (Соболев, Рихванов, 2009).



## ГЛАВА 2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭПИФИТНЫХ ЛИШАЙНИКОВ В КАЧЕСТВЕ БИОМОНИТОРОВ И БИОИНДИКАТОРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Живые организмы являются, по определению В.И. Вернадского (В.И. Вернадский, 1940), наиболее могущественной силой геохимических процессов, протекающих на земной поверхности. Особенно большую роль играют растения и микроорганизмы.

Растения – живые организмы и при изменении состояния природной среды одними из первых дают отклик в виде морфологических, видовых изменений. Благодаря сложившемуся типу обмена веществ, растения избирательно поглощают преимущественно необходимые им элементы в количествах, соответствующих их физиологическим и биохимическим потребностям. Растения отличаются друг от друга и химическим составом. Например, содержание углерода в ряске малой – 2,5%, тогда как в лишайнике *Cladonia* – 21,8% (Беус, Грабовская Л.И., 1976). Общеизвестно, что в растениях, и в частности в лишайниках, при использовании точных аналитических методов обнаруживается большинство химических элементов периодической системы Д.И. Менделеева (Markert., 1993), даже те, которые не встречаются в естественной среде, например актиноиды, продукты ядерной технологии (Shaw, Bell, 1993).

Сухая масса растения преимущественно состоит из углерода, кислорода, водорода, азота, кальция, калия, серы, фосфора, натрия (на 95%), которые в связи с обилием их в растениях называют макроэлементами (Баргальи, 2005). Остальные элементы, содержащиеся в низких концентрациях, часто называют микроэлементами, рассеянными элементами (Добровольский, 1983). В подавляющем большинстве изученной иностранной литературы по химическому составу и особенностям накопления элементов растениями данные элементы называют «следовыми». Следовых элементов в растении

содержится, как правило, менее 0,1% (Баргальи, 2005). Среди них особо выделяют элементы эссенциальные, т.е. необходимые для нормального метаболизма растения. Так, кобальт, бор, медь, железо, марганец, молибден, цинк относят к полезным (эссенциальным) следовым элементам, которые хорошо концентрируются в лишайниках (Перельман, Касимов, 1999; Баргальи, 2005).

Геохимические и экологические условия, а также состояние природной среды, несомненно, вносят изменения в химический состав растений. Наиболее чутко на изменения условий среды реагируют растения-индикаторы, к которым относятся и лишайники.

В связи с медленным ростом и гидролабильностью лишайников считается, что доминирующую роль в микроэлементном составе талломов играют атмосферные осадки (Вайнштейн, 1982). В результате установления тесной корреляционной связи между содержаниями металлов в сухом остатке атмосферных осадков и золе лишайников, достоверно установлено, что накопление и поглощение элементов лишайниками осуществляется из атмосферного воздуха (Nash, 1996)

Считается, что лишайники более чувствительны к загрязнению воздуха, чем высшие растения (De Wit, 1983 и др.). Концентрации большинства химических элементов в лишайниках преимущественно выше, чем в хвойных, кустарниках, травах, мохообразных, в листьях высших растений (Бязров, 2002; Rossbach and Lambrecht, 2006 и др.), за исключением марганца. Co, Mo, Ni, Au находятся в близких концентрациях, а для Zn, Sn, Cd, Pb отмечаются более высокие содержания в лишайниках (Табл. 2.1)

Таблица 2.1

Средняя концентрация металлов в растениях при фоновой концентрации в воздухе, мг/г сухой массы (Израэль и др., 1982)

Вид растения	Pb	Zn	Cu	Fe	Cr	Ni	Hg	Cd	Ti	V	Mn
Сосудистые растения	1,5	32	6,2	140	0,2	3	0,02	0,45	1	1,6	630
Лишайник	14	102	8,5	1000	1,84	4	0,15	0,85	20	5,5	240

Повышенные концентрации в лишайниках связаны с длительным временем экспозиции и особыми аккумуляционными свойствами, которые обусловлены их строением (Rossbach and Lambrecht, 2006 и др.).

Некоторые исследователи считают, что лишенологический мониторинг намного более эффективен, нежели традиционный атмосферический, поскольку за счет большой продолжительности жизни лишайников позволяет получать многолетние осредненные характеристики состояния экосистемы (Галанин и Глушкова, 2003).

В основе лишеноиндикационных методов лежат следующие физиологические и экологические свойства лишайников и их локальных популяций: 1) лишайники имеют очень широкую экологическую амплитуду и распространены от экваториальных до арктических широт; они могут переносить очень высокие и низкие температуры, фотосинтезировать при отрицательных температурах; 2) эпилитные (растущие на камнях) лишайники являются пионерной растительностью на любых каменистых морфоскульптурах; 3) среди лишайниковых сообществ имеются широко распространенные (космополитные) циркумполярные и арктоальпийские виды из родов *Rhizocarpon*, *Leucanora*, *Aspicilia*, *Xanthoria* и др.; 4) отдельные виды накипных лишайников растут крайне медленно и живут долго (до нескольких тысяч лет), что является необходимым и достаточным условием для их использования в качестве индикаторов возраста в интервале позднего голоцена; 5) особи многих эпилитных лишайников имеют правильную округлую форму слоевищ и растут от центра к периферии, размер отдельной особи лишайника есть функция от его возраста; 6) некоторые виды лишайников тонко реагируют на изменение химического состава окружающей среды путем полного выпадения из состава лишенофлоры; 7) лишайники способны накапливать отдельные химические элементы и соединения в концентрациях, на несколько порядков превышающих их кларковые начения (Галанин и Глушкова, 2003).

В современных научных исследованиях определения «биомонитор» (организм, дающий количественную информацию качества окружающей

среды) и «биоиндикатор» (организм, с помощью которого можно получить информацию о качестве окружающей среды, посредством изменения численности популяции, видового состава, биоморфологии) используются отдельно, несмотря на то, что некоторые организмы, в частности, лишайники, способны выполнять одновременно функции биоиндикаторов и биомониторов (Баргальи, 2005).

Активный (трансплантационный) или пассивный (оценка качества среды по данным растений, произрастающих непосредственно на изучаемой территории) мониторинг с помощью лишайников успешно применяется для наблюдения за качеством атмосферного воздуха (Rossbach and Lambrecht, 2006 и др.). Трансплантация лишайников широко используется для аккумуляции тяжелых металлов, сложных органических соединений и радионуклидов (Бязров, 2002). По оценкам разных авторов, практически всегда прослеживается динамика повышения уровней содержания химических элементов в лишайниках, трансплантированных в условия антропогенного влияния (Sarret et al., 1998; Nimis et al., 2000; Frati et al., 2005; Loppi et al., 2006; Williamson et al., 2008; Malaspinaa et al., 2014 и др.). Например, в результате эксперимента М. Третьях и соавторов установлено, что концентрации следовых элементов в эпифитном лишайнике *Pseudevernia furfuracea* значительно возрастают уже через 6 недель экспозиции после трансплантации в районы влияния промышленных источников (Tretiach et al., 2007); по данным Дж. Гарты и авторов выявлены высокие концентрации индикаторных элементов в лишайниках вблизи нефтеперерабатывающего завода, накопившиеся в течение 10 месяцев после пересадки талломов (Garty et al., 2001).

В данной работе рассматривается применение эпифитных лишайников в качестве аккумулятивных биомониторов при выполнении пассивного биомониторинга.

## 2.1 Краткая характеристика лишайников

Лишайники представляют довольно большую (около 26 000 видов, свыше 400 родов) очень своеобразную группу бесхлорофильных низших долголетних растений (Окснер, 1974). Лишайники относятся к растениям, тело которых не разделено на корень, стебель и листья, и являются результатом симбиоза трёх компонентов – гриба (микобионта), водоросли и цианобактерии (Millbank, 1985; Вайнштейн, 1989 и др.).

У гетеромерных лишайников, за исключением более примитивных форм, слоевище всегда покрыто верхним коровым слоем, под которым обычно размещается зона водорослей – в виде довольно тонкой прослойки. Ниже этой зоны следует сердцевинный слой, состоящий обычно из рыхлопереплетенных гиф. И, наконец, снизу слоевище одето нижним коровым слоем. Прикрепляются лишайники к субстрату самыми разными способами. У менее организованных форм слоевище прирастает к субстрату гифами сердцевинного слоя. У более высокоразвитых лишайников существуют особые органы прикрепления: ризины, ризоиды, гомф (Окснер, 1974).

Согласно исследованиям Н. В. Седельниковой (Седельникова, 1985), при анализе жизненных форм лишайников были взяты за основу три основных морфологических типа, которые наиболее часто используются лихенологами в ценологических работах. Первый тип – это *накипные*, наиболее примитивные виды, имеющие плагиотропные слоевища, плотно срастающиеся с субстратом всей нижней поверхностью. Ко второму типу относятся *листоватые* – более сложно устроенные в морфолого-анатомическом отношении виды, также характеризующиеся плагиотропным типом слоевища, прикрепленные к субстрату отдельными частями нижней поверхности или специальными органами — ризоидами, ризинами или гомфом. К третьему типу относятся *кустистые* – высокоразвитые виды, имеющие ортотропный тип слоевища, прикрепляющиеся к субстрату небольшим базальным участком.

Самой крупной эколого-субстратной группой являются эпифитные лишайники, т.е. произрастающие на деревьях. Они обладают высоким индексом специфичности (0,54). В составе эпифитов преобладают накипные лишайники (53%), листоватые и кустистые составляют – 29 и 18 % соответственно (Ковалёва, 2004).

Лишайники-эпифиты селятся на различных видах деревьев. Согласно исследованиям Н.М. Ковалёвой (Ковалёва, 2004), на территории гидроморфных комплексов Томского района по видовому разнообразию лишайников-эпифитов (86 видов) ель занимает первое место (табл.2.2; рис. 2.1).

Таблица.2.2

Число видов лишайников основных жизненных форм на древесных породах в гидроморфных комплексах Томской области (по Н.М. Ковалёвой, 2004)

Древесная порода	Основная жизненная форма			Всего
	накипная	листоватая	кустистая	
Хвойные формации				
Ель	32	17	37	86
Пихта	28	13	29	70
Кедр	21	6	23	50
Рябина	34	8	5	47
Карагана	31	6	5	42
Черемуха	18	13	3	34
Можжевельник	2	2	2	6
Формация сосняков				
Сосна	9	12	27	48
Кедр (подрост)	20	15	17	52
Березовая формация				
Береза	17	13	15	45
Ива	27	14	2	43





**Рис. 2.1** Кустистые лишайники, плотно покрывающие ель. Фото к.б.н. Ю.А. Носкова



**Рис. 2.2** Краснокнижный вид, встреченный на одном из месторождений, *Lobaria Pulmonaria*. Фото к.б.н. Ю.А. Носкова

Лишайники – растения, не имеющие циркуляторной системы. Они получают влагу из осадков или атмосферы, используя осмотическое давление. Это означает также, что они одновременно поглощают все содержащиеся в

окружающей среде вещества, в том числе вредные, не обладая механизмами освобождения от них. Поэтому лишайники являются прекрасными индикаторами состояния окружающей среды.

Лишайники аккумулируют вещества посредством различных механизмов, которые могут включать: ионный обмен, захват частиц, электролитное поглощение, гидролиз, внеклеточное и внутриклеточное поглощение (Nieboer et al., 1978 и др.).

Элементный анализ образцов лишайников позволяет оценивать как общую специфику химического состава лишайников, так и их избирательную способность по отношению к некоторым элементам, связанную с видовой принадлежностью организмов, а также с географическим распространением того или иного вида.

## **2.2. Обзор мирового опыта применения лишайников для оценки поступления загрязняющих веществ в атмосферный воздух**

Опыт применения лишайников в качестве биоиндикаторов насчитывает весьма продолжительный период. Уже в XIX веке финский лишайнолог Уильям Найландер (William Nylander, 1822-1899) при описании флоры лишайников Парижа впервые обратил внимание на чувствительность этих растений к загрязнению воздуха (Nylander, 1866).

Различные аспекты лишайноиндикации загрязнения воздуха отражены в многочисленных публикациях. Начиная с 1974 г. журнал «The Lichenologist» регулярно публиковал библиографию «Literature on air pollution and lichens».

Успешно функционирует Международное общество лишайнологов, которое не только публикует ежегодные обзоры по изучению лишайников, но и раз в 4 года проводит международные масштабные конференции учёных-лишайнологов (<http://www.lichenology.org/>).

Начиная с 50-х годов прошлого столетия, огромное количество работ по изучению лишайников посвящено воздействию на них оксидов серы, азота, озона, тяжелых металлов и других поллютантов, повышенное содержание



которых в воздухе ведёт к изменению физиологии и морфологии видов, вплоть до их исчезновения (Nash and Wirth 1988; Richardson 1992; Garty 2000; Van Dobben et al., 2001 и др.).

В некоторых странах были выполнены масштабные исследования по изучению лишайников как биомониторов тяжелых металлов и других веществ. Например, в 70-е годы XX века были изучены концентрации элементов в лишайниках различных фоновых районов северо-западной Канады (Puckett and Finegan 1980). Опубликованы обзоры по мониторингу с использованием лишайников в Финляндии (Kubin, 1990), в Нидерландах (Sloof and Volterbeek 1993), в Португалии (Freitas et al. 1999), в Словении (Jeran et al. 1996), в Норвегии (изучение влияния оксидов серы и азота) (Bruteig, 1993), в Швейцарии (Herzig et al., 1989), в Италии (Bargagli et al., 1991) и в других странах.

Методологически работы, посвященные лишеноиндикации с использованием лишайников-эпифитов, относятся к двум основным группам:

1. работы, в которых во времени и в пространстве изучается видовое разнообразие лишайников и параметры лишеносинузий (сообществ видов) в условиях химического загрязнения;

2. исследования содержания поллютантов в биомассе лишайников, а также морфологических изменений талломов и физиологических реакций растений определенного вида на токсическое воздействие.

Для качественной оценки загрязнения воздуха с использованием биологических параметров лишайников применяются такие показатели, как биоразнообразие и обилие наиболее чувствительных видов, а также рассчитанные на их основании индексы. Эти биологические параметры лишайников позволяют выявить природные и антропогенные источники загрязнения воздуха.

На основании достаточного количества информации по распространённости лишайников и связи обилия видов с концентрациями в воздухе оксидов серы, предложены лишеноиндикационные шкалы

токсифобности, которые характеризуют чувствительность видов лишайников к уровням содержания  $\text{SO}_2$  (Van Dobben and Braak, 1999, Трасс, 1987, Анищенко, 2012 и др.). Имеется не менее двенадцати лишеноиндикационных шкал чувствительности видов лишайников в зависимости от степени загрязнённости атмосферы для разных регионов и стран (Красногорская и др., 2004). Одно из первых сопоставлений информации о распространении лишайников-эпифитов с установленными уровнями загрязнения атмосферы проведено в Великобритании (Hawksworth and Rose, 1970). В результате этих исследований было выявлено пять групп (в настоящее время шкала расширена до 10 групп (классов)) видов лишайников-индикаторов, распространение которых коррелирует с определёнными концентрациями  $\text{SO}_2$ . Что касается территории России, наиболее применимой для европейской её части является лишеноиндикационная шкала Х.Х. Трасса, разработанная автором на примере сообществ лишайников Эстонии (Трасс, 1984). Для территории Сибири, и в частности Томского региона, подобных шкал, позволяющих судить об уровне содержания оксидов серы в воздухе, не разработано. Величины концентраций  $\text{SO}_2$ , способные вызывать образование “лишайниковых пустынь”, по информации авторов из разных стран, существенно изменяются (Красногорская и др., 2004). Таким образом, разработанные шкалы имеют большее значение для отдельных регионов и не отличаются универсальностью.

Обзор опубликованной литературы относительно основных подходов к исследованию состояния атмосферного воздуха по данным изучения лишайников показывает, что наряду с лишеноиндикационными традиционными исследованиями (Трасс и др., 1988; 1996; Шапиро, 1996; Михайлова, 1996, Малышева 1998; Пчелкин, 2001, Бязров, 2002 и др.) при мониторинге экосистем используются результаты физико-химического анализа лишайников (Lorpi et al., 1999; Нифонтова, 2003; Purvis, 2007; Баргальи, 2005; Godinho et al., 2009, Московченко и Валеева, 2012 и др.).

Изучение качественного и количественного содержания следовых элементов в лишайниках, отражающего состав выбросов от различных

антропогенных источников, а также естественные эмиссии, осуществляется в течение длительного времени. Некоторая информация о специфичных элементах-загрязнителях природной среды и их уровнях накопления в лишайниках, обобщена (Nash, 1996) и представлена в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Некоторые данные по содержаниям элементов в лишайниках, накапливающихся вблизи промышленных и других источников загрязнения и фоновых районов (по Nash, 1996)

Элемент	Промышленный/городской (мкг/г сух. вес)	Источник загрязнения, автор публикации	Фон (мкг/г сух. вес), автор публикации
<b>Металлы класса А</b>			
Ce	2,2–7,2	Электростанция (Olmez et al., 1985)	0,18–0,89 (Gough et al., 1988a)
Na	1000–6000	Морские аэрозоли (Nieboer et al., 1978)	50–1000 (Nieboer et al., 1978)
U	3,0–151	Рудник (Boileau et al., 1982)	0,5–1,0 (Beckett et al., 1982)
<b>Промежуточные металлы</b>			
As	128–11400	Плавление золота (Hocking et al., 1978?)	0,06–2,21 (Puckett, 1978?)
Ni	8–312	Плавка никеля (Tomassini et al., 1976)	1,7–5,5 Puckett, 1978?)
V	150–578	Древесная пульпа для бумаги (Laaksovirta, Olkkonen, 1979)	0,17–9,7 (Puckett, 1978?)
Zn	1000–25000	Плавка цинка (Nash, 1975)	10–30 (Nash, 1975)
<b>Металлы класса Б</b>			
Cu	15–250 1000–4900	Плавка никеля (Tomassini et al., 1976) Медные породы (Alstrup, Hansen, 1977)	0,7–5,0 (Puckett, Burton, 1981)
Hg	0,40–0,87	Хлорно-щелочной завод (Lodenius, Laaksovirta, 1979)	0,009–0,101 (Pakarinen, Hasanen, 1983?)
Pb	111–270	Хельсинки (Laaksovirta et al., 1976)	0,4–9,2 (Puckett, 1978?)
<b>Неметаллы</b>			
F	260–940	Завод по переработке мусора (Takala et al., 1978)	2,9–7,8 (Takala et al., 1978)
S	470–4800	Градиент выпадений серы (Takala et al., 1985)	101–961 (Puckett, 1978?) 170–320 (Tomassini et al., 1976)

Примечание: ссылки на работы цитируются по Nash T. N., 1996.

Исследования по биомониторингу с использованием лишайников, проведенные в Италии, показали, что Pb остается по-прежнему распространенным поллютантом в окружающей среде, несмотря на то, что бензин уже два десятка лет производится без свинца. Высокие уровни этого металла продолжают поступать в окружающую среду в результате работы

автотранспорта (Monaci et al., 1997). Для оценки уровня тяжёлых металлов в воздухе г. Санкт-Петербурга использовались лишайники *Hypogymnia physodes* и *Parmelia sulcata*. Показано, что содержание Pb, Zn, Ni и Co в слоевищах лишайников в окрестностях города в 2-3 раза и более превышает их содержание в тех же видах на побережье Финского залива (Малышева, 1998). В результате определения концентраций редкоземельных элементов в лишайниках, проведённых Д. Обером с авторами (Aubert et al., 2006), отмечается увеличение Gd. В данном случае анализировались виды двух родов эпифитных лишайников: *Usnea* и *Evernia*. Д. Обер и Г. Ле Ру сделаны выводы о том, что лишайники рода *Evernia* в пять раз больше накапливают редкоземельные металлы, чем лишайники рода *Usnea*. Важное значение при проведении биомониторинга имеют методики отбора и подготовки образцов лишайников. Показано, что различные методы промывания лишайников могут вызвать изменения в содержании металлов по сравнению с непромытыми (Lorpi, 1999).

При отборе проб большое значение играют учет возраста таллома, погодных условий и условий местообитания. Информация Р. Баргальи (Bargagli, 1987) и других исследователей (Puckett and Finegan, 1980) свидетельствует о повышенных концентрациях в лишайниках фоновых областей таких атмофильных элементов, как медь, молибден, свинец, цинк и литофильных элементов – Ti, Al, Fe. В результате исследований фоновых и промышленных районов Италии (Тоскана) по лишайниковому покрову, С. Лоппи (Lorpi, 1999) пришёл к выводу, что подстилающий почвенный покров существенно влияет на геохимические характеристики лишайников. Материалы А. Сантиторо с авторами (Santitiro et al., 2004) демонстрируют результаты сопоставления данных по лишайникам и коре. Пробы отбирались в урбанизированной зоне близ Неаполя. В результате выявлено, что лишайники значительно больше концентрируют хром, железо, никель, цинк, чем кора.

По данным, полученным для фоновых районов Нижегородской области, предложена модель ряда накопления металлов для *Hypogymnia physodes* (Fe>Mn>Zn>Ti>Ba>Pb>Cu>Cr>V>Ni>Sn>Cd) (Кузнецова, 2004). Выявлены

статистически достоверные различия между контрольной и опытной пробными площадками по содержанию в лишайниках Ba, Ti, Cu, V, Cr, Mn, Pb, Cd, U и Th.

Лишайники отличаются хорошей биоаккумуляторной способностью к накоплению радионуклидов. В частности, это используется для изучения выпадений радионуклидов после аварии в Чернобыле (Seaward et al, 1988; Conti and Cecchetti, 2001, Бязров, 2002; Нифонтова, 2003 и др.), в результате Кыштымской аварии 1957 г. (Нифонтова, 2003, 2007). Например, при оценке уровней содержания радионуклидов в близких к Чернобылю районах, полученные содержания радионуклидов в лишайниках *Parmelia sulcata* хорошо коррелировали со схемой распределения радионуклидов (Chant et al, 1996).

К настоящему времени в России накоплен достаточный опыт использования лишайников в качестве биоиндикаторов для изучения динамики загрязнения воздушного бассейна территории (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989; Инсарова И.Д., Инсаров Г.Э., 1989, Трасс Х.Х., 1985, Шапиро, 1996, Михайлова, 1996; Бязров, 2002; Кузнецова, 2004, Сафранкова, 2014; Мейсурова, 2014 и др.).

### **2.3 Использование лишенофлоры в качестве объекта биомониторинга на территории Урало-Сибирского региона и Томской области**

Имеется ряд работ, связанный с исследованием экологии лишенофлоры Западной Сибири и Урала. Изучению индикационной и биомониторной способности лишайников посвящены многие работы И.Н. Михайловой (Михайлова, 1995, 1996 и др.), в частности ею выполняются исследования лишайников в условиях загрязнения промышленных районов Урала. Исследования в области радиобиологии и физиологии лишайников Урала проведены М.Г. Нифонтовой (Нифонтова, 2003, 2007).

В.Д. Страховенко с авторами изучены различные регионы Сибири, в т.ч. ХМАО-Югры и ЯНАО (Страховенко и др., 2005). Достаточно много внимания элементному составу лишайников нефтедобывающих районов ХМАО-Югры уделяет Д.В. Московченко (Московченко, 1995, 2010, 2011). Г.И. Грива в своей

докторской работе также оценил состояние природной среды, в том числе и по химическому составу лишайников (Грива, 2006).

Изучение биоразнообразия лишайнофлоры Томской области имеет долгую историю. Первые упоминания о видах относятся к девятнадцатому столетию. Найландером в монографии «Лишайники Скандинавского полуострова» приводятся несколько видов лишайников Сибири, в том числе Томской губернии (Ковалёва, 2003). В настоящее время лишайнофлора области изучена достаточно хорошо, биоморфологическими исследованиями лишайников Томской области занимаются В.В. Конева, Н.М. Ковалёва и др. Так, согласно исследованию Н.М. Ковалевой, флора заболоченных районов южнотаежной подзоны области насчитывает 276 видов (Ковалёва, 2003).

Что касается изучения накопительной способности лишайников Томской области, имеются некоторые опубликованные данные по элементному составу лишайников Томского района. Н.М. Ковалёва (там же) приводит информацию по содержанию 25 химических элементов в эпигейных лишайниках (Ковалёва, 2003). В эпифитных лишайниках Томского района определены содержания 28 химических элементов, (Шатилова, 2007). Также имеются опубликованные нами работы по содержанию химических элементов в лишайниках Томской области (Большунова и др., 2014; Межибор и Большунова, 2014).

Относительно данных по биогеохимии лишайников исследуемых автором нефтедобывающих районов Томской области, метод не нашёл широкого применения.

### **ГЛАВА 3. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНО-КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ И ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ ТЕРРИТОРИИ РАСПОЛОЖЕНИЯ НГДК ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ.**

#### **3.1 Краткая характеристика климата северной и северо-западной части Томской области**

Томская область традиционно сохраняет за собой статус ресурсодобывающей, в первую очередь, из-за запасов углеводородного сырья (Адам, 2001). Область входит в состав Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции и относится к ведущим регионам России по добыче нефти и газа. Разведанные месторождения преимущественно расположены на площади Александровского, Каргасокского и Парабельских административных районов, находящихся в северо-западной части области в пределах Среднеобской, Каймысовской, Васюганской и Пайдугинской НГО.

В географическом отношении район НГДК Томской области расположен на левобережье р. Оби в юго-восточной части Западно-Сибирской низменности. Рельеф района – преимущественно слаборасчленённая, заболоченная равнина, покрытая смешанным лесом. Климат района – от континентального до резко-континентального со среднежарким летом и продолжительной умеренно холодной зимой. Среднегодовые температуры отрицательные от -1,2 до -2,6 на севере области (Александровский район). Климатические характеристики северной части области отличаются большей суровостью и продолжительностью зимнего сезона. Безморозный период составляет 90-105 дней. Осадки - 435 мм. (Адам, 2001; Евсеева, 2001).

Для рассматриваемых в работе районов характерна большая изменчивость погоды, поскольку территория расположена в районе 60<sup>0</sup> с.ш. (между 57 и 61 параллелями), т.е. в полосе наибольшей циклонической активности на арктическом и полярном фронте. Район характеризуется избыточным режимом увлажнения (Земцов А.А., 1988). Для всей Западно-

Сибирской равнины характерны ветры: зимой – с охлажденного материка на океан, летом – с океана на сушу. Соответственно, в рассматриваемом районе в зимнее время преобладающим направлением ветра является юго-западное (26%), в летнее – северо-западное (19%). В целом за год преобладают ветры южного направления. Климатические условия рассматриваемой территории приведены по данным метеостанций (Александровское, средний Васюган, Пудино) (Научно-прикладной справочник по климату..., 1993).

В среднем за год выпадает 500 мм осадков. В годовом ходе осадков максимум приходится на лето, а минимум – на зиму, что связано с особенностями атмосферной циркуляции. В теплый период года выпадает 390 мм, а в холодный период года (с ноября по март) сумма осадков составляет 110 мм. Твердые осадки (снег, снежные зерна, снежная крупа) составляют 27,2% от общего количества осадков.

Режим снежного покрова определяется его высотой, датами образования и схода, числом дней за год со снежным покровом, плотностью снежного покрова и запасом воды в снеге. Сроки появления первого снега и образования устойчивого снежного покрова из года в год испытывают колебания, и определяются особенностями атмосферной циркуляции предзимнего периода.

В ноябре и декабре отмечается интенсивная циклоническая активность, что способствует росту снежного покрова. К третьей декаде декабря мощность снежного покрова уже составляет 60-65% наибольшей высоты за зиму. Именно в эту фазу создаются основные запасы снега. Высота снежного покрова тем больше, чем больше осадков выпадает при отрицательных температурах и чем меньше в зимний период оттепелей.

Средняя дата появления снежного покрова – 14 октября, средняя дата схода снежного покрова – 28 апреля. Наибольшей высоты снежный покров достигает ко второй декаде марта, затем начинается его сход. На залесенных участках на севере области высота его достигает 150 см. (Земцов, 1988).



### 3.2. Типы почв и ландшафтов района исследований

Территория исследования располагается в среднетаежной и южной подзонах природной зоны тайги Западной Сибири вблизи ее северной границы, что определяет зональные черты растительности (Земцов, 1988). Вместе с тем, большая часть территории находится в пойме реки Оби, что определяет влияние на характер растительного покрова гидрологического режима и микроклимата, формируемого крупнейшей водной артерией Сибири. Основным фактором в формировании пойменной растительности на территории является отепляющее влияние реки на прилегающие участки, что определяет появление растений и фитоценозов, характерных для более южных районов. На рассматриваемую территорию заходит отрогами Большое Васюганское болото.

Почвенный покров представлен дерново-подзолистыми в сочетании с дерново-подзолистыми глеевыми, торфянисто-подзолисто-глеевыми, болотными верховыми и низинными, лугово-болотными типами почв. Почвообразующие породы территории представлены средними и тяжелыми суглинками, супесями, песками.

Наиболее распространенными типами являются почвы автоморфного и полугидроморфного рядов, имеющие небольшую мощность гумусового горизонта и характеризующиеся кислой реакцией среды, а также высокой степенью ненасыщенности основаниями.

По степени антропогенной изменённости ландшафтных систем (экосистем) на рассматриваемой территории выделены две группы (Хахалкин., 1991):

- 1) природно-антропогенные;
- 2) антропогенные.

Под природно-антропогенными понимаются модифицированные экосистемы, в которых один или несколько компонентов изменены человеком. Группа природно-антропогенных экосистем исследуемой территории включает площади вторичных лесов на месте незначительных по площади вырубок различного возраста под геофизические профили и территории

законсервированных и ликвидированных разведочных скважин, гарей, просеки под линии электропередач и коридоры подземных коммуникаций. Последствия воздействия антропогенных факторов в виде вырубок на территории месторождений практически не вызывают дестабилизирующего состояния ландшафтов. Возобновление вырубок проходит по типу мелколиственных лесных формаций, сходных с естественными возрастными сменами растительности (сукцессии). На гарях в результате не полностью выгоревшего соснового древостоя, образовались сосновые, сосново-березовые, травяно-кипрейные редколесья. Выгоревшие участки с полностью уничтоженным огнем допожарным сообществом возобновились травяным мелколиственным молодняком. При пожаре древостой выгорел, большая часть деревьев упала, а часть осталась стоять в виде сухостоя, поэтому гари сильно захламлены мертвой древесиной.

Под антропогенными понимаются ландшафтные системы, морфологическая структура которых трансформирована человеком в значительной степени и обладает новыми характеристиками. В их существовании ведущую роль играет антропогенный режим. К этим ландшафтным системам отнесены технологические площадки промысла: кустовые площадки, шламонакопители, полигоны ТБО, технологические площадки, карьеры грунта и линейные объекты промысла (автодороги, трубопроводы, линии электропередач).

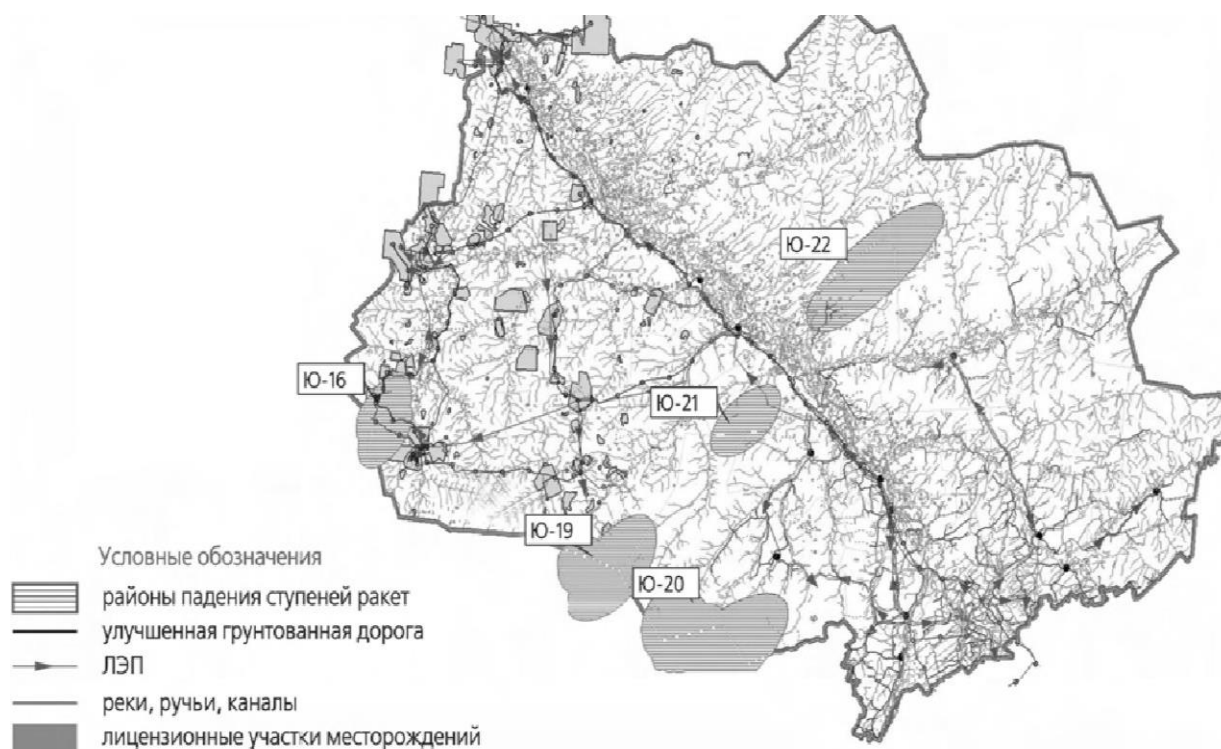
Естественный ландшафт нарушен в наибольшей степени непосредственно вблизи технологических площадок, под которые изъяты значительные площади лесных, болотных и луговых угодий, где в результате механических воздействий полностью уничтожена коренная растительность и нарушен почвенный покров.

### **3.3 Техногенная нагрузка**

Преобладающее количество предприятий Томской области расположено в двух индустриальных центрах – городах Томске и Северске, где проживает

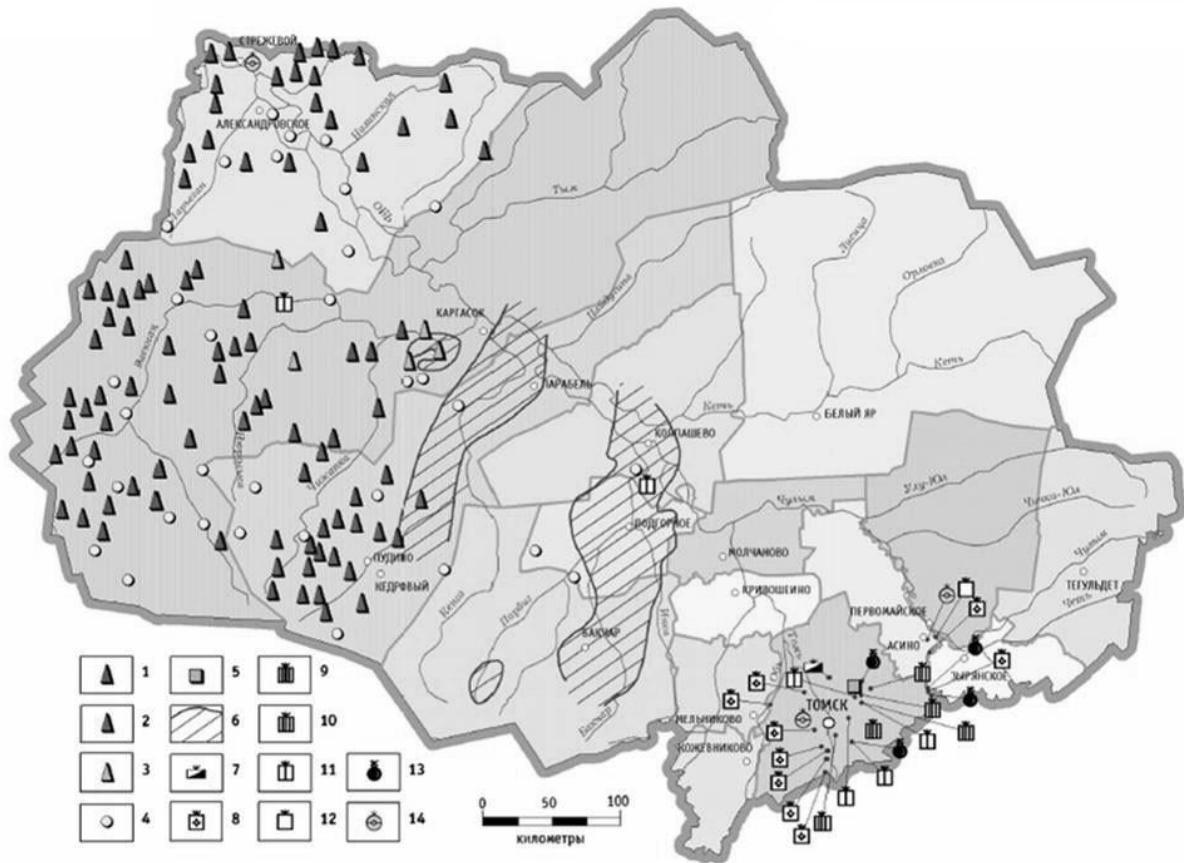
более 50% населения всей области. В Томск-Северской промышленной агломерации функционирует нефтехимическое производство, предприятие ядерно-топливного цикла, ГРЭС и другие предприятия.

Несколько участков территории Томской области являются районами падения отделяющихся частей от ракет-носителей при пусках с космодрома «Байконур», данное обстоятельство способствует загрязнению этих районов продуктами ракетного топлива. Всего на территории области выделяется 13 участков падения отделяющихся частей ракет-носителей (рис. 3.1). Общая площадь участков, отведенных для падения — свыше 2,14 млн. га.



**Рис. 3.1** Районы падения отделяющихся частей ракет-носителей в Томской области («Экологический мониторинг ...», 2012).

Северная и северо-западная территория Томской области подвергается интенсивному воздействию нефтедобывающей промышленности. Основные предприятия нефтегазодобывающей отрасли размещены в Каргасокском, Парабельском, Александровском районах (рис. 3.2).



Горючие ископаемые: 1 – нефть; 2 – нефть и газоконденсат; 3 – конденсат и газоконденсат; 4 – проявления углеводородов.

Металлические ископаемые: 5 – Туганское ильменит-цирконовое месторождение; 6 — Западно-Сибирский железорудный бассейн; Бакчарское железорудное месторождение. Неметаллические ископаемые: 7 – уголь бурый; 8 – песчано-гравийная смесь; 9 – глинистые сланцы керамзитовые; 10 – глины керамзитовые; 11 – глины кирпичные; 12 – песок строительный; 13 – глины тугоплавкие, каолин. Подземные воды (крупнейшие): 14 – питьевые, пресные.

**Рис. 3.2** Месторождения полезных ископаемых Томской области (по данным департамента природных ресурсов Томской области).

Нефтедобывающее производство оказывает влияние на природную среду на всех этапах. На этапе поиска и разведки, а также обустройства и эксплуатации месторождений выполняются подготовительные работы: прокладка дорог, обваловка площадок, устройство карьеров, строительство островных и вспомогательных объектов, прокладка трубопроводов. На этапе ликвидации и консервации нефтегазовых объектов выполняется демонтаж технологического оборудования, ликвидация объектов, ликвидация отходов, рекультивация. Наибольшую экологическую опасность представляют

аварийные ситуации: фонтанирование скважин, утечки загрязняющих веществ из оборудования, резервуаров, разливы при отказах трубопроводов.

В процессе эксплуатации нефтегазодобывающих объектов основными источниками поступления загрязнителей в природную среду являются сбросы сточных вод и выбросы загрязняющих веществ в атмосферу (Ермилов и др., 2002).

Эмиссии загрязняющих веществ в атмосферный воздух являются постоянным фактором воздействия на экосистемы в течение всего срока эксплуатации технологических объектов (Ермилов и др., 2002).

Источниками поступления загрязняющих веществ в атмосферу на нефтяных месторождениях служат организованные источники (факелы, свечи рассеивания, трубы печей, дымовые трубы подогревательных печей, воздухопроводы насосных блоков, дыхательные клапаны дренажных емкостей), неорганизованные источники (технологические резервуары, насосные блоки, замерные установки на кустовых площадках, трубопроводы, полигоны твердых бытовых отходов, шламонакопители), а также автотранспорт и тяжёлая дизельная техника. Качественный состав выбросов и их количество различаются на месторождениях в зависимости от состава добываемой нефти, попутного нефтяного газа, специфики технологии добычи.

От объектов нефтяных месторождений в атмосферу поступают как газообразные, так и твердые загрязняющие вещества (Хаустов и Редина, 2006). Основными загрязняющими веществами являются:

- компоненты нефти и попутного газа – углеводороды (углеводороды предельные  $C_1-C_5$ , углеводороды предельные  $C_6-C_{10}$ , бензол, толуол, ксилол), выделяющиеся в воздушный бассейн при утечках через неплотности соединений при добыче, подготовке и транспорте нефти;
- оксиды углерода, оксиды азота, сажа, бенз(а)пирен, углеводороды, образующиеся при сжигании нефтяных газов;
- соединения марганца, кремния, фтористый водород, абразивная и металлическая пыль, выделяющиеся при ремонте оборудования;

- азота диоксид, углерода оксид, сажа, углеводороды предельные по бензину и  $C_{12}$ - $C_{19}$ , серы диоксид и соединения свинца, выделяющиеся от стоянок автотранспорта (Гендрин и др., 2006).

Наиболее существенный вклад в загрязнение приземной атмосферы месторождений оказывают выбросы от факельного хозяйства (Васильев, 1998). Например, согласно расчётным данным проекта предельно допустимых выбросов для одного из месторождений Томской области, выбросы от резервуара РВС-3000 составляют 1042 т/год, от факела на газокompрессорной станции – 20150 т/год. Тем не менее, при сравнении рассчитанных и сопоставленных с ПДК воздуха веществ, на границах санитарно-защитной зоны превышений не наблюдается.

По величине техногенной нагрузки территорию каждого месторождения можно подразделить на участки трех категорий:

*Участки с максимальной степенью техногенной нагрузки*, на которых сосредоточены основные источники загрязнения, такие как объекты по подготовке нефти, с факелами сжигания попутного нефтяного газа (ПНГ) на них. *Участки со средней степенью техногенной нагрузки* расположены вблизи оснований кустовых площадок, одиночных разведочных скважин. Участки, на которых непосредственно размещены указанные объекты, подверглись сильному антропогенному воздействию (вырубка леса, отсыпка площадок, бурение скважин, накопление буровых отходов и т.д.), в то время как, примыкающие к ним земли не подвержены какому-либо заметному воздействию. К этой категории относятся коридоры коммуникаций – нефтесборные сети, водоводы, напорные нефтепроводы, автодороги и линии электропередач.

Далее по тексту работы подобные участки с высокой и средней степенью техногенной нагрузки, где произведено опробование природных сред, будут упоминаться как «контрольные».

*Фоновые участки* расположены на территориях, практически не затронутых строительством, вблизи разведочных скважин, коридоров

коммуникаций, краевых частей кустовых площадок, достаточно удаленных (на первые километры – десятки километров) от установок подготовки сброса воды и вахтового поселка.

## ГЛАВА 4. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

### 4.1 Выполнение пробоотбора

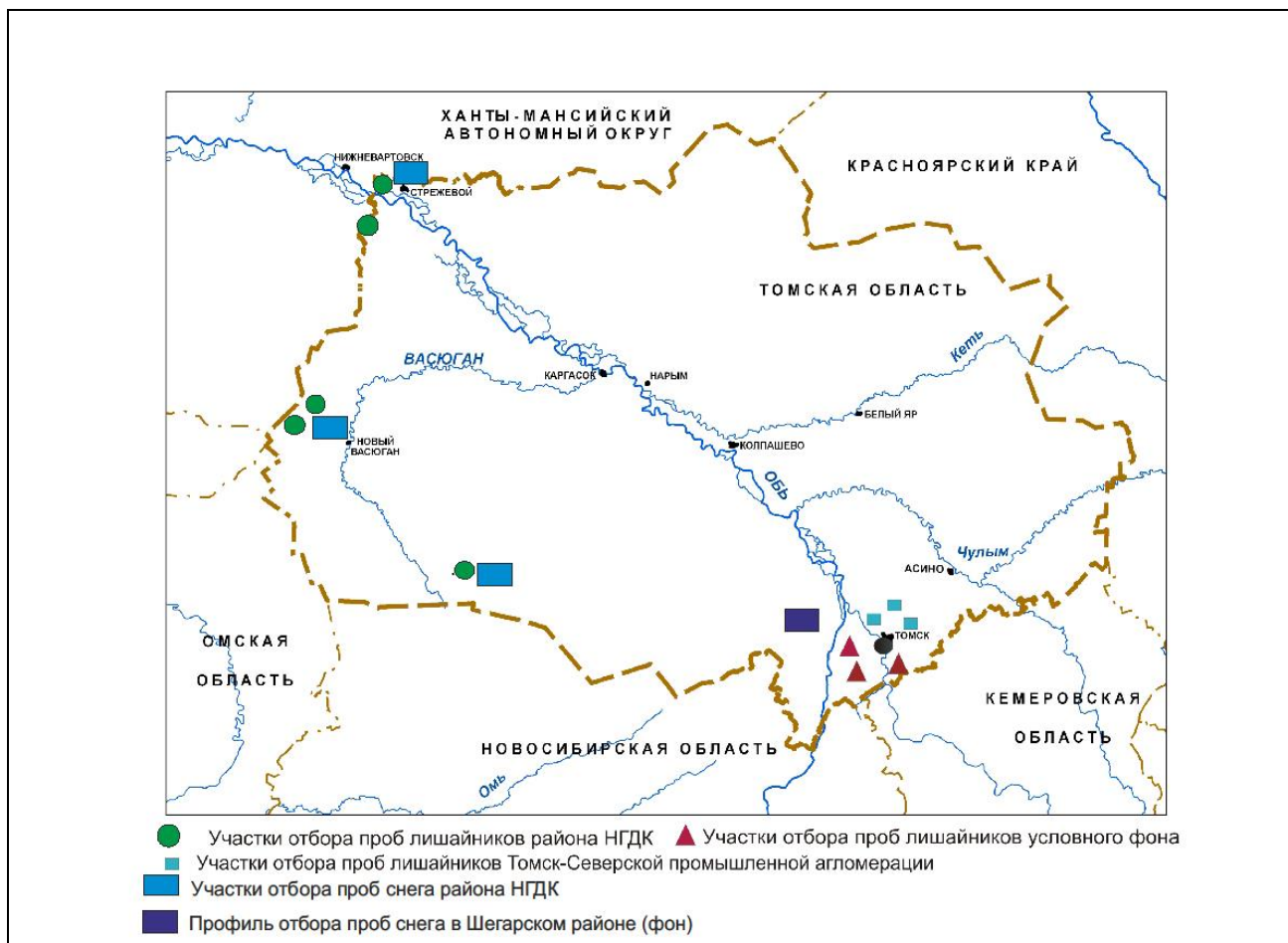
#### 4.1.1 Выбор участков отбора проб снега

Исследование снегового покрова, который является природным архивом атмосферных выпадений, имеет большое значение при изучении поступления загрязняющих веществ в экосистемы (Василенко и др., 1985; Трубицина, 2008; Котова и др., 2012 и др.).

Основой для эколого-гидрохимического анализа нефтедобывающих районов Томской области послужили данные производственного экологического мониторинга месторождений, выполненного ОАО «ТомскНИПИнефть». Всего обработаны данные по 22 месторождениям. Только в 2014 году всего была проанализирована 61 проба. Таким образом, в работе используются результаты анализа проб, осуществленные лабораторией мониторинга природной среды ОАО «ТомскНИПИнефть» на химические показатели и неорганические вещества.

В целях более доскональной оценки влияния НГДК на атмосферный воздух посредством исследования элементного состава снеготалой воды в период максимального накопления влагозапаса в снеге, т. е. в конце марта, в 2010, 2011, 2013 гг. были отобраны пробы снега в трёх нефтедобывающих районах Томской области: Александровском, Парабельском и Каргасокском (рис. 4.1). Устойчивый снеговой покров в этих районах лежит с ноября по апрель. Средняя высота снежного покрова на открытых участках составляет 53 см. Ветры преобладают юго-западные и южные.





**Рис. 4.1** Схема расположения точек отбора проб снегового покрова и лишайников

Пробы снега для установления максимального и минимального загрязнения снежного покрова отбирались с учетом розы ветров. Отбор осуществлялся в точках на потенциально загрязненных территориях с подветренной стороны от факельных установок (контрольные или импактные пункты), на расстоянии 10-40 эффективных высот факелов, согласно положениям РД 52.44.2-94. При дальнейшем удалении от промплощадки вредные примеси в атмосфере полностью рассеиваются (Гендрин и др., 2006), и снежный покров не будет испытывать влияния от объектов промыслов. Количество пунктов наблюдений с подветренной стороны зависит от суммарной мощности источников выбросов в атмосферу и фонового состояния атмосферы. Для месторождений, вблизи которых нет других производств, и фоновая концентрация всех загрязняющих веществ принимается равной нулю, обычно достаточно одного-двух пунктов наблюдения с подветренной стороны.

Также пробы отбирались на участках месторождений, в меньшей степени подверженных влиянию источников загрязнения (условно фоновые пункты). Пункты отбора проб снега для определения минимального загрязнения располагаются в зоне наименьшей повторяемости направления ветра – на западе (восточное направление ветра – 5%) и северо-западе (юго-восточное направление ветра – 5%) от промплощадок месторождений. С наветренной стороны устанавливался один пункт наблюдений (рис. 4.2).

Местоположение пунктов наблюдений с подветренной и наветренной стороны не является абсолютным и зависит от направления ветра, т.е. может сдвигаться вдоль коридоров коммуникаций, для того чтобы точно попасть на ось выбросов от факельных установок как наиболее мощных источников выбросов загрязняющих веществ.

В основу заложен принцип сравнения качества атмосферного воздуха между потенциально загрязненной территорией с подветренной стороны от факельных установок (контрольные пункты) и территорией, не подверженной влиянию источников выбросов на месторождениях (фоновые пункты). Применение этого принципа позволило сократить количество пунктов отбора проб воздуха и снега без потери информативности.

В каждый год отбиралось по 9 проб, таким образом, общее количество проанализированных проб за три года – 27.

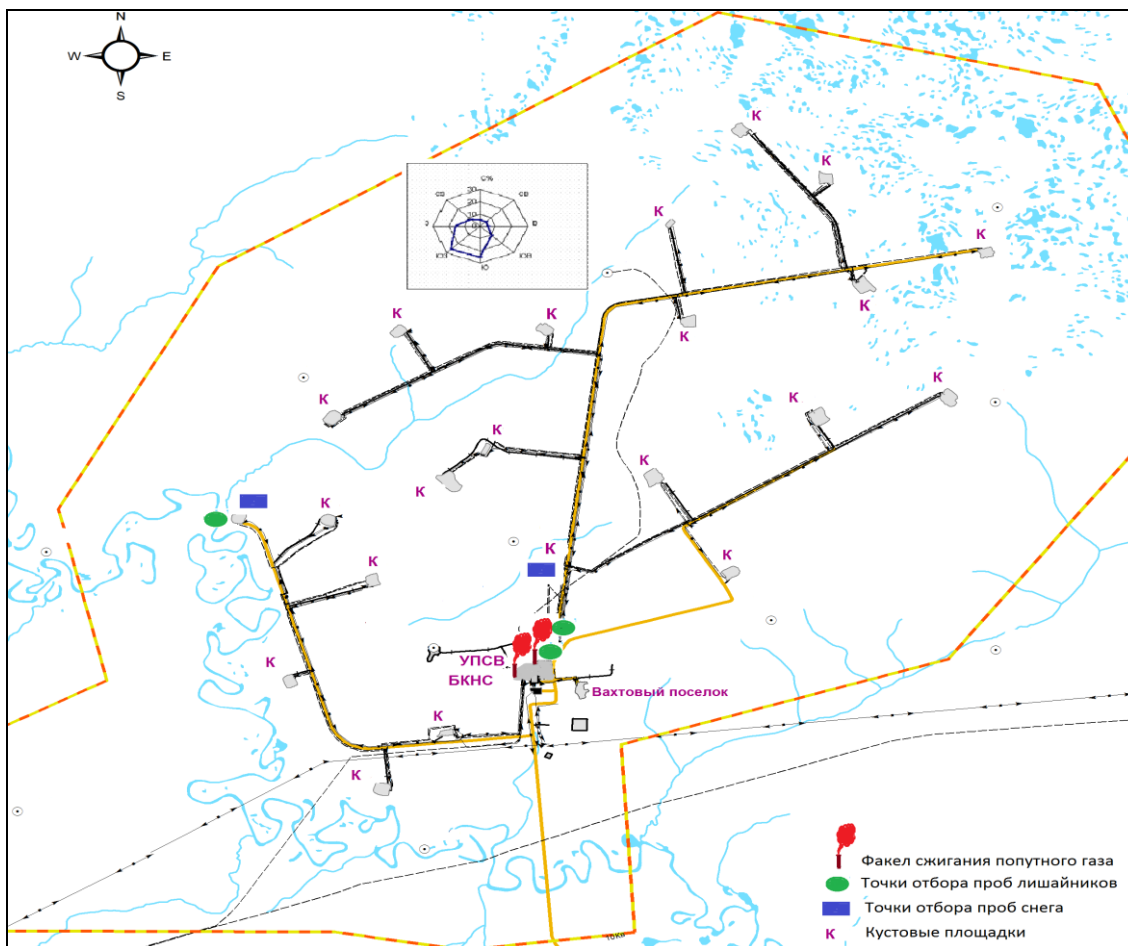


Рис. 4.2 а Карта-схема расположения пунктов отбора проб снега и лишайников на отдельном месторождении

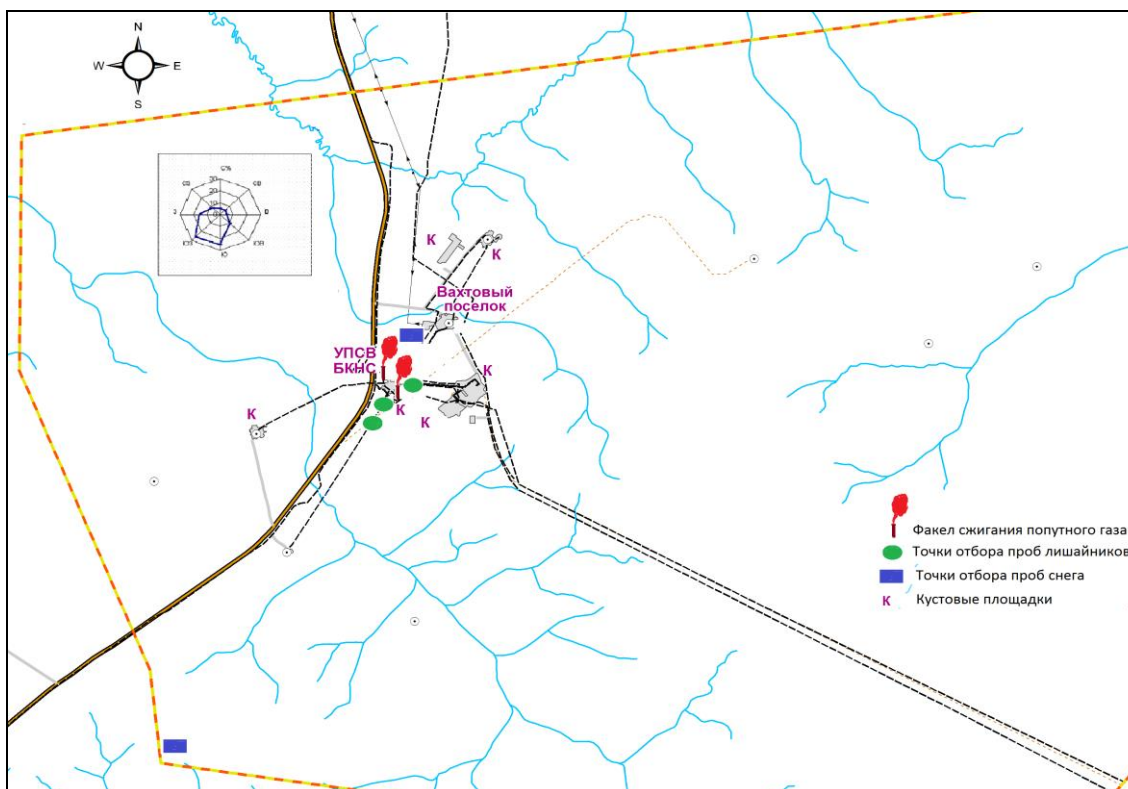


Рис. 4.2 б Карта-схема расположения пунктов отбора проб снега и лишайников на отдельном месторождении

#### 4.1.2 Участки отбора проб лишайников районов НГДК Томской области

Отбор проб лишайников-эпифитов, аналогично пробам снега, осуществлялся в основных нефтедобывающих районах Томской области: Каргасокском, Александровском и Парабельском (рис. 4.1). Суммарно было охвачено 10 месторождений, среди которых присутствовали как газонефтяные, так и нефтегазоконденсатные, с различным сроком эксплуатации и разной степенью техногенной нагрузки.

Лихенологический мониторинг выполнялся на протяжении четырёх лет с 2010 по 2013 гг. Сбор лишайников осуществлялся в одно время: конец августа – начало сентября. За это время получено 40 проб лишайников.

В процессе пробоотбора нами были встречены 10 видов лишайников: *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl., *Evernia mesomorpha* (Flot.) Nyl., *Usnea hirta*, *Usnea subfloridana* Stirt., *Bryoria nadvornikiana* (Gyeln.), *Brodo ex D. Hawksw*, *Bryoria fukcellata*, *Parmelia sulcata* Tayl., *Hypogymnia Vittala*, *Melanohalea olivacea* (L.) O. Blanco et al., *Lobaria pulmonaria*. Что касается информации об обнаруженном нами на территории одного месторождения Каргасокского района редкого вида лишайника *Lobaria pulmonaria*, из научной литературы известно, что этот вид лишайника практически исчез из Европы, при этом одним из лимитирующим факторов его распространения является загрязнение воздуха (Красная книга РСФСР, 1988г.) (Кузнецова, 2004). На территории Западной Сибири и Урала *L. pulmonaria* произрастает в районах с минимальной степенью или отсутствием антропогенного воздействия (Микрюков, 2011). Сам факт сохранения редкого вида, очень чувствительного к загрязнению воздуха, по-видимому, может говорить о невысоком уровне загрязнения атмосферного воздуха, однако встречен он в виде единичных экземпляров.

Можно справедливо полагать, что на территории влияния НГДК произрастает большее число видов, однако отбирались наиболее распространённые, часто встречаемые и узнаваемые. Видовой состав первоначально был определён к.б.н. В.В. Коневой. Впоследствии

использовались определители видов лишайников (Окснер, 1974; [www.indexfugorum.org](http://www.indexfugorum.org)).

Отбор проб лишайников выполнялся по случайной сетке, поскольку источники эмиссий на месторождениях распределены неравномерно, расположение точек опробования определено относительно источников воздействия на природную среду (разрабатываемых месторождений) и территориальной доступностью. Отбор проб осуществлен как вблизи источников эмиссии, так и на весьма удаленном расстоянии от них. Здесь соблюдены принципы пробоотбора, описанные в п. 4.1.1 (отбор проб снега), т. е. аналогично выделены контрольные (наиболее подверженные участки) и фоновые.

#### **4.1.3 Участки отбора проб лишайников района Томск-Северской промышленной агломерации**

Для выявления типоморфных элементов в районах с разнопрофильным видом техногенного воздействия были использованы данные по ранее проведенным исследованиям (Шатилова, 2007) на территории Томского района Томской области (Томск-Северская промышленная агломерация). Пробоотбор лишайников вида *Evernia Mesomorpha* был выполнен в окрестностях 9 населённых пунктов Томского района, находящихся в северо-западном секторе района, наиболее подверженных влиянию предприятий гг. Томска и Северска, в соответствии с главенствующей розой ветров: пп. Бобровка, Георгиевка, Самусь, Чернильщиково, Реактор, Октябрьский, Итатка, Новониколаевка, Большой кордон. Всего было получено 9 проб.

#### **4.1.4 Выбор фоновых участков произрастания лишайников**

Степень пространственно-временных изменений концентраций элементов, поступающих из антропогенных или естественных источников, может быть выявлена путём сравнения с эталонными районами или с фоновыми

значениями концентраций элементов в образцах того же вида растений (Баргалы, 2005). В этой связи для сравнения данных, полученных в ходе лишеномониторинга антропогенно-загрязнённых территорий, необходимо располагать фоновыми концентрациями определяемых химических элементов в лишайниках. Для выбора фона обычно руководствуются фактором удаленности оцениваемого участка от источников выбросов. Однако следует понимать, что в настоящее время таких районов практически остаётся всё меньше, и, даже в случае отсутствия антропогенного воздействия, имеют место трансграничные переносы загрязняющих веществ, которые для определённых регионов оказывают более сильное влияние, нежели локальные источники (Московченко, Валеева, 2011). Кроме того, существуют и природные факторы, определяющие повышенный региональный фон для некоторых химических элементов. Типы растительных поясов и типы почвенного покрова также оказывают влияние на содержание химических элементов в растениях (Баргалы, 2005; Brown, 1991, Lorri et al., 1999 и др.), и определиться с выбором – достаточно непростая задача.

Отбор проб эпифитных лишайников осуществлялся в четырёх районах Западной и Средней Сибири и одном районе Центральной Европы (рис. 4.3):

- Томская область, Томский район (юг, юго-восток района, наименее подверженный влиянию Томск-Северской промышленной зоны (Большунова и др., 2014)), территория располагается в пределах подтайги (подзона мелколиственных лесов). Пробы отбирались в 2006 г. (Шатилова, 2007) и 2013г. с лиственных и хвойных деревьев. Всего получено 13 проб.
- Кемеровская область, территория южнотаежных темнохвойных лесов. Образцы лишайников были отобраны в июне 2013 г. с сосен в пихтово-осиновом лесу. Получено 3 пробы.
- Иркутская область, Черемховский район, окрестности с. Голуметь, присаянская провинция таежной зоны Средней Сибири. Лишайники отбирали в сентябре 2012 г. с берёз. Получена 1 проба.
- Республика Бурятия, Забайкальский национальный парк (район

Баргузино-Чивыркуйского перешейка (БЧП), вблизи оз. Байкал, межгорно-котловинные таежные ландшафты. Образцы лишайников отбирались в августе 2013 г. с коры и ветвей сосен. Всего 4 пробы.

- Австрия, Зиммеринг, восточные Альпы, данная территория расположена в пределах высотного пояса смешанных лесов. Образцы отбирались весной 2012 г. в смешанном лесу с сосны обыкновенной; 1 проба.



**Рис. 4.3** Карта-схема пунктов отбора проб лишайников-эпифитов: 1-Томская область, 2 – Кемеровская область, 3 – Иркутская область, 4 – Республика Бурятия, 5 – Австрия.

#### 4.1.5 Методика пробоотбора снега и подготовка к анализу

Отбор снеговых проб проводился на основании РД 52.04.186-89 стандартным снегомером-плотномером ВС-43. Также в процессе пробоотбора использовали снегомерную рейку и полиэтиленовые пакеты вместимостью 10–12 дм<sup>3</sup>. Объединенная проба снегового покрова в точке опробования составлялась из суммы единичных кернов снега. Число кернов снега в объединенной пробе определялось на месте из условия получения общего объема снеговой воды в пробе не менее 2,5 дм<sup>3</sup>. Во многих точках отбора количество керна составляло 13 штук.

Керн снега отбирался на всю глубину снежного покрова. Перед помещением снега в пакет, нижний конец керна очищался от частиц



растительного материала и почвы. По мере наполнения пакета снег уплотнялся через полиэтиленовую пленку.

После отбора пробы снег переносили в стаканы, растапливали его при комнатных условиях. Перед определением компонентов растопленную пробу фильтровали через фильтр «синяя лента» и мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Полученные осадки сушили на воздухе.

Для пересылки в химическую лабораторию пробы воды разливали в стеклянные и полиэтиленовые бутылки в количестве, необходимом для проведения анализов.

В 2010 году нами была сделана попытка анализа твёрдого осадка снега. Однако вещества оказалось весьма незначительное количество, малоприспособное для анализа по количеству материала. Таким образом, было принято решение анализировать лишь снеготалую воду.

#### **4.1.6 Методика пробоотбора лишайников и пробоподготовка**

Образцы лишайников отбирались со стволов взрослых деревьев, преимущественно хвойных видов и берёз, на высоте 1,5-2,0 м (Bargagli et al., 1987; Lorpi et al., 1994; 1999) от поверхности земли, чтобы по возможности не допустить загрязнения частицами почвы (Santitoro et al., 2004). Кроме того, лишайники, произрастающие на подобной высоте, отражают состав воздуха, вдыхаемого человеком. Образцы отбирались с нескольких расположенных близко деревьев и объединялись в одну пробу. Пробы помещали в герметичные пластиковые пакеты. При пробоотборе и пробоподготовке придерживались рекомендаций, описанных во многих публикациях, например Р. Баргальи. и Л. Нимис и др. (Bargagli and Nimis, 2002 и др.).

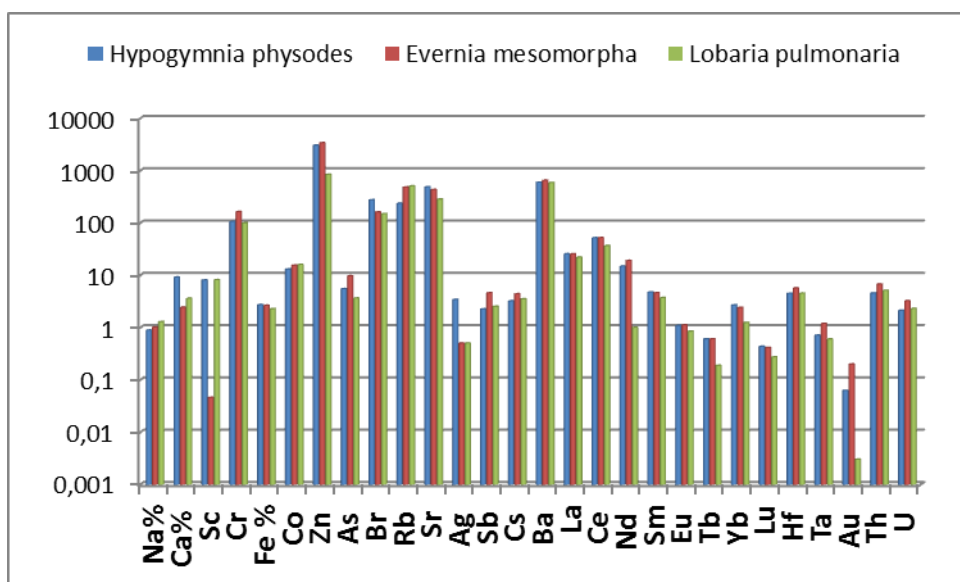
В лаборатории была произведена очистка образцов проб от инородных частиц (коры, хвои и других включений), кроме того, они были высушены при комнатной температуре. Лишайники разных видов в пробах смешаны. Вопрос различной способности к накоплению загрязнителей разными видами лишайников открыт (Bargagli and Mikhailova, 2002; Bennett and Wetmore, 1999;



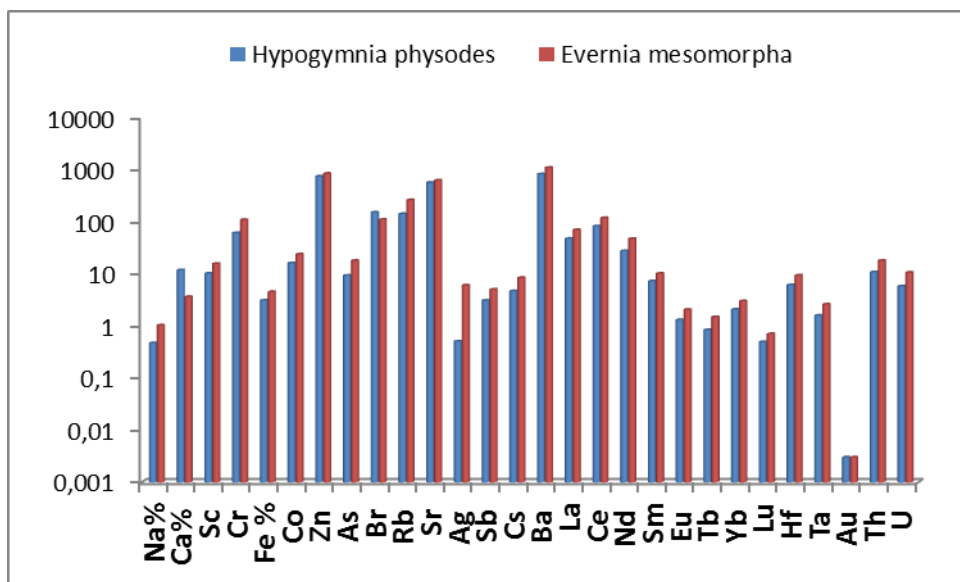
Bergamaschi et al., 2007; Cercasov et al., 2002; Yenisoy Karakas and Tuncel, 2004). Одни исследователи придерживаются мнения, что различные виды по-разному накапливают (Goyal and Seaward, 1982; Nimis et al., 2001; Московченко, Валеева, 2011 и др.). Другие исследования свидетельствуют о том, что степень накопления мало различается по видам (Страховенко и др., 2005; Bargagli 1987b; Sloof, Wolterbeek., 1993; Bergamaschi et al., 2007; Cercasov et al., 2002). В частности, при сравнении концентраций следовых элементов в двух видах *Parmelia* и *Lecanora*, авторы выявляют весьма близкие значения для изученных элементов, кроме Fe, Sb и V (Sloof, Wolterbeek, 1993).

Выраженными индикаторными свойствами по отношению к разным группам поллютантов обладают *Hypogymnia physodes*, *Parmelia sulcata*, *Evernia mesomorpha* (Мейсурова, 2014). Нами были проанализированы пробы лишайников разных видов с преобладанием вида *Evernia mesomorpha* в пробе. Количественное содержание каждого вида в пробе было представлено в зависимости от количества собранного материала, однако, со значительным преобладанием *Evernia Mesomorpha* – наиболее встречаемого нами вида. Кроме того, данный кустистый лишайник достаточно просто и отбирать, и готовить к анализу.

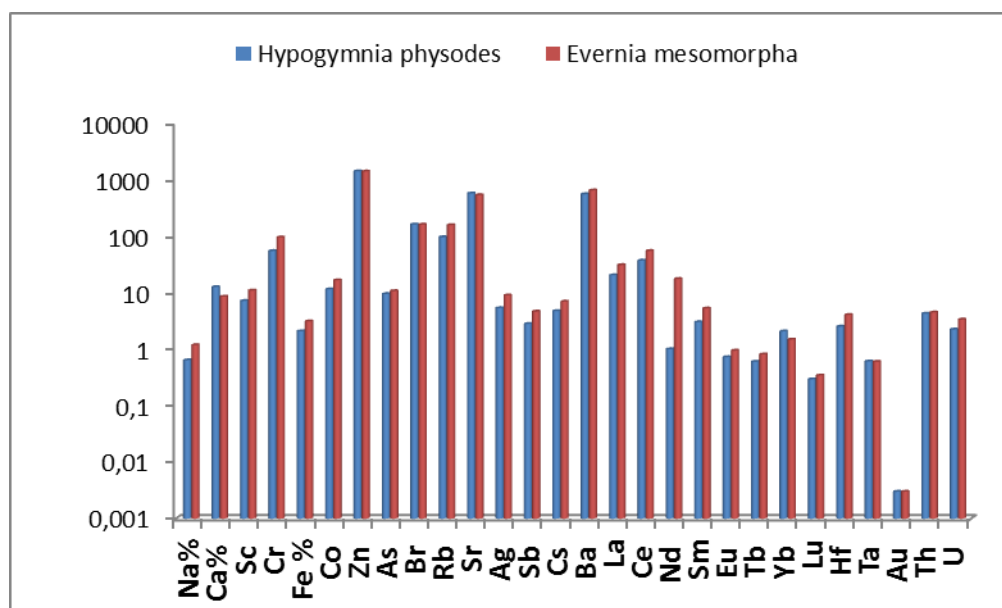
Также для сравнения способности накопления различными видами отобранные в одних точках опробования лишайники были проанализированы отдельно по видам. В частности были сопоставлены концентрации химических элементов в лишайниках вида *Evernia mesomorpha*, *Hypogymnia physodes* и *Lobaria pulmonaria* (рис 4.4 а-в)



**Рис. 4.4 а** Концентрации химических элементов (по данным ИНАА) в лишайниках вида *Evernia mesomorpha*, *Hypogymnia physodes* и *Lobaria pulmonaria* района НГДК Томской области, мг/кг, шкала логарифмическая



**Рис. 4.4 б** Концентрации химических элементов (по данным ИНАА) в лишайниках вида *Evernia mesomorpha*, *Hypogymnia physodes* района влияния Томск-Северской промышленной зоны, мг/кг, шкала логарифмическая



**Рис. 4.4 в** Концентрации химических элементов (по данным ИНАА) в лишайниках вида *Evernia mesomorpha*, *Hypogymnia physodes* района отрогов Кузнецкого Алатау, Кемеровская область, мг/кг, шкала логарифмическая

На графиках прослеживаются близкие содержания всех химических элементов в пробах лишайников трёх вышеуказанных видов, однако для вида *Evernia mesomorpha* отмечаются несколько повышенные концентрации, за исключением кальция, не более чем в 1,8 раз. Повышенные уровни накопления всех редкоземельных элементов более чем в 2 раза выявлены также и в лишайниках Германии вида *Evernia* по сравнению с видом *Usnea* (Aubert et al., 2006) Для вида *Lobaria pulmonaria* наблюдаются уменьшения концентраций элементов до 3 раз. Таким образом, при анализировании нами смешанных проб получены некие усреднённые концентрации химических элементов, преобладание же в пробе лишайника вида *Evernia mesomorpha* позволяет получать не заниженные уровни накопления. По мнению Е.А. Сафранковой, целесообразно устанавливать валовые содержания металлов и определять биотоксичность смешанных образцов эпифитной лишайнофлоры (Сафранкова, 2014).

По оценкам разных авторов, центральные и периферийные части талломов лишайников содержат разные концентрации химических элементов (Bargagli and Mikhailova, 2002; Loppi, 1997; Godinho et al., 2009). Более активны в физиологическом плане наружные части таллома, длина 3-4 мм, для

некоторых видов до 10 мм, как правило, соответствует возрасту одного года (Fisher and Proctor, 1978), что соответствует загрязнению воздуха текущего года. По нашему мнению, для оценки текущего уровня загрязнённости атмосферного воздуха целесообразно использовать целые талломы лишайников.

Образцы лишайников не промывались, так как, по мнению Р. Баргальи, промывание нельзя применять к лишайникам, поскольку оно вызывает существенную потерю химических элементов (Баргальи, 2005). Аналогично рекомендуют и П. Нимис, Л. Третьях и другие, свидетельствующие, что обмывание может привести к выщелачиванию растворимых частиц, абсорбированных талломом лишайника (Nimis et al., 1993; Tretiach et al., 2007).

Чтобы достичь равномерного распределения химических элементов внутри пробы, образцы были гомогенизированы с помощью электрической кофемолки, несмотря на дополнительный риск загрязнения пробы в результате абразивного истирания материалов (нержавеющая сталь, оксид циркония, титан и другие) (Баргальи, 2005). Измельчение проб в агатовой ступке не представлялось возможным ввиду волокнистой структуры растительных образцов.

Для дальнейшего анализа проб методом ИНАА гомогенизированные образцы озолялись в муфельной печи. В течение часа температуру доводили до 100<sup>0</sup>С, затем озоляли пробы при температуре 550<sup>0</sup>С, согласно ГОСТ 27784-88 «Почвы. Метод определения зольности торфяных и оторфованных горизонтов почв». Озоление растительных проб позволяет снизить вероятность возникновения погрешностей от органической части и улучшает репрезентативность результатов благодаря концентрированию элементов в пробах. Подготовленные образцы после остывания взвешивались (по 100 мг) и упаковывались в пакетики из фольги – для анализа методом ИНАА, и в пластиковые зип-пакеты для отправки на анализ методом ИСП-МС.

Для проведения пробоподготовки для анализа методом ИСП-МС использовалась методика «MICROWAVE DIGESTION OF DRIED PLANTS» из

сборника «Application Report Microwave Pressure Digestion Food, Pharma, Cosmetics», стр. 13:

Измельчённые пробы лишайников были подвержены разложению в растворе кислоты с использованием микроволновой системы пробоподготовки (Berghof microwave digestion system, Германия). Для мокрого озоления использовались следующие реактивы: азотная кислота ( $\text{HNO}_3$  60%), перекись водорода (35%), дистиллированная вода. Навеска пробы растворялась с использованием реактивов, после чего перемешивалась, и через 20 минут нагревалась в микроволновой печи согласно инструкции. В этом случае автором осуществлялось только измельчение проб лишайников; мокрое озоление и выполнение анализа выполнялись аналитиком И. Подкозлиным (Исследовательская лаборатория Федерального центра защиты здоровья животных, г. Владимир).

#### **4.2 Аналитическое обеспечение исследуемых сред**

Использованные в работе результаты производственного экологического мониторинга получены при анализировании снеговой воды лабораторией мониторинга природной среды ОАО «ТомскНИПИнефть». Методы анализа и определяемые параметры (использованные для нашего обзора) представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Применяемые методы определения химических показателей лабораторией  
мониторинга природной среды

Наименование показателя	Применяемый метод анализа	Нормативный документ
Водородный показатель	Потенциометрия	РД 52.24.495-2005
Аммоний-ионы	Фотометрия	РД 52.24.486-2009
Бенз(а)пирен	Высокоэффективная жидкостная хроматография	ПНД Ф 14.1:2:4.186-02
Сульфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	Ионная хроматография	ПНД Ф 14.2:4.176-2000
Хлорид-ион, мг/дм <sup>3</sup>	Ионная хроматография	ПНД Ф 14.2:4.176-2000
Нефтепродукты, мг/дм <sup>3</sup>	ИК-фотометрия	РД 52.24.476-2007
Фенол, мг/дм <sup>3</sup>	Фотометрия	ФР.1.31.2004.01232
Нитрат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	Ионная хроматография	ПНД Ф 14.2:4.176-2000
Ртуть	Атомная абсорбция методом холодного пара	ФР.1.31.2002.00467

Информация о количестве отобранных и проанализированных в различных аналитических центрах представлена в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Обобщённая информация по объектам изучения, лабораториям,  
выполнившим анализы, методам и количеству проб

Объект исследования	Год исследования	Лаборатория	Метод анализа	Кол-во проб	Число определяемых химических элементов
Снеготалая вода	2010, 2011	Аналитический центр геохимии природных систем, ТГУ, г. Томск	ИСП-МС	18	63
	2013	Химико-аналитический центр «Плазма», г. Томск	ИСП-МС	9	64
Снеготалая вода	2013-2014	Лаборатория мониторинга природной среды ОАО «ТомскНИПИнефть», г. Томск	Данные в табл. 4.1	114	При написании обзора использованы данные по 9 определяемым показателям
Зола лишайника	2007*	Ядерно-геохимическая лаборатория НИИ ТПУ, г. Томск	ИНАА	24	26
	2010, 2011, 2012, 2013			49	28
Лишайник, сухое вещество	2010, 2011	Исследовательская лаборатория Федерального центра защиты здоровья животных, г. Владимир	ИСП-МС	27**	54
<b>Всего проанализированных нами проб</b>				<b>127</b>	

\*Использованы данные С. В. Шатиловой

*\*\*Методом ИСП-МС проанализированы те же пробы, что проанализированы методом ИНАА в аналогичные годы*

#### **4.2.1 Метод индуктивно – связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием (ИСП-МС)**

##### **Применение метода при анализировании снеготалой воды**

Для определения химических элементов в снеготалой воде пробы нефильтрованной воды отправлялись в специализированные аккредитованные лаборатории г. Томска.

Специфика состава выбросов нефтедобывающего комплекса такова, что многие химические элементы находятся в низких концентрациях. В связи с этим является важным выбор метода анализа химического состава снеготалой воды. Для анализа был выбран метод масс-спектрометрии с источником ионизации в виде индуктивно-связанной аргоновой плазмы (ИСП-МС). Метод отличается низкими пределами обнаружения, экспрессностью, широким диапазоном измеряемых показателей. Кроме того, с его помощью становится возможным определить до 50-70 элементов одновременно. ИСП-МС более всего подходит для точного количественного анализа микроэлементов при их низких содержаниях (Большунова, 2011). Данная особенность была решающей, поскольку зачастую снеготалые воды характеризуются микроследовыми содержаниями химических элементов.

В 2010-2011 гг. был осуществлен анализ проб на определение содержания 63 элементов в лаборатории Аналитического центра геохимии природных систем ТГУ, г. Томск, на масс-спектрометре Agilent 7500 сх (аналитики Ю.В. Аношкина, Е.И. Никитина, Т.В. Трофимова). В 2013 году был выполнен анализ на определение содержаний 64 химических элементов тем же методом в химико-аналитическом центре «Плазма» (аналитик Т.А. Филипас) Аттестат аккредитации РОСС RU № 0001.516895 от 21 мая 2008 г. Результаты количественного химического анализа были представлены в виде среднего арифметического из двух параллельных измерений.

#### **4.2.2 Аналитические исследования проб лишайников методом индуктивно – связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием (ИСП-МС)**

Анализ проб лишайников методом индуктивно-связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием (ИСП-МС) реализован на базе Исследовательской лаборатории Федерального центра защиты здоровья животных, г. Владимир (аналитик И. Подкозлин). Лаборатория имеет аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.21ПП74. Исследования выполнены с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELAN DRC II (PerkinElmer). Рабочая среда спектрометра – Аргон ОСЧ (Ar 99,998 %). Для градуирования при расчетах концентраций использованы сертифицированные мультиэлементные растворы:

1. Multi-Element Calibration Standard 3 10 мг/л (Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Na, Ag, Sr, Tl, V, U, Zn), Pure plus, PerkinElmer;

2. Multi-Element Calibration Standard 2 10 мг/л (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Yb, Y), Pure plus, PerkinElmer;

3. AA Standard Calcium 1000 мг/л (ULTRA Scientific, США).

Результаты анализа получены путём вычисления среднего из 2-3 параллельных измерений. В итоге получена хорошая сходимость результатов (в пределах 10 процентов).

#### **4.2.3 Инструментальный нейтронно-активационный анализ для установления уровней накопления химических элементов в лишайниках**

Для количественного анализа на содержание 28 химических элементов (включая редкие земли) в лишайниках использовался современный высокочувствительный ядерно-физический метод инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), выполненный в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета (ТПУ) (аналитик с.н.с. А.Ф. Судыко) по аттестованной методике № МКХА НСАМ № 510-ЯФ ТПУ.



Метод ИНАА является одним из наиболее точных многоэлементных методов, особенно для измерения брома, хрома, кобальта, рубидия, сурьмы, скандия и цинка. Преимущества использования метода для биологических объектов описаны многими авторами (Бояркина и др., 1980; Жук и др., 1990; Барановская, 2011). Аналитические исследования в ядерно-геохимической лаборатории ТПУ проводятся с использованием стандартных образцов сравнения, например стандарта МАГАТЭ «Лист берёзы» № ЛБ-8923-2007, «Элодея канадская» № ЭК-1 (8921-2007), «Травосмесь» № ТР (8922-2007).

Метод ИНАА, применяющийся в лаборатории, используется также для аттестации стандартных образцов состава (СОС), как отечественных, так и зарубежных (МАГАТЭ, Германия, Япония, Индия и др.). Сравнительная характеристика результатов анализа с паспортными концентрациями в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Сравнительная оценка результатов элементного анализа, полученного методом ИНАА, с паспортными данными ЭК-1 «Элодея канадская»

Элемент	ЭК-1	
	паспорт	ЯГЛ
Na (%)	0,69	0,64
Ca (%)	2,9	2,8
Sc	0,38	0,41
Cr	5,2	5,6
Fe (%)	0,26	0,29
Co	1,5	1,6
Zn	20,6	-
As	0,76	-
Br	32,6	25
Rb	3,5	3,2
Sr	175	198
Sb	-	-
Cs	0,11	0,12
Ba	0,008	0,01
La	2,05	2,03
Ce	3,4	4
Sm	0,31	0,38

### 4.3 Методика обработки информации

Обработка результатов анализа проводилась с использованием программных продуктов Microsoft Word, Microsoft Excel, Paint, CorelDRAW 13, STATISTIKA 8; Surfer 10.

По результатам были рассчитаны статистические параметры распределения элементов: среднее, стандартная ошибка, медиана, минимальное и максимальное значение, стандартное отклонение, дисперсия выборки, коэффициент вариации, традиционные для биогеохимических исследований показатели. Были подсчитаны коэффициенты биологического поглощения (**Кб**) – отношение содержания элемента в золе растения к кларку концентрации в верхней континентальной коре (Добровольский, 2003) (кларк по Н.А. Григорьеву) (Григорьев, 2003). Кроме того, для лишайников были определены коэффициенты относительного поглощения **Кп** (Фортескую, 1985) – отношение содержания элемента в лишайнике к среднемировому показателю в золе растений, предложенному В.В. Добровольским (2003). В случае расчёта коэффициента концентрации **Кс** для снеготалой воды в качестве делителя использовалась концентрация определяемого химического элемента, установленного в снеготалой воде фоновых районов.

Для всей совокупности выборок проб лишайников рассчитывались коэффициенты парной корреляции Пирсона, по значениям которых были построены дендрограммы корреляционной матрицы.

С целью оценки соотношения техногенных и терригенных источников поступления элементов, рассчитаны значения показателя обогащения *EF* (enrichment factor) по формуле (Справочник по геохимии, 1990):

$$EF = (xi/Fe) \text{ в тканях лишайников} / (xi/Fe) \text{ в литосфере}$$

Суть коэффициента *EF* заключается в оценке соотношения элементов-загрязнителей и литогенных элементов (железо, алюминий, кремний). Вычисление *EF* является обычной методикой, с помощью которой можно оценить потенциальные источники материала, привнесенного в растительные ткани (Московченко, 2011).

С целью получения информации о возможных источниках химических элементов, выборки анализировались с помощью метода главных компонент (РСА) – многомерного обоснованного метода факторного анализа.

Проводилась проверка на нормальность распределения элементов в выборке тестом Колмогорова-Смирнова. Выборки были проанализированы на наличие крайних аномально низких и высоких значений и, в случае выявления таковых, эти данные не учитывались при расчёте средних, но принимались для общего обсуждения.

Для элементов с нормальным законом распределения в качестве среднего значения по выборке рассчитывалось среднее арифметическое, а для элементов, распределённых по отличному закону от нормального, за среднее принималось значение медианы.

В процессе аналитического изучения содержания ряда элементов в представленных образцах были определены в концентрациях ниже предела обнаружения анализа. Ввиду этого такие значения заменялись половиной предела обнаружения, дабы исключить искусственное завышение среднего содержания элемента в выборке.

Ввиду того, что анализ проб лишайников выполнялся методом ИНАА в золе, концентрации химических элементов в пробах были пересчитаны на единицу сухой массы с помощью коэффициента озоления, рассчитанного для проб лишайника.

## ГЛАВА 5. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СНЕГОТАЛОЙ ВОДЫ ИЗ РАЙОНОВ НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕГО КОМПЛЕКСА ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Химический анализ состава снега предоставляет полезную информацию об элементном составе и химических особенностях атмосферных аэрозолей изучаемого района, а также позволяет оценить вклад загрязняющих веществ, которые поступают в атмосферу от антропогенных источников в результате атмосферного переноса из отдалённых регионов (Tranter et al., 1986, 1988; Jaffe and Zukowski, 1993; Shaw et al., 1993; Colin et al., 1997 и др.). Концентрации элементов в талых водах снега могут быть использованы для оценки загрязнения в течение зимнего периода. Однако общее загрязнение может быть недооценено, если твёрдые частицы снега не исследуются, поэтому многие исследователи рекомендуют выполнять исследование и твёрдого остатка фильтра (Reimann et al., 1996; Gregurek et al., 1998a, T.R. Walker et al, 2003 и др.). В условиях значительной удалённости месторождений друг от друга, специфики загрязняющих веществ, поступающих от источников НГДК, хорошего рассеивания загрязняющих веществ, что подтверждается также и расчётными методами (в основе расчёта заложены положения ОНД-86), в талой воде снега обнаруживается весьма непредставительное для анализа количество твёрдого остатка. Вышесказанное подтверждают данные Д.В. Московченко, согласно которым содержание нерастворимых твёрдых частиц в снеге месторождений ХМАО-Югры невелико в связи со слабой запылённостью атмосферы в зимний период и, как правило, изменяется от 2 до 16 мг/л. В то же время, в снеге населённых пунктов данный показатель на несколько порядков увеличивается (Московченко, 2012). По данным Е.Г. Язикова, величина пылевой нагрузки на территории НГДК характеризуется низкими значениями (98 кг/км<sup>2</sup>хсут) (Язиков, 2006). По этим соображениям, в проведённых нами исследованиях анализировалась лишь снеготалая вода.

Обобщённая информация о составе осадков атмосферы, выпадающих на территории Среднеобского бассейна, показывает, что в талых водах снега сумма содержания ионов вдвое превышает содержание таковых в дождевых водах (Савичев, 2005). Таким образом, способность снегового покрова к накоплению различных веществ делает его одним из главных объектов изучения загрязнения атмосферного воздуха (Московченко и Бабушкин, 2012).

На севере Томской области, где продолжительность периода с устойчивым снеговым покровом составляет 83-201 день, а средняя высота покрова – 60-80 см (Адам, 2001), актуальность анализа на определение химических показателей и химического состава снеговой воды несомненна. Многочисленные месторождения, различные по площади и характеру техногенной нагрузки, являются источниками поступления в атмосферный воздух различных загрязняющих веществ – углеводородов, окислов азота и серы, тяжелых металлов и других загрязнителей (Янин, 1992; Московченко, 1995, 1998, 2012; Рапута и др., 2000а,б; Полищук, Токарева, 2000; Дорожукова, 2002, 2004; Язиков и др., 2013). В результате анализа проектной документации (Московченко и Бабушкин, 2012), выявлено, что при бурении и испытании разведочной скважины в атмосферный воздух поступает до 11,4 т азота диоксида, 9,6 т углерода оксида, 4 т углеводородов и других веществ в год. По нашим данным, от источников загрязнения, расположенных на одной кустовой площадке месторождения, в год поступает углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> – 14,8 т, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> – 5,5 т, бензола – 0,08 т, ксилола – 0,03 т, толуола – 0,05 т/год.

Существенное влияние на загрязнение атмосферного воздуха оказывает сжигание газа на факельных установках (рис.5.1) (Васильев, 1998; Быстрых и др. , 2000; Кудашев, 2010; Полищук, Токарева, 2010, 2011; Кузнецова, 2011; Московченко и Бабушкин, 2012), в результате которого в атмосферу выбрасываются оксиды азота, углерода, сажа, углеводороды, бензапирен и другие вещества, которые не нормируются согласно современным природоохранным требованиям.



**Рис. 5.1** Геотехническая система вблизи факела на Самотлорском месторождении. На космоснимке (Quick Bird, весна 2009) чётко дифференцируются: 1- факелы сжигания попутного нефтяного газа, 2 – бедленды пирогенно-нефтяные, 3 – снеговая обваловка по периферии (Кузнецова, 2011)

Помимо факелов, значительный вклад в атмосферное загрязнение вносит автотранспорт, многочисленные котельные, дизельные станции, печи подогрева нефти, нефте-, газопроводы транспортных коммуникаций, испарения от нефтяных разливов и другие источники. Как показывают исследования (Антонович и др., 2000), даже при удалении от факела более чем на 10 км, в атмосферном воздухе города обнаруживаются вещества, поступающие в природную среду при сжигании попутного газа.

На территории Томской области техногенная нагрузка на атмосферный воздух распределяется неравномерно. Так, наибольшее загрязнение отмечено в местах расположения предприятий нефтегазодобывающего комплекса: в Александровском, Каргасокском и Парабельском районах. По данным отчётности предприятий-природопользователей, основная масса выбросов стационарными источниками на территории Томской области приходится на Парабельский (94,7 тыс. т или 32,6%), Каргасокский (89,6 тыс. т или 30,9%) и Александровский (34,8 тыс. т или 12%) районы (по данным Департамента природных ресурсов Томской области). Таким образом, с ростом нефтедобычи можно прогнозировать увеличение массы выбросов загрязняющих веществ, что

ведет к трансформации биоценозов, способствует увеличению риска для здоровья человека (Гашев и др., 1994; Язиков и др., 2013 и др.).

Несомненно, влияние на экосистемы районов нефтедобычи Томской области оказывают не только стационарные, передвижные источники нефтепромыслов, но также, по всей видимости, велико значение трансграничного переноса аэрозолей.

Ю.А. Израэль указывает на то, что концентрации тяжелых металлов, обнаруживаемые в фоновых районах, зависят от дальних переносов веществ, входящих в состав мелкодисперсных фракций частиц аэрозолей (Израэль, 1984). По мнению В.В. Добровольского, крупные аэрозольные частицы выпадают быстро главным образом поблизости от того места, где они входят в тропосферу, тогда как микрочастицы величиной 3-5 мкм и меньше попадают под влияние циркуляции воздуха в тропосфере: в верхней части тропосферы, где струйные течения переносят аэрозоли в субширотном направлении с запада на восток (Добровольский, 1983). В основном, временной интервал, в течение которого аэрозоли присутствуют в атмосфере, оценивают приблизительно в 5 суток (Warneck, 1988). Частицы размером 0,1-0,01 мм способны переноситься в нижних слоях тропосферы на сотни – первые тысячи километров, дальность переноса аэрозолей величиной 1-10 мкм достигает 5-7 тыс. км и больше (Лисицин, 1978). Соотношение между влиянием локальных источников нефтепромыслов и дальнего переноса на загрязнение атмосферного воздуха Западносибирского региона остаётся малоизученным и в настоящее время (Московченко и Бабушкин, 2012). В литературе имеется информация по химическому составу и выпадениям тяжелых металлов в нефтегазодобывающих районах севера Западной Сибири, полуострова Ямал, Арктики (Московченко, 2010, Дорожукова 2004; Грива, 2006; Walker et al., 2003, 2003а, 2006; Шевченко и др., 2007, Кузнецова, 2011). Значительно меньше литературных данных по химическому составу снеговых осадков на территории северных нефтедобывающих районов Томской области.

### 5.1. Анализ ионного состава и органических веществ

Регулярные наблюдения за состоянием атмосферного воздуха предприятия-недропользователи осуществляют регулярно в границах лицензионных участков на основании законодательно утверждённых положений (Об охране окружающей..., 2002 г.; Постановление Правительства..., 2011). Оценка поступления загрязняющих веществ от основных источников загрязнения атмосферы помимо прямых замеров производится на месторождениях посредством выполнения площадной снеговой съёмки согласно положениям нормативных документов (РД 52.44.2-94, Методические указания; Методические рекомендации..., 2004).

В настоящем разделе проведено обобщение исследований химического состава и химических свойств снеготалых вод по данным, которые получены в результате выполнения программ экологического мониторинга на месторождениях нефти и газа Томской области, выполняемых ежегодно ОАО «ТомскНИПИнефть» за период 2013-2014 годы. Также для выявления полной картины геохимических особенностей снеготалых вод изученного района нами проведены их анализы современным высокочувствительным методом ИСП-МС.

Опубликованные материалы о состоянии атмосферы на территории сибирских городов показывают, что в динамике многолетнего изменения концентраций различных веществ весьма часто наблюдаются взаимно противоположные тенденции, однако в основном химический состав приземного слоя атмосферы не претерпел значительных изменений в течение нескольких последних десятилетий (Ровинский, 2001). Проанализировав данные мониторинга за последние несколько лет (2011-2014 гг.), можно прийти к тому же выводу, что существенного изменения в концентрациях загрязняющих веществ в атмосфере не наблюдается.

Формирование снегового покрова на основании данных метеонаблюдений происходит преимущественно в первую декаду ноября. Процесс снеготаяния начинается в последней декаде марта при переходе температуры в положительный диапазон.



В нижних слоях тропосферы Западной Сибири и севера Томской области в частности преобладают юго-западные и южные ветры с повторяемостью до 60% (Адам, 2001), что учтено в процессе выбора пунктов проботбора снега.

Результаты определений химических показателей в снеготалой воде месторождений Александровского, Каргасокского районов представлены в табл. 5.1

Таблица 5.1

Химические показатели для проб талой воды снега месторождений Александровского, Каргасокского и Парабельского районов Томской области (ТО)

Показатель	Ед. измер.	ПДК р.х.	Александровский р-н			Каргасокский р-н			Парабельский р-н			Среднее по месторождениям ТО
			Ср.	Мин.	Макс.	Ср.	Мин.	Макс.	Ср.	Мин.	Макс.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Водородный показатель	ед. рН	6,5-8,5	3,8	3,2	4,7	4,2	3,5	5,8	4	3,3	5	4,2
Ионы аммония	мг/дм <sup>3</sup>	0,5	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Бенз(а)пирен	мкг/дм <sup>3</sup>	0,005	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,002	0,002	0,004	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,002*
Хлорид-ион	мг/дм <sup>3</sup>		0,18	0,1	0,43	0,74	0,14	2,56	0,6	0,14	1,91	1,7
Нитрат-ион	мг/дм <sup>3</sup>		1,66	1	2,04	1,68	1,1	1,77	1,87	1,54	2,38	1,65
Сульфат-ион	мг/дм <sup>3</sup>	100	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Фенол	мг/дм <sup>3</sup>	0,001	0,0002	0,0001	0,0008	0,0003	0,00005	0,00075	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002
Нефтепродукты	мг/дм <sup>3</sup>	0,05	0,088	0,04	0,18	0,104	0,04	0,25	0,18	0,07	0,32	0,14
Железо общее	мг/дм <sup>3</sup>		0,05	0,05	0,06	0,06	0,03	0,086	0,06	0,05	0,09	0,06

Среднее по Каргасокскому району; н.п.о. – ниже предела обнаружения

Весьма важным индикаторным показателем антропогенного воздействия является величина рН. Кислотность снеготалых вод месторождений Томской области меняется от слабокислой до кислой реакции. Для месторождений Каргасокского района (2014 год) среднее значение показателя рН составляет 4,2 (разброс от 3,5 до 5,8); для месторождений Александровского района среднее

значение рН – 3,8 (разброс от 3,2 до 4,7); для месторождений Парабельского района среднее значение – 4,5 (от 4,0 до 6,2). Для месторождений, расположенных на территории ХМАО-Югра (вблизи границы Томской области) среднее значение - 4,0 (от 3,3 до 5). Таким образом, с севера на юг и с запада на восток в пределах рассматриваемой территории происходит некоторое увеличение показателя рН, т.е. уменьшение кислотности снеговых осадков. Это подтверждают данные П.Ф. Свистова о том, что пространственное распределение рН носит зональный характер: так, кислотность осадков уменьшается с севера на юг и с запада на восток, что следует примерно за расположением природных зон (Свистов, 2011). Повсеместно наиболее часто наблюдаются слабокислые снеготалые воды. Формирование слабокислых, кислых вод происходит как вблизи факельных хозяйств, технологических установок предварительного сброса воды (УПСВ), так и на участках, которые в меньшей степени подвергаются воздействию очагов загрязнения (фоновые пункты отбора проб на месторождениях). Результаты опробования снегового покрова, выполненные в районе компрессорной станции на территории ЯНАО, также показывают, что талая вода снега имеет кислую и слабокислую реакцию, при этом аномальные показатели рН наблюдаются и вблизи от источников выбросов оксидов азота, и на значительном от них удалении (Дорожукова, 2002). В своей работе Г.И. Грива сообщает, что снег на газовых месторождениях Ямала сильно закислен (средняя реакция среды 5,04 ед.), объясняя это региональной особенностью полуострова (Грива, 2006). Данные исследований промышленных районов арктического севера России также показывают, что в г. Усинск, где сосредоточены нефтедобывающие и нефтеперерабатывающие предприятия, реакция среды является кислой в сравнении с районами, где сосредоточены металлургические предприятия и котельные, работающие на угле (Walker et al., 2003) В результате обобщающего анализа данных снеговой съёмки месторождений ХМАО-Югры, Д.В. Московченко подсчитано среднее содержание рН равное 5,24 ед. при варьировании от 3,3 до 9,2 (щелочная реакция характерна для населённых

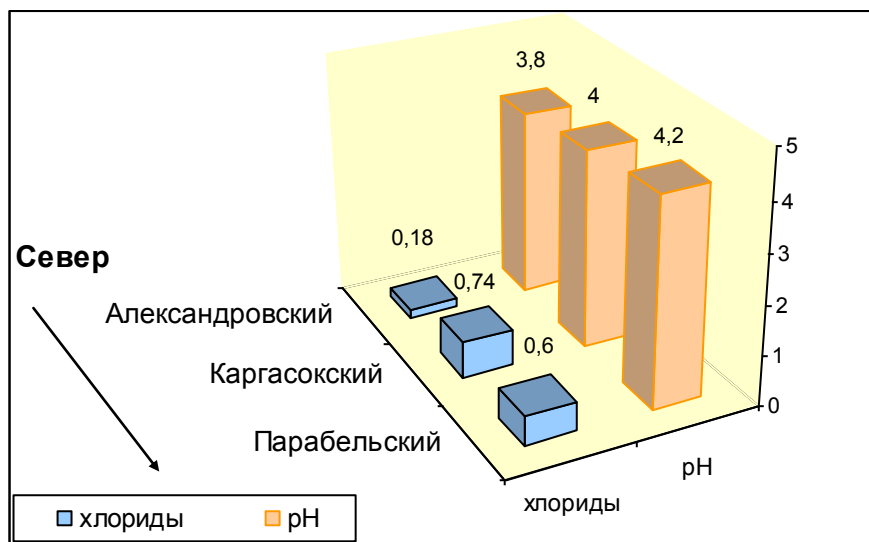
пунктов) (Московченко, 2012). Таким образом, вблизи установок факельного сжигания попутного газа на месторождениях происходит закисление снежного покрова в результате выбросов окислов азота (Рапута и др., 2000б; Токарева, 2006). Данные по величине рН согласуются и с результатами исследования снегового покрова Самотлорского месторождения, где снеговая вода также имеет преимущественно кислую реакцию (4,5-5,3), вследствие эмиссий продуктов сгорания газа с преобладанием углерода, оксидов азота и серы (Кузнецова, 2011). Данная ситуация подтверждается исследованиями (Свистов, 2011), согласно которым кислотность осадков атмосферы вблизи техногенных источников загрязнения воздуха может увеличиваться до рН=3 при высокой загазованности. Уменьшение значений рН может служить показателем загрязненности, так как «кислые дожди» имеют рН=4-4,5 (Коковкин и др., 2011).

Для выявления техногенного воздействия на месторождениях в пробах снеготалых вод обычно определяют содержание сульфатов и хлоридов. По мнению А.И. Перельмана, (Перельман, 1999 и др.), антропогенные выбросы серы, поступающие в атмосферу при сжигании нефти, газа, угля, движении автотранспорта, оказывают существенное влияние на ландшафт. На территории же влияния нефтедобывающего комплекса Томской области, значения сульфатов в талой воде снега не превышают 2 мг/л и в основном находятся ниже предела обнаружения метода, соответственно вклад локальных источников на месторождениях в загрязнение воздушного бассейна сульфатами невелик. Отчасти это объясняется тем, что нефти месторождений Томской области относятся к малосернистым (Гендрин и др., 2006). Согласно положениям (ГОСТ Р 51858-2002, 2006), нефти с массовой долей серы менее 0,6% являются малосернистыми. В нефтях месторождений Томской области содержание серы от 0,002 до 0,09% масс (Гончаров, 1987; Седельникова, 2011). Наши данные хорошо согласуются с исследованиями (Московченко и Бабушкин, 2012), в которых при обобщении данных мониторинга месторождений ХМАО-Югры среднее содержание сульфатов в снеговой воде

составляет 1,5 мг/л. Максимальная концентрация в снеготалой воде сульфатов в окрестностях нефтегазового факела Западно-Таркосалинского месторождения наблюдается в 600 метрах от него и составляет 0,61 мг/кг (Рапута и др, 2000). Для снеговой воды месторождений Ямала установлены содержания сульфатов не выше 0,78 мг/дм<sup>3</sup> (Грива, 2006). В то же время, обобщая данные многих исследований, О.Г. Савичев для водосборных площадей средней Оби Томской области показывает, что среднее содержание сульфатов – 8 мг/л в снеге (и 2,3 мг/л в дождевых осадках) (Савичев, 2005). По данным Ю.Г. Покатилова, средняя концентрация сульфатов, установленная в результате снеговой съёмки районов юга Средней Сибири, составляет 7,8 мг/л (Покатилов, 1993). Для Кольского полуострова приводятся средние концентрации сульфатов 0,89-4,65 мг/л (Котова и др., 2012). Максимальные же концентрации на данной территории авторы связывают с влиянием выбросов медно-никелевого комбината; на побережье Баренцева и Белого морей – обусловлены влиянием моря. Таким образом, полученные нами данные позволяют судить о незначительном воздействии факелов сжигания попутного газа на содержание сульфатов в атмосфере районов влияния нефтедобывающего комплекса Томской области. Естественные же причины поступления сульфатов малы.

Следующим показателем, обязательным для определения в атмосферных осадках, является содержание хлоридов. Среднее содержание хлоридов в снеготалых водах месторождений Каргасокского района составляет 0,74 мг/дм<sup>3</sup> (от 0,14 до 2,56). Для месторождений Александровского района этот показатель ниже – 0,18 мг/дм<sup>3</sup> (0,1-0,43), для Парабельского района 0,6 (от 0,14 до 1,91) мг/дм<sup>3</sup>. Как видно, максимальное содержание хлорид-иона в снеготалых водах месторождений Томской области не превышает 2,56 мг/дм<sup>3</sup>. Как и в случае с водородным показателем, содержания хлоридов не имеют четко дифференцируемой типологической и пространственной приуроченности, т.е. максимальные значения зачастую обнаруживаются на условно фоновых пунктах ведения мониторинга на расстоянии более 2 км от источника эмиссий. Аналогично здесь можно проследить некоторую зональность: среднее значение

хлоридов уменьшается с юга на север, что, вероятно, объясняется влиянием промышленных предприятий Омской, Новосибирской области и Казахстана, что связано с преобладающим направлением ветров (южное и юго-западное). Установленная нами тенденция в изменении концентрации  $\text{Cl}^-$  коррелирует с данными Д.В. Московченко: для месторождений ХМАО также наблюдается увеличение рассматриваемого показателя в южном направлении (Московченко, Бабушкин, 2012) (рис. 5.2). Ими же установлено, что среднее содержание хлоридов в снеге составляет 3,4 мг/л, при этом на участках добывающих скважин – 1,9, на фоновых – 2,2, максимальное же значение – 5 мг/л. Для снеговых талых вод Бованенковского месторождения Ямала установлено среднее содержание хлоридов 1,1 мг/дм<sup>3</sup> (Грива, 2006), Саянско-Туркестанского месторождения – 0,8 мг/дм<sup>3</sup> (Кузнецова, 2011). Несколько повышенные значения содержания хлоридов для водосборных площадей Средней Оби Томской области, по данным Савичева О.Г.: 3,2 мг/дм<sup>3</sup>; на юге Западной Сибири эти значения составляют 2,5 мг/л (Покатилов, 1993).



**Рис. 5.2** Изменение pH и концентрации  $\text{Cl}^-$  в снеготалой воде районов Томской области

Источниками поступления хлоридов в снеговой покров месторождений обычно являются высокоминерализованные воды сеноманского горизонта, имеющие хлоридно-натриевый состав (Гидрогеология..., 1970), которые могут

поступать в результате разливов при отказах водоводов, в процессе бурения скважин, при поломке оборудования на нагнетательных скважинах (Васильев, 1998). Загрязнения снегового покрова хлоридами может происходить в результате поступления последних в нижние горизонты снега (Евсеева и Квасникова, 2006). Тем не менее, по результатам мониторинга снегового покрова на месторождениях Томской области ситуация по засолению сред пластовыми водами приемлемая.

Соединения азота в снеготалых водах месторождений являются важным показателем антропогенного воздействия. Загрязнение снегового покрова сульфатами и нитратами, которые образуются в результате сжигания некондиционных газоконденсатных смесей на факелах (Рапута и др., 2000), представляют интерес, поскольку могут являться причиной «кислотных выпадений» (Израэль и др., 1989). Концентрации нитратов в талых водах снега Каргасокского района при усреднении составляют  $1,68 \text{ мг/дм}^3$ . В Александровском районе среднее значение  $1,66 \text{ мг/дм}^3$ , в Парабельском  $1,87 \text{ мг/дм}^3$ . Концентрации нитратов в снегу месторождений Томской области близки к таковым в Нижневартовском районе, где содержание на одном из месторождений достигает  $1,6 \text{ мг/дм}^3$  (Кузнецова Э.А., 2012). Близкое значение по содержанию нитратов в снеге Западно-Таркосалинского месторождения, по данным В.Ф. Рапуть, наблюдается в 420 метрах от факела и составляет  $1,77 \text{ мг/кг}$ , при этом данное содержание – максимальное среди других пунктов отбора снега в районе факела (Рапута и др., 2000). Для месторождений полуострова Ямал характерны более низкие значения: около  $0,22 \text{ мг/дм}^3$  (Грива, 2006). Среднее содержание нитратов на территории ХМАО-Югры составляет  $1,3 \text{ мг/л}$  (Московченко, 2012). По содержаниям нитратов также прослеживается зональность – увеличение с севера на юг. Наблюдаемая нами зональность коррелирует с данными Е.И. Котовой с соавторами, которые отмечают в европейской части Арктики увеличение концентрации нитратов от  $0,09 \text{ мг/л}$  до  $1,75 \text{ мг/л}$  так же с севера на юг (Котова и др., 2012). Образование нитратов на территориях месторождений происходит ввиду сжигания попутного нефтяного

газа на факельных установках при взаимодействии образующихся оксидов с осадками (Рапута и др., 2000б). Данное предположение согласуется с исследованиями на территории компрессорной станции (Дорожукова, 2002): отмечается, что для всей территории площадки станции характерно превышение фоновых величин оксидов азота и ПДК аммонийного азота. Однако на месторождениях Томской области четкой взаимосвязи между пунктами отбора проб (с высокой техногенной нагрузкой участка или лишены таковой) и повышенными содержаниями нитратов не прослеживается. Максимальное значение – 2,38 мг/дм<sup>3</sup> выявлено на фоновом участке, т.е. на удалении от факелов.

Что касается определения в снеговом покрове ионов аммония, в пробах, отобранных на месторождениях Томской области, они всегда ниже предела обнаружения метода (менее 0,3 мг/дм<sup>3</sup>). Среднее значение содержания ионов аммония на участках мониторинга ХМАО-Югры по данным Д.В. Московченко – 0,34 мг/л, что абсолютно согласуется с данными Г.И. Гривы для проб Бованенковского месторождения Ямала.

Специфичными загрязнителями нефтедобывающего, нефтеперерабатывающего производства являются нефть и нефтепродукты (горюче-смазочные вещества, дизельное топливо и др.). Поступление в природную среду происходит как в результате разливов нефти, негерметичности оборудования, так и при сжигании газа на факелах, при подогреве нефти в печах, выбросов от дизельных станций и других процессах. Над месторождениями формируются газовые ореолы рассеяния в результате вертикальной миграции углеводородов, которые аккумулируются снегом (Вышемирский и др., 1992; Соболев, 2013) Для Александровского района среднее содержание составляет 0,088 мг/дм<sup>3</sup>, для Каргасокского района – 0,104 мг/дм<sup>3</sup>, для Парабельского 0,18 мг/дм<sup>3</sup> при ПДК<sub>рх</sub> 0,05 мг/дм<sup>3</sup>. Максимальные значения обнаруживаются на участках отбора проб, максимально приближенных к подъездным дорогам: существенную роль в загрязнении играет автотранспорт. Среднее значение содержания нефтепродуктов в снеге

месторождений Ямала  $0,05 \text{ мг/дм}^3$  (Грива, 2006). По данным С.Л. Дорожуковой, на территории компрессорной станции наблюдается превышения нефтепродуктов во всех пробах в 22-110 ПДК. Результаты анализа материала по выполнению мониторинга снегового покрова на месторождениях ХМАО-Югры (Московченко и Бабушкин, 2012) показывают, что практически в 50% проанализированных проб наблюдается содержание нефтепродуктов  $0,01-0,05$ , что не превышает ПДКр.х. Только один процент всех проб составляют пробы с концентрациями нефтепродуктов более  $1 \text{ мг/дм}^3$ . Таким образом, при сравнении информации по районам ХМАО-Югры и ЯНАО, имеющим схожее производство, видно, что снеговой покров на месторождениях Томской области наиболее загрязнён нефтепродуктами. При этом мы не принимаем во внимание тот факт, что содержание в атмосфере углеводородов в зимние периоды обычно ниже, чем в летние, за счёт отсутствия вклада процессов испарения разлитых нефтепродуктов с поверхности почвы (Антонович и др., 2000).

Следующий индикаторный показатель влияния источников загрязнения атмосферы нефтегазового комплекса – фенолы. Фенолы образуются как в естественных условиях в результате метаболизма организмов, преимущественно растений, так и в результате техногенных процессов, в результате переработки органических ископаемых, в том числе нефти и нефтепродуктов (Елин, 2000). Установлено, что в нефтях Западной Сибири присутствуют фенолы, крезолы, диметил фенолы и другие (Гончаров, 1987). В нефтях месторождений ХМАО-Югра (Елин, 2000) в глубоко залегающих пластах увеличивается содержание фенолов. Наличие тяжелых металлов в составе нефтей, среди которых Fe, Co, Cr, Cu, Mo, As, Hg и другие, являющиеся активными комплексообразователями, создает предпосылки к образованию соединений с фенолами. С другой стороны, связывание токсичных веществ (радиоактивных элементов, пестицидов, тяжелых металлов) – важная функция фенолов, вследствие чего снижается токсичность связанных веществ (Елин, Игнатова, 1997). Фенолы, наряду с другими вышеперечисленными показателями, входят в обязательную программу мониторинговых наблюдений



на месторождениях. Средние содержания фенолов в воде снега, отобранного на месторождениях Каргасокского района Томской области – 0,0003 мг/дм<sup>3</sup>, в пробах снеговой воды Александровского района – 0,0002. В большинстве же проб концентрации фенолов находятся ниже предела обнаружения.

При сравнении содержаний фенолов из сопредельного региона ХМАО-Югры выявляются аналогичные содержания: концентрация фенола, проанализированного в снеготалой воде Самотлорского месторождения, достигает максимальных значений 0,003 мг/дм<sup>3</sup> (Кузнецова, 2012). Фенол автор относит к приоритетным загрязняющим веществам нефтепромысла, при превышении его ПДК в 2-3 раза. В снеготалых водах Бованенковского месторождения (Ямал) концентрация фенола на уровне 0,002 мг/дм<sup>3</sup> (Грива, 2006). Близки к данному значению данные по тому же и другим месторождениям Ямала, где содержание фенолов выявлено < 0,001 мг/дм<sup>3</sup>; для месторождений подзоны средней тайги, расположенных в ХМАО-Югре, содержания фенолов несколько выше – 0,004 мг/дм<sup>3</sup>. Данные по содержаниям фенолов на месторождениях ХМАО-Югры (Московченко и Бабушкин, 2012), существенно отличаются от наших и вышеприведённых по месторождениям ХМАО-Югры и ЯНАО. Медианное значение фенолов составляет 1 мг/л, для снега района разведочных и добывающих скважин оно составляет 0,9, в районах факелов сжигания газа – 1,66 мг/л.

Бенз(а)пирен является опасным канцерогеном, относящимся к первому классу опасности. Данное вещество входит в перечень обязательных нормируемых веществ при расчёте выбросов загрязняющих веществ в процессе горения попутного газа, сжигания дизельного топлива и других термических процессов. Безусловно, что бенз(а)пирен является обязательным для определения его содержания в программе экологического мониторинга природной среды на лицензионных участках. Преимущественно концентрации этого вещества на месторождениях Томской области ниже предела обнаружения, за исключением нескольких пунктов отбора проб Каргасокского района, 2 из которых являются фоновыми участками. На основании

существующих методик (Методические рекомендации,...1990), максимальная концентрация бенз(а)пирена в снежном покрове месторождений Каргасокского района, определённая в диапазоне 0,002-0,004 мкг/дм<sup>3</sup>, соответствует его содержанию в воздухе не более 0,00012 мг/дм<sup>3</sup>, что не превышает ПДК в воздухе населённых мест (ПДК=0,001 мг/м<sup>3</sup>) и существенно ниже фоновых значений в воздухе промышленного города (Дорожукова, 2002). Наши данные по содержанию бенз(а)пирена хорошо согласуются с данными по мониторингу района компрессорной станции «Вынгапуровская», где содержания этого вещества в снежном покрове также 0,001-0,004 мкг/дм<sup>3</sup> (Дорожукова, 2002) и Новопортовского месторождения (Ямал), где в талых водах снега содержания поллютанта менее 0,001.

Обобщая результаты анализа ионного состава и содержания органических веществ в снеготалых водах месторождений Томской области, можно сказать о том, что максимальные содержания (в случае рН – минимальные) не имеют однозначной приуроченности и выявляются на месторождениях, различных по площади, сроку эксплуатации, интенсивности антропогенной нагрузки. Зачастую наибольшее количество превышений нормативов и по уровню превышения ПДКр.х., и по количеству показателей, наблюдается на фоновых, менее затронутых антропогенной деятельностью территориях. Аналогичная картина наблюдается и для нефтегазодобывающего комплекса Ямала (Грива, 2006), что может говорить о преобладающем воздействии процессов регионального и глобального атмосферного переноса над локальным техногенным влиянием на загрязнение атмосферного воздуха и, как следствие, снегового покрова территории нефтедобывающего комплекса. В целом же можно сказать, что снеготалые воды севера Томской области в большинстве своём характеризуются слабокислой реакцией, содержат незначительные количества твердых примесей, характеризуются несколько повышенными содержаниями нитратов, фенолов повсеместно, и нефтепродуктов – в единичных пробах. Тем не менее, хлориды, фенолы, нитраты, нефтепродукты являются приоритетными загрязняющими веществами

нефтедобывающего комплекса (Дорожукова, 2002; Кузнецова, 2011), и данные мониторинга снегового покрова месторождений Томской области хорошо это подтверждают.

## **5.2. Содержание химических элементов в талой воде снега районов НГДК Томской области**

### **5.2.1 Сопоставление данных с литературными источниками**

Важное значение для индикации воздействия нефтедобывающего производства имеет микроэлементный состав снеготалых вод. Согласно Постановлению Правительства ХМАО - Югры от 23.12.2011 № 485-п, обязательными для определения концентрации в снеговом покрове являются никель, хром, свинец, цинк, железо общее, марганец. Подавляющее большинство ограничивается данным узким перечнем химических элементов, определяемых в талой воде снега нефтегазодобывающих производств (Дорожукова, 2002, 2004; Московчено, 2012; Грива, 2006; Иванов, 2010; Кузнецова, 2012). В районе г. Усинск, подверженном влиянию нефтегазодобывающих производств, снеговой покров анализировался на определение концентрации Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn (Walker et al., 2003). Более расширенный перечень химических элементов исследован в снеговом покрове Аляски, в зоне влияния нефтяных месторождений: авторы анализировали содержание 20 химических элементов (Snyder-Conn et al., 1997).

В нашем исследовании проведён анализ талой воды снега на определение концентраций 64 химических элементов, однако сравнить полученные нами данные по всем химическим элементам с литературными источниками не представляется возможным ввиду отсутствия таковых.

Прежде следует упомянуть тот факт, что нефти обогащены, в зависимости от приуроченности к провинциям, различными химическими элементами. Обобщая фактические материалы, С.А. Пунанова все

обнаруженные в нефтях микроэлементы разделяет на две группы: в первую группу относятся элементы, связанные с асфальто-смолистыми тяжелыми компонентами – Ni, V, Cr, Co, Cd, Ga, Sb; во вторую группу входят элементы, накапливающиеся в средних и лёгких фракциях нефти, – Fe, Cu, As, Au, Zn, Pb, Cl, I и др. (Пуланова и Нукунов, 2001). По данным Р.П. Готтих и др., нефти всех нефтегазоносных провинций обогащены по отношению к кларку для верхней континентальной коры элементами, характерными для фумарольных газов вулканов: ртутью, мышьяком, сурьмой, селеном, теллуrom, кадмием, серебром, золотом; выборочно – рением, никелем, хромом, свинцом, висмутом (Готтих и др., 2012). Таким образом, повышенные концентрации элементов в природных средах нефтяных месторождений могут быть связаны как с естественными факторами, так и с технологическими процессами, сопровождающимися выделением загрязняющих веществ из нефти и нефтепродуктов.

Индикаторными элементами нефтедобывающего производства считаются в первую очередь никель и ванадий (Пугин и Юшков, 2010; Московченко и Бабушкин, 2012). Никель и ванадий являются преобладающими тяжелыми металлами, содержащимися в нефти (Clark and Brown, 1977). Оба эти элемента находятся в повышенных концентрациях в аэрозолях, образующихся в результате процессов сжигания нефти (Nriagu and Расуна, 1988). В нефтях Западной Сибири преобладает ванадий (Гончаров, 1987). Широко используемое в геохимии нефти индикаторное отношение  $V/Ni$  для нефтей Советского месторождения Томской области составляет 1,5-1,72 (Гончаров, 1987). Также среди токсичных биологически активных химических элементов наиболее высоких содержаний достигают сера, кобальт, реже ртуть, уран, мышьяк (Пугин и Юшков, 2010). Однако, как упоминалось выше, нефти Томской области малосернистые, поэтому данный элемент не является значимым при оценке антропогенных эмиссий.

Информация о содержании химических элементов в талой воде снега месторождений Томской области (2010-2011 гг.) а также в

нефтегазодобывающих районах ХМАО-Югры, ЯНАО, арктическом секторе Аляски приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2

Среднее содержание химических элементов в снеготалой воде  
нефтегазодобывающих территорий

Элемент, мкг/л	Районы опробования снегового покрова				
	Месторождения Томской области, наши данные (2010- 2011гг), 18 проб	Бованенковс кое месторожден ие, Ямал (Грива, 2006)	Месторожде ния ХМАО (Московчен ко, 2012)	Месторожден ия зоны средней тайги (Дорожукова, 2004)	Аляска, район влияния нефтяных месторождений (Snyder-Conn, 1997)
Na	291	-	-	-	2400
Mg	36	-	-	-	520
Al	41,7	-	-	-	62
Ca	783,3	-	-	-	7700
Ti	1,25	-	-	-	-
V	0,055	-	-	-	0,16
Cr	0,51	2	7	6,64	0,09
Mn	4,95	6	10,4	37,3	14
Fe	86,6	50	110	327	76
Co	0,27	-	-	-	-
Ni	0,23	0,2	4,7	9,23	0,27
Cu	0,94	-	4,7	-	0,19
Zn	7,46	49	37	26,7	0,94
As	0,5	-	-	-	0,084
Sr	1,86	-	-	-	12,9
Mo	0,064	-	-	-	0,034
Cd	0,04	-	-	-	0,012
Sb	1,7	-	-	-	0,015
Ba	2,63	-	-	-	74
Hg	н.п.о.	0,05	0,036	0,073	0,083
Pb	1,62	23	-	7,9	0,109
U	0,004	-	-	-	0,029

- нет данных.

Содержание ванадия в снеготалой воде Томской области в среднем составляет 0,055 мкг/л, в ряде проб его содержание – ниже предела обнаружения метода. В сравнении с данными по содержанию ванадия в снеговом покрове Аляски, в снеге нефтепромыслов Томской области ванадия

обнаруживается в 3 раза меньше, что может говорить о хорошем рассеивании продуктов сжигания факелов, печей, дизельных станций и других источников.

Никель – обязательный элемент для определения его в снеговом покрове при ведении экологического мониторинга, который является индикатором нефтяного загрязнения. Никель и ванадий, концентрирующиеся в смолисто-асфальтовых фракциях нефти, в ходе разведки и добычи нефти не вносят в природную среду элемента токсичности. Однако содержащиеся данные тяжелые металлы нефти при их подготовке в условиях высокотемпературных процессов концентрируют эти элементы в тяжелых фракциях, становятся токсичными для природной среды (Пугин и Юшков, 2010). Так, атмосферные аэрозоли, которые образуются в процессе сжигания нефти, могут содержать высокие концентрации никеля (Nriagu and Pacyna, 1988). Содержание никеля в снеговых водах месторождений Томской области в среднем составляет 0,23 мкг/л, что соответствует концентрациям последнего в снеговом покрове месторождений Ямала (Грива, 2006) и Аляски (Snyder-Conn et al., 1997) и существенно отличается в меньшую сторону от данных для месторождений ХМАО-Югры (Московченко, 2012; Дорожукова, 2004).

Главные источники поступления железа, концентрирующегося в высоких количествах в земной коре, в атмосферу – горные породы и почвы. Несмотря на это, железо также рассматривается и как технофильный элемент. Поступление железа в атмосферный воздух связано с повышенной концентрацией частиц пыли, в которых в процессе окисления железо переходит в растворимую форму (Тентюков, 2005). Наряду с такими химическими элементами, как Al, Ba, Ni, Ca, V, Hg, U, железо относят к металлам, накапливающимся в снеговом покрове в процессе ведения буровых работ (Snyder-Conn et al., 1997). Среднее содержание железа в снеготалой воде месторождений Томской области составляет 86 мкг/л и хорошо согласуется с данными мониторинга снегового покрова месторождения Аляски (76 мкг/л) (Snyder-Conn et al., 1997). Также наши данные весьма близки с таковыми для месторождений сопредельной территории ХМАО-Югры (110 мкг/л) (Московченко, 2012).

Цинк входит в обязательный перечень элементов при ведении экологического мониторинга на лицензионных участках, кроме того, только цинк наряду с As, Se, Sb отнесен к тяжелым металлам целевой группой по выбросам тяжелых металлов, работающей под эгидой Европейской экономической комиссии ООН (Пугин и Юшков, 2010). Цинк считается специфичным элементом сжигания жидкого топлива. Содержания цинка в снеготалых водах месторождений Томской области установлено на уровне фоновых концентраций, 7,5 мкг/л, по данным С.Л. Дорожуковой, для таёжных зон Западной Сибири фоновое содержание цинка составляет 5-28 мкг/л (Дорожукова, 2004). Средняя концентрация цинка снеготалой воды ХМАО-Югры выше и составляет 13 мкг/л (Московченко, 2012).

Хром, наряду с цинком, также является индикаторным элементом влияния нефтепромыслов, а именно поступления в природную среду буровых растворов в процессе бурения (Snyder-Conn at all, 1997). Хром, мышьяк поступают в атмосферный воздух при сжигании ПНГ (Кирюшин и др. 2013), Установлены средние содержания хрома на фоновых участках месторождений подзоны Средней тайги в диапазоне от 0,2 до 6,64 мкг/л (Дорожукова, 2004). Полученные данные в результате мониторинга месторождений ХМАО –Югры свидетельствуют, что наиболее характерным диапазоном содержания хрома является интервал 1-10 мкг/л (Московченко и Бабушкин, 2012). Среднее содержание хрома в снеговом покрове месторождений Томской области составляет 0,51 мкг/л, что свидетельствует о незначительном поступлении хрома в атмосферный воздух.

Ю.А. Израэль указывает на необходимость определения в атмосферных осадках тяжёлых металлов, к которым причисляет следующие: свинец, ртуть, кадмий, мышьяк (Израэль, 1979). Рассмотрим содержания в снеговом покрове вышеприведенных опасных для природной среды металлов.

Ртуть является наиболее токсичным металлом. Повышенные концентрации ртути (0,05 мкг/л) в снеговом покрове территории нефтегазоконденсатных месторождений, по мнению Г.И. Гривы, связаны с их

вертикальной восходящей миграцией вдоль дегазирующих активных разломов и на участках с повышенной проницаемостью пород, о чём свидетельствуют результаты газово-эманационной съёмки по снежному покрову (Грива, 2006). Что касается техногенных источников поступления ртути в районах нефтепромыслов, содержания её исследователи связывают с процессом бурения скважин и эмиссиями природного газа (Snyder-Conn et al., 1997). По данным мониторинга снегового покрова месторождений Томской области, во всех пунктах отбора концентрации ртути – ниже предела обнаружения метода, за исключением одного пункта в 120 метрах от факела с подветренной стороны, где концентрация составила 0,17 мкг/л. Содержания ртути на месторождениях сопредельных территорий составляют 0,04-0,07 мкг/л. Уровни накопления характеризуется значительной сезонной и пространственной динамикой (Московченко, 2012). В зимний период концентрация ртути увеличивается от 0,001 до 0,06 мкг/л (Lu et al., 2001). Несмотря на это, ртуть не оказывает негативного влияния на атмосферу нефтяных месторождений Томской области в зимний период.

Специализация нефтей Западно-Сибирской нефтяной провинции проявляется в повышенной концентрации свинца (Готтих и др., 2012). Возможные источники эмиссий свинца в природную среду – использование моторного топлива, разрушение автомобильных аккумуляторных пластин (Иванов и др., 2010). Среднее содержание свинца в талых водах снега месторождений Томской области – ниже фоновых значений, определённых для снегового покрова подзоны Средней тайги – 2,0-4,0 мкг/л (Дорожукова, 2012), и составляет 1,62 мкг/л. Однако в сравнении со снегом Аляски оно оказывается существенно выше (в 14 раз).

Как упоминалось выше, для нефтей характерно обогащение среди прочих элементов кадмием, мышьяком (Готтих и др., 2012). Кадмий, наряду с Sb, Pb, Cu, по мнению E. Snyder-Conn, накапливается в снеговом покрове нефтяных месторождений в результате процессов горения (Snyder-Conn et al., 1997). Концентрация кадмия, обнаруженная в пробах снега месторождений Томской



области, в среднем, составляет 0,04 мкг/л, в пробах нефтепромысла Аляски – 0,012 мкг/л, тогда как в фоновых районах Аляски на порядок ниже (0,008 мкг/л (Snyder-Conn at al., 1997)). Среднее содержание мышьяка в снеготалой воде нефтяных месторождений Томской области составляет 0,5 мкг/л, что выше на порядок содержания такого в пробах снеговых вод месторождения Аляски Prudhoe Bay (0,084 мкг/л).

Сравнительная характеристика опубликованных данных о микроэлементном составе снегового покрова различных регионов Арктики представлена в табл. 5.3. При нормировании средних содержаний химических элементов, проанализированных в снеготалой воде Томской области на фоновые содержания в талой воде снега Аляски, можно выстроить следующий геохимический ряд. Расчет коэффициентов концентраций проведён только по микроэлементам, которые были обнаружены в фоновом районе Аляски (табл. 5.3).

Sb(283)>Cr(25,5)>Pb(18)>Cu(13,6)>Al(13)>Zn(6,8)>Cd(5)>Ba(4,2)>Ni(3,5)>Mo(2,6)

Таблица 5.3

Микроэлементный состав снеготалой воды различных секторов Арктики, (по данным Г.И. Гривы, 2006) с дополнениями

Элемент, мг/дм <sup>3</sup>	Районы опробования				
	Ямал (Берендеев, 1993)	Низовья Енисея (Соломатин и др., 1989)	Якутия (Макаров и др., 1990)	Аляска, фоновые районы (Snyder-Conn, 1997)	Гренландия (Wolf, 1988)
Zn	1,77	8,49	10	1,1	0,027
Pb	0,77	1,93	1,0	0,006	0,028
V	0,07	-	1,0	-	-
Ni	0,70	0,76	1,5	0,066	-
Cu	0,69	4,63	1,0	0,069	0,0062
Cd	0,002	-	-	0,008	0,00074
Co	-	-	1,0	-	-
Ti	0,0013	-	2,5	-	-
Sr	0,71	0,25	-	16	-
Mn	0,16	4,13	1,5	2,9	-
Fe	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	0,02	-
Hg	-	-	-	0,00289	-
Al	-	-	-	-	17,5

Данные, полученные при анализировании снеготалой воды НГДК Томской области, были сопоставлены с аналогичными из районов Антарктики и Центральной Гренландии, которые в наименьшей степени испытывают влияние промышленности и воздействие трансграничных переносов. Это сравнение показало следующие результаты: концентрации микроэлементов в ядрах льда и снега данных областей отличаются ультраследовыми значениями, несмотря на то, что эти значения постоянно растут с момента индустриальной революции и по настоящее время (Boutron and Patterson, 1986, 1987; Murozumi, 1969).

В качестве информации приведена таблица 5.4, где представлены содержания всех определённых нами методом ИСП-МС химических элементов, в том числе и тех, концентрации которых оказались ниже предела обнаружения метода. Поскольку компонентный состав аэрозолей зависит, в том числе, и от состава нефти, для информации приводится микроэлементный состав таковой из Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции (ХМАО-Югра) (Ронкин и др., 2013). Определение в снеговом покрове, и особенно в жидкой его фазе, редкоземельных элементов – достаточно редкая практика, в таблице также приводится известная нам информация по их содержанию в снеге, подверженном влиянию транспорта в одном из районов Германии (Aubert et al., 2006).

Содержание химических элементов в снеготалой воде месторождений Томской области, площадках мониторинга вблизи дороги (Германия), в твёрдом осадке снега района нефтеперерабатывающего производства Томской области и в нефти месторождения ХМАО-Югры и в подтоварных водах

№ п/п	Элемент, мкг/л	Снеготалая вода месторождений Томской области (9 проб) 2013 г.	Нефти пласта Ю <sub>3-4</sub> Кечимовское месторождение ХМАО (Ронкин и др., 2013)	Законтурные воды, мг/л (Справочник по геохимии, 1990)	Снеготалая вода в (содержание РЗЭ*) вблизи дороги (Германия) (Aubert, 2006)
1	Li	0,0055	7,57	18,3	-
2	Be	н.п.о.	0,046	-	-
3	B	н.п.о.	н.д.	-	-
4	Na	291,2	н.д.	53409	-
5	Mg	36,6	213	374	-
6	Al	41,7	98,7	1,5	-
7	Si	42,1	н.д.	8,81	-
8	P	7,3	1110	-	-
9	K	32,8	663	-	-
10	Ca	285,5	953	6399	-
11	Sc	н.п.о.	0,78	-	-
12	Ti	1,25	33,6	-	-
13	V	н.п.о.	1920	0,33	-
14	Cr	0,52	1,78	0,66	-
15	Mn	5,0	4,77	41,20	-
16	Fe	86,6	439	155,10	-
17	Co	0,27	6	1,75	-
18	Ni	н.п.о.	892	1,75	-
19	Cu	0,59	7,81	1,13	-
20	Zn	7,5	13,8	56,9	-
21	Ga	0,024	0,499	-	-
22	Ge	0,006	0,277	-	-
23	As	0,50	0,249	-	-
24	Se	н.п.о.	н.д.	-	-
25	Br	н.п.о.	н.д.	181	-
26	Rb	0,09	0,437	-	-
27	Sr	1,9	6,14	275	-
28	Y	0,04	0,068	-	-
29	Zr	0,01	0,757	-	-
30	Nb	н.п.о.	н.д.	-	-
31	Mo	н.п.о.	5,71	-	-

№ п/п	Элемент, мкг/л	Снеготалая вода месторождений Томской области (9 проб) 2013 г.	Нефти пласта Ю <sub>3-4</sub> Кечимовское месторождение ХМАО (Ронкин и др., 2013)	Законтурные воды, мг/л (Справочник по геохимии, 1990)	Снеготалая вода в (содержание РЗЭ*) вблизи дороги (Германия) (Aubert, 2006)
32	Ag	н.п.о.	н.д.	-	-
33	Cd	0,04	н.д.	-	-
34	In	н.п.о.	н.д.	-	-
35	Sn	н.п.о.	3,83	-	-
36	Sb	1,8	0,714	-	-
37	Te	н.п.о.	н.д.	-	-
38	Cs	0,007	0,027	-	-
39	Ba	2,6	18,7	350	-
40	La	0,066	0,886	-	0,01031
41	Ce	0,13	1,11	-	0,01893
42	Pr	0,014	0,101	-	0,00197
43	Nd	0,046	0,207	-	0,00826
44	Sm	н.п.о.	0,013	-	0,0016
45	Eu	н.п.о.	0,0195	-	0,00025
46	Gd	0,0098	0,00934	-	0,00199
47	Tb	н.п.о.	0,00133	-	0,00029
48	Dy	н.п.о.	0,00777	-	0,00141
49	Ho	н.п.о.	0,00153	-	0,00028
50	Er	н.п.о.	0,00427	-	0,00075
51	Tm	н.п.о.	0,00064	-	-
52	Yb	н.п.о.	0,0048	-	0,00078
53	Lu	н.п.о.	0,00075	-	-
54	Hf	н.п.о.	0,0158	-	-
55	Ta	н.п.о.	н.д.	-	-
56	W	н.п.о.	н.д.	-	-
57	Re	н.п.о.	н.д.	-	-
58	Au	н.п.о.	н.д.	-	-
59	Hg	н.п.о.	0,0529	-	-
60	Tl	н.п.о.	н.д.	-	-
61	Pb	1,62	5,52	-	-
62	Bi	н.п.о.	0,0254	-	-
63	Th	н.п.о.	0,0156	-	-
64	U	0,0072	1,12	-	-

- нет данных; н.п.о. – ниже предела обнаружения; РЗЭ\* – редкоземельные элементы

Следует отметить, что концентрации в снеготалой воде Sb и As выше их содержаний в нефти в 2 и 2,5 раза соответственно. Как упоминалось, по данным

Р.П. Готтих, для нефтей характерны повышенные концентрации данных элементов (Готтих и др., 2012). Возможно, при термических процессах происходит концентрирование таковых в аэрозолях, если не принимать во внимание летучие свойства мышьяка. Вероятны и другие источники поступления этих элементов в атмосферный воздух.

Что касается содержания редкоземельных элементов в снеготалой воде, то концентрации La, Ce, Pr, Nd, Gd в снеге месторождений Томской области выше, нежели в зоне влияния автомагистрали Германии, в 5-7 раз. Не упомянутые редкоземельные элементы, напротив, выше в снеге Германии, а в снеговом покрове изучаемого нами района Томской области они не обнаружены, что может быть связано с возможностью аналитики.

Таким образом, при рассмотрении уровней концентрации элементов, полученных в результате мониторинга снегового покрова нефтедобывающих районов Томской области с результатами мониторинга регионов с аналогичной спецификой производства, обнаружено, что содержания химических элементов снеготалой воды нефтепромыслов Томской области оказываются ниже, либо не превышают таковые в снеге сравниваемых территорий.

Тем не менее, несмотря на следовые концентрации изученных элементов, при анализе литературы по фоновым содержаниям химических элементов можно заключить, что снеготалая вода Томской области характеризуется повышенными концентрациями **Sb, Cr, Pb, Zn, Ba, As**, что согласуется с выводами (Московченко, 2010) о том, что нефтедобывающее производство проявляется в увеличении содержания цинка, а также информацией, подтверждающей, что барий и хром являются индикаторными элементами процессов бурения (Snyder-Conn at al., 1997). Повышенные значения цинка и свинца в снеготалой воде обычно наблюдаются при пониженном значении pH (Моисеенко, 2003). Также близки нашим и выводы, свидетельствующие о специфичных элементах зоны влияния газоперерабатывающего комплекса, которыми являются Ba, Ni, Co, Mn, Cu (Быстрых и др.). Следует добавить, что один из типоморфных элементов твёрдого осадка снега районов нефтедобычи

Томской области, по данным Е.Г. Язикова, – Ва (Язиков, 2006). Что касается редкоземельных элементов, то повышенными в районе НГДК Томской области являются **La, Ce, Pr, Nd, Gd**.

### **5.2.2 Сопоставление данных опробования снегового покрова НГДК с фоновыми районами Западной Сибири и Томской области**

ПДК вредных веществ для снеготалой воды не установлены, хотя некоторые исследователи сравнивают с ПДК для рыбохозяйственных водоёмов (р.х.) (Грива, 2006; Дорожукова, 2004), ПДК в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (Иванов и др., 2010). Однако мы придерживаемся мнения, что более корректен для сравнения региональный фоновый участок. Выше было проведено сравнение наших данных с данными для фонового участка Арктики, который можно считать глобальным фоном. Таким образом, возникает вопрос о выборе регионального фонового участка, с которым можно сравнивать содержания элементов в изученных пробах снеготалой воды, отобранных в районах воздействия нефтедобывающего комплекса. При определении фоновых концентраций в природных средах в первую очередь должны рассматриваться относительно незагрязнённые места с климатическими и другими характеристиками среды, соответствующие таковым в изучаемом районе (Баргальи, 2005).

Мы сравнили результаты, полученные при изучении данных по районам НГДК, со сведениями о химическом составе образцов талой воды снега, которые были отобраны по профилю исследований в Шегарском районе Томской области (Большунова, 2011 г.), принятом за условный фоновый район для Томского региона. Данный район отмечается невысоким уровнем промышленного производства, а среди занятий местного населения преобладает сельское хозяйство. Отобранные в Шегарском районе пробы снега, были проанализированы аналогично нашим, методом ИСП-МС. Данные сравнения результатов анализов по некоторым химическим элементам представлены в таблице 5.5. Также в таблицу включены средние значения

концентраций химических элементов, полученные при анализе проб условно фоновых пунктов, расположенных непосредственно на месторождении, т.е. находящихся на максимальном удалении от источников эмиссий (Гендрин и др., 2006).

Таблица 5.5

Содержания некоторых химических элементов (мкг/л) в снеготалой воде снега районов НГДК, Шегарского района Томской области и ледника Большой Актру (Горный Алтай)

Элементы	Содержание элементов в снеготалой воде районов НГДК Томской обл. (9 проб), 2011 г.					Кс, ед.	Медианное среднее в снеготалой воде из Шегарского района (20 образцов)	Кс**, ед.	Среднее в снеготалой воде ледника Большой Актру (Рихванов и др., 2008)
	Среднее для фоновых площадей месторождений	Для точек мониторинга							
		Хср	max	min	Медианное среднее				
Li	0,25	0,25±0,2	0,39	0,13	0,31	0,99	0,072±0,01	4,30	0,34
Be	0,0005	0,004±0,0001	0,005	<0,0004	0,0005	2,4	<0,0001	4,5	н.д.
B	<0,002	<0,002	0,0027	<0,002	<0,002		<0,002	1,0	н.д.
Na	1188	4779±2077	7491	172	2023	1,55	629±174	3,21	410,8
Mg	153	125±39	127,5	97,0	116	0,74	288±141	0,47	232,5
Al	0,44	1,2±0,9	1,47	0,208	0,977	1,83	3,59±1,8	0,27	8,94
P	0,3	0,45±0,11	19,31	<0,77	0,38	1,0	20,3±12,9	0,02	н.д.
K	86,8	133±83,0	151,1	60,5	98,9	1,13	199,0±151,0	0,50	864,3
Ca	306,0	262,0±153,0	2956	210,9	319,5	2,56	1199,0±333,0	0,28	916,3
V	0,06	0,06±0,01	0,08	0,04	0,0	0,68	0,15±0,11	0,41	0,97
Cr	0,025	0,12±0,06	0,18	0,063	0,093	4,47	1,0±0,01	0,09	1,66
Mn	6,06	3,08±1,0	3,42	1,17	2,53	0,51	2,31±0,9	1,09	64,19
Fe	0,86	0,88±0,5	0,95	0,142	0,950	0,69	40,16±9,0	0,02	3540,4
Co	0,01	0,013±0,002	0,015	0,01	0,011	2,30	0,055±0,0	0,20	0,55
Ni	0,0074	0,006±0,002	1,54	<0,009	0,009	0,44	<0,002	4,5	1,45
Cu	<0,139	0,08±0,03	5,17	<0,139	0,07	13,5	0,639±1,0	0,11	3,77
Zn	6,4	5,9±2,9	24,9	2,08	5,8	1,15	5,3±1,7	1,09	8,53
As	0,19	0,21±0,08	0,24	0,12	0,16	2,37	0,098±0,01	1,63	2,12
Sr	12,6	2,8±1,2	32,44	1,56	3,37	0,72	4,9±1,2	0,68	8,95
Mo	0,06	0,06±0,045	0,14	<0,033	0,075	1,06	0,04±0,02	1,83	0,17
Cd	0,03	0,004±0,002	0,052	<0,009	0,004	0,53	0,0023±0,01	0,23	0,1
Ba	0,78	0,77±0,3	1,07	0,47	0,94	1,02	5,22±1,0	0,18	9,01
Pb	0,09	0,017±0,006	1,92	<0,023	0,029	6,74	0,075±0,03	0,38	1,1
Th	0,084	0,078±0,002	0,108	0,07	0,035	0,93	0,001±0,01	25,1	0,02
U	0,005	0,004±0,001	0,006	0,003	0,004	0,80	0,002±0,01	2,05	0,01

Кс – превышение среднего (Хср) над фоном месторождения; Кс\* – превышение медианного среднего значения района НГДК над медианным средним значением Шегарского района.

Если сопоставить итоги, полученные в процессе анализа показателей фоновых площадок и мониторинговых точек на месторождениях, обнаруживается, что в большей части фоновых проб концентрации химических элементов превосходят их содержания в точках мониторинга. Можно предположить, что источники, расположенные на близлежащих месторождениях, воздействуют на условно фоновые пункты отбора проб, которые находятся на максимальном удалении от источников эмиссии.

В силу того, что по ряду элементов в выборках имеются весьма высокие коэффициенты вариации, а также завышаются средние значения из-за проб с аномально высоким содержанием элементов, оценка параметров проводилась по медианному значению. Так, при сравнении медианных значений концентраций химических элементов в снеготалой воде из районов НГДК и Шегарского района Томской области, можно увидеть превышение концентраций элементов в талой воде снега из районов НГДК над аналогичными в Шегарском районе по следующим элементам: Li, Be, Na, Ni, As, Mo, Th, U в 1,6 – 25 раз. Тогда как превышения содержаний элементов снеготалой воды из Шегарского района над показателями района НГДК наблюдается для Mg, Al, P, K, Ca, Cr, Fe, Co, Cu, Sr, Cd, Ba, Pb в 1,5 – 42 раза. Нам представляется, что аномально высокие концентрации химических элементов, обнаруженные в группе проб по профилю в Шегарском районе, могут демонстрировать зоны и очаги эндогенного массопереноса вещества. Об этом свидетельствует их пространственная связь с тектонической границей палеозойского выступа фундамента, который был обнаружен посредством сейсморазведочных работ МОГТ-2D (метод общей глубинной точки), и предполагаемой неструктурной ловушкой, прогнозируемой залежи углеводородов (Соболев, 2013). Существует еще одно обстоятельство, которое говорит в пользу того, что в данном районе имеют место быть глубинные сквозьформационные потоки, обогащенные химическими элементами. Речь идет о гидрохимической хлорид-натриевой аномалии, существующая в палеогеновых водах Томского водозабора в районе пос. Козюлино. Есть мнение,



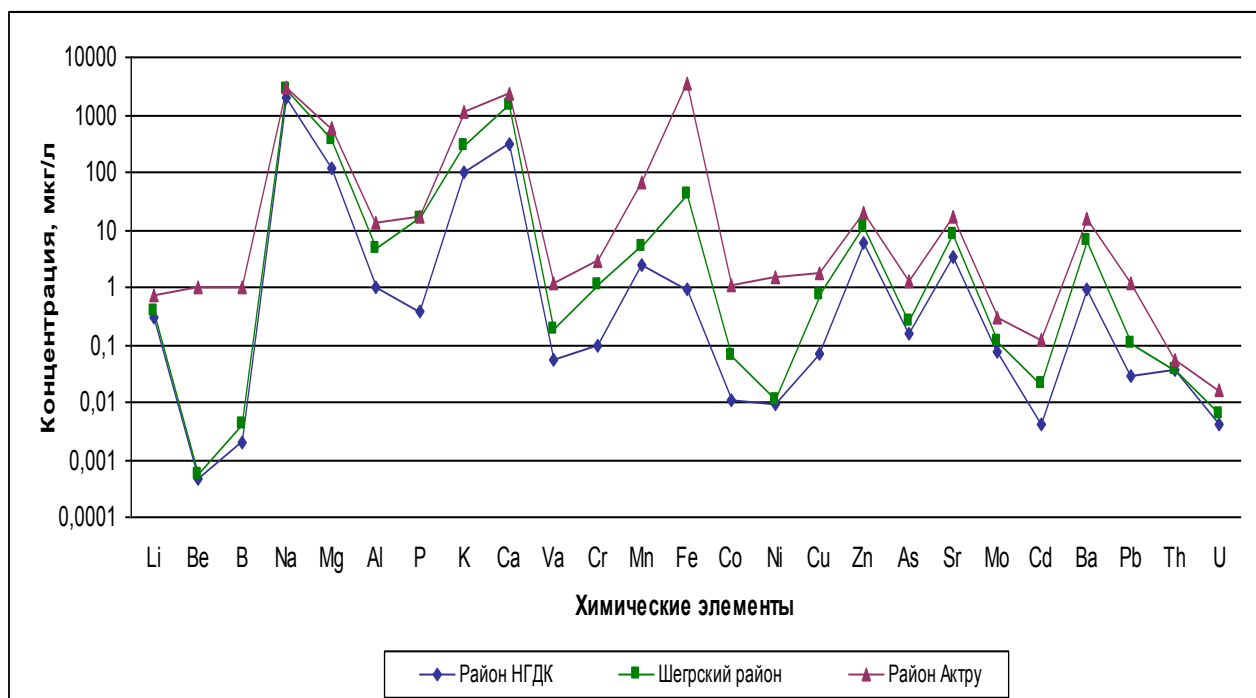
что возникновение данной аномалии связано с поступлением минерализованных меловых и палеозойских вод (Колокова, 2003). Итоги наземного изучения в рамках этой аномалии продемонстрировали обогащенность снегового покрова углеводородными газами и высокие концентрации Cu, Al, Fe в снеготалой воде, которые отличаются от фоновых значений на порядок (Соболев и Рихванов, 2009).

Поскольку значительная часть территории Томской области и смежные области подвержены техногенному воздействию (предприятия нефтедобывающего комплекса, ядерно-топливного цикла, металлургическое производство, нефтехимическое производство и т. д.), представляется интересным выбрать для сравнения результатов данные района Западно-Сибирского региона с минимальным воздействием промышленности. Материалы, полученные при анализировании снеготалой воды из ледников Алтая (ледник Большой Актру) (Рихванов и др., 2008), а также снеготалой воды территории НГДК Томской области, представлены для сравнения в таблице.

При рассмотрении данных обнаруживается, что более высокие концентрации химических элементов в основном присутствуют в снеготалой воде ледника Актру (Горный Алтай). Из общего ряда выделяется только концентрация тория, содержание которого больше в 1,7 раз, и натрия, содержание которого в 5 раз больше по сравнению с концентрациями последних в снеготалой воде из ледника.

Вышесказанное свидетельствует о том, что область нахождения ледника подвергается значительному воздействию промышленных предприятий Рудного Алтая (Восточно-Казахстанский промышленный район). Предприятия цветной металлургии – такие, как свинцово-цинковый комбинат, титаномагнийевый комбинат, металлургический завод и другие заводы г. Усть-Каменогорска, находящегося в Восточно-Казахстанской области, – имеют свою специфику. Кроме основных компонентов, которые извлекаются из руд (цинк, свинец, титан, медь, магний, алюминий, марганец), существует и перечень попутных элементов, также присутствующих в рудах, а значит, и

наличествующих в составе выбросов предприятий металлургии. Графики распределения элементов в снеготалой воде из районов НГДК, Шегарского района Томской области, и территории ледника, представлены на рис. 5.3.



**Рис. 5.3.** Распределение химических элементов в снеготалой воде районов НГДК Томской области, Шегарского района Томской области и Актру (Горный Алтай)

Исследование геохимических свойств талой воды некоторых антарктических областей (Planchon et al., 2002) и снеготалой воды регионов НГДК Томской области демонстрирует повышенное содержание концентраций химических элементов в последней на 5-7 порядков.

Подытоживая, можно сделать вывод о том, что при обработке результатов анализов снеготалой воды наиболее приемлемым представляется сравнение данных, полученных нами при наблюдении за снеговым покровом НГДК Томской области, с данными по Шегарскому району Томской области, характеризующегося невысоким уровнем промышленного производства, который, как мы отмечали выше, может рассматриваться в качестве местного регионального фона.

В связи с кратким списком элементов, при изучении которых выявлены превышения, в основном незначительные, по комплексу исследованных

химических элементов мы можем говорить о невысокой степени трансформации геохимических сред в районах НГДК Томской области, который слабо выделяется на фоне глобальных атмосферных выпадений. Тем не менее, в результате сравнения данных территории влияния НГДК с результатами анализов снеготалой воды Шегарского района, выявлены более высокие концентрации в снеготалой воде НГДК таких элементов, как **литий, бериллий, натрий, никель, мышьяк, молибден, торий, уран**. Можно предположить, что превышения химических элементов связаны с выбросами загрязняющих веществ, которые образуются в процессе сгорания попутного нефтяного газа на факельных установках, в печах подогрева нефти, при эксплуатации дизельных электростанций, транспортной техники. Также это может объясняться дальними переносами загрязняющих веществ из других районов и областей.

*Геохимическими особенностями снеготалой воды НГДК Томской области являются повышенные содержания  $Sb$ ,  $Cr$ ,  $Pb$ ,  $Zn$ ,  $Ba$ ,  $As$ . Эта среда также характеризуется низкими показателями  $pH$ , повышенными концентрациями нитратов, хлоридов, фенолов и нефтепродуктов.*

## **ГЛАВА 6. РЕГИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛИШАЙНИКОВ-ЭПИФИТОВ, ОТРАЖАЮЩИЕ АНТРОПОГЕННЫЕ И ПРИРОДНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЙОНОВ**

### **6.1 К вопросу о выборе фоновых концентраций химических элементов в лишайниках-эпифитах**

Степень пространственно-временных изменений концентраций элементов, поступающих из антропогенных или естественных источников, может быть выявлена путём сравнения с эталонными районами или с фоновыми значениями таковых в образцах того же вида растений (Баргальи, 2005). Существует практика использования данных, полученных при анализе гербарного материала (Purvis et al., 2007; Minganti et al., 2014 и др.). Однако, несмотря на возможность получить уникальные для исследования данные по изменению концентрации химических элементов в лишайниках в течение длительного времени, есть вероятность загрязнения гербарного материала в процессе его хранения, к тому же существует вероятность ошибки в связи с единичными пробами материала, взятого в гербарии. В этой связи для сравнения данных, полученных в ходе лишеномониторинга антропогенно-загрязнённых территорий, необходимо располагать фоновыми концентрациями определяемых химических элементов в лишайниках. По мнению Ниебора, фоновыми считаются концентрации, сохраняющие относительное постоянство с расстоянием (Nieboer and Richardson, 1981). Определение фоновых концентраций – сложная задача в связи с гетерогенностью субстратов, влиянием на накопление природных источников, ограничений, связанных с пределами аналитических измерений (Бязров, 2002). К тому же в результате высокой индустриализации умеренных широт Северного полушария происходит перенос загрязняющих веществ в относительно чистые районы (Carignan and Gariepy, 1995). Для выбора фона обычно руководствуются фактором удаленности оцениваемого участка от источников выбросов. Однако

следует понимать, что в настоящее время таких районов практически остаётся всё меньше, и, даже в случае отсутствия антропогенного воздействия, имеют место трансграничные переносы загрязняющих веществ, которые для определённых регионов оказывают более сильное влияние, нежели локальные источники (Московченко и Валеева, 2011).

Многие исследователи ставят задачу выбора фонового участка для определения фоновых уровней содержания химических веществ. Например, М. Конти с авторами приходят к выводу, что даже в практически незатронутых антропогенной деятельностью отдалённых районах Аргентины (южная Патагония), наблюдаются несколько повышенные концентрации кадмия, кобальта, никеля, свинца, олова и вольфрама (Conti et al., 2009). Так, существуют и природные факторы, определяющие повышенный региональный фон для некоторых химических элементов. Типы растительных поясов и характеристики субстрата, климат также оказывают влияние на содержание химических элементов в лишайниках (Loppi et al., 1999; Bargagli, 1990; Markert, 1992; Corapi et al., 2014). По данным Б. Маркерта, даже «нормальные» концентрации следовых элементов в растениях, произрастающих в различных незагрязнённых районах, существенно варьируют (Markert, 1992). Не говоря о межвидовых различиях в уровнях накопления элементов, зачастую талломы одного вида лишайников имеют свои отличительные особенности (Godinho et al., 2009). В материале Россбаха и Ламбрехта (Rossbach и Lambrecht, 2006) показано, что лишайники одного вида, отобранные в различных географических районах мира, имеют отличные концентрации химических элементов. Элементное поглощение лишайниками зависит от некоторых экологических факторов, морфологических особенностей, характеристики природных условий, свойств элементов (Garty, 2001). Определиться с выбором фонового участка – достаточно непростая задача.

В нашей работе сделана попытка оценить влияние эколого-геохимических факторов на уровни накопления химических элементов в эпифитных лишайниках, отобранных в практически незатронутых

антропогенной деятельностью участках. Кроме того, мы попытались установить некие усреднённые фоновые концентрации химических элементов в эпифитных лишайниках, нивелируя особенности каждого из рассмотренных районов.

Отбор проб эпифитных лишайников осуществлялся в четырёх районах Западной и Средней Сибири и одном районе Центральной Европы: Томская область, Томский район (юг, юго-восток района, наименее подверженный влиянию Томск-Северской промышленной зоны (Большунова и др., 2014)); Кемеровская область (отроги Кузнецкого Алатау); Иркутская область (Черемховский район, окрестности с. Голуметь); Республика Бурятия (забайкальский национальный парк, БЧП); Австрия (Зиммеринг, восточные Альпы).

Следует отметить, что все вышеперечисленные территории характеризуются значительной удалённостью на многие десятки и сотни километров от крупных промышленных центров. Каждая из этих территорий характеризуется своими особенностями геологического строения, типом почв, своими чертами климата. В Австрии были отобраны виды *Pseudo Evernia furfuracea*, *Hypogymnia physodes*, *Hypogymnia tubulosa*, *Usnea filipendula*. В России – *Hypogymnia physodes*, *Evernia Mesomorpha*, *Usnea hirta* и др.

Полученные в результате анализа методом ИНАА данные о химическом составе лишайников различных регионов представлены в табл. 6.1. Также для сравнения приведены фоновые концентрации эпифитных лишайников вида *Evernia*, приведенные Р. Баргальи в его монографии (Баргальи, 2005).

Сравнительная характеристика элементного состава эпифитных лишайников различных регионов (мг/кг, зола)

Химические элементы, мг/кг	Томская обл., среднее±σ (13 проб)*	Кемеровская обл., среднее±σ (3 пробы)	Иркутская обл. (1 проба)	Республика Бурятия среднее±σ (4 пробы)	Австрия, Зиммеринг (1 проба)	Среднее по всем фоновым участкам	Пределы фоновых концентраций (Баргальи, 2005), сухое в-во**
1	2	3	4	5	6	7	9
<i>Na</i> , %	$0,7 \pm 0,2$ 0,28-1,04	$0,8 \pm 0,2$ 0,63-1,18	0,5	$1,5 \pm 0,7$ 0,43-2,1	0,7	$1,1 \pm 0,6$	Н.д.
<b>Ca</b> , %	$8,5 \pm 3,8$ 1,7-13,7	$12,4 \pm 3,7$ 8,47-16,03	12,0	$4,9 \pm 1,4$ 3,8-6,6	13,1	$8,8 \pm 4,5$	Н.д.
<i>Sc</i>	$7,9 \pm 3,4$ 3,9-15,9	$8 \pm 2,5$ 6,02-10,91	7,4	$8,5 \pm 0,8$ 7,6-9,6	4,5	$8,7 \pm 2,1$	Н.д.
<b>Cr</b>	$82,8 \pm 56,2$ 34,3-178	$67,8 \pm 23,6$ 53,8-95	57,3	$42 \pm 9$ 33-52	281,0	$87,7 \pm 68,5$ ***	<b>&lt;1-5</b>
<i>Fe</i> , %	$2,3 \pm 0,9$ 1,1-4,3	$2,3 \pm 0,7$ 1,9-3,1	1,9	$2,8 \pm 0,3$ 2,3-3,1	3,1	$2,7 \pm 0,5$	0,015-0,030
<b>Co</b>	$12,3 \pm 7,2$ 6-159	$13,2 \pm 2,8$ 11,5-16,6	16,9	$12,3 \pm 1,3$ 10,9-13,5	12,2	$15,3 \pm 6,5$	<0,1-0,2
<b>Zn</b>	$1220 \pm 395$ 921-1668	$1349 \pm 86$ 1250-1403	4316, 0	$987 \pm 96$ 975-1099	2331,0	$1166 \pm 256$ ***	20-70
<b>As</b>	$7,8 \pm 3,4$ Н.п.о.-9,2	$10,2 \pm 0,8$ Н.п.о.-10,67	Н.п.о.	$0,3 \pm 0,1$ 0,3-0,4	Н.п.о.	$5 \pm 4,3$	0,3-1,5
<b>Br</b>	$26,4 \pm 14,4$ 15,2-32,2	$164 \pm 7,6$ 160-173	47,5	$115 \pm 17$ 100-139	409,7	$130 \pm 30$ ** *	Н.д.
<b>Rb</b>	$80,8 \pm 20,5$ 49-100	$113,8 \pm 37$ 96-157	149,2	$223 \pm 161$ 127-464	112,1	$188 \pm 113$	Н.д.
<b>Sr</b>	$389,6 \pm 138,4$ 236-565	$516 \pm 62$ 449-563	799	$973 \pm 486$ 516-1643	364	$665 \pm 397$	5-20
<b>Ag</b>	Н.п.о.	$6,3 \pm 2,3$ 4,6-9	4,7	$4,43 \pm 2,9$ 1,8-8,6	0,8	$3,8 \pm 3$	<b>&lt;0,1-0,3</b>
<b>Sb</b>	$3,4 \pm 2,1$ 0,9-7,7	$3,2 \pm 1,2$ 2,3-4,6	1,4	$1,1 \pm 0,4$ 0,8-1,7	8,6	$3,2 \pm 2,2$	<b>&lt;0,1-0,3</b>
<i>Cs</i>	$3,0 \pm 1,7$ 1,6-6,8	$5,1 \pm 1,6$ 3,7-6,9	2,5	$4,2 \pm 1,6$ 3,3-6,7	4,1	$4,6 \pm 1,4$	Н.д.
<b>Ba</b>	$523 \pm 177$ 220-791	$572 \pm 67$ 517-647	5009	$751 \pm 183$ 526-915	547	$672 \pm 153$ * **	8-20
<i>La</i>	$25,9 \pm 10,1$ 10-44,3	$24 \pm 5,8$ 20,3-30,76	23,7	$40,8 \pm 16,5$ 18,6-54,8	15,92	$33 \pm 13$	Н.д.
<i>Ce</i>	$42,9 \pm 16,1$ 23,9-82,9	$42 \pm 10,7$ 34,6-54,6	39,3	$66,4 \pm 24,2$ 34,7-85,4	40,8	$54 \pm 19$	Н.д.
<i>Nd</i>	$21,2 \pm 8,1$ Н.п.о.-30,3	$14,4 \pm 8,5$ 0,5-17,5	27,1	$31,9 \pm 16,7$ 14,4-47	3,7	$22 \pm 14$	Н.д.
<i>Sm</i>	$3,8 \pm 1,4$ 1,5-6,5	$3,9 \pm 1,1$ 3,01-5,3	3,4	$4,2 \pm 1,1$ 2,7-5,1	2,6	$4,4 \pm 1,2$	Н.д.
<i>Eu</i>	$0,9 \pm 0,3$ 0,6-1,6	$0,8 \pm 0,3$ 0,6-0,9	0,7	$1,2 \pm 0,4$ 0,7-1,6	0,7	$1,0 \pm 0,4$	Н.д.
<i>Tb</i>	$0,6 \pm 0,2$ 0,3-3,5	$0,6 \pm 0,2$ 0,4-0,81	0,5	$0,6 \pm 0,2$ 0,4-0,9	0,3	$0,60 \pm 0,2$	Н.д.
<i>Yb</i>	$2,1 \pm 0,7$ 1-3,5	$1,5 \pm 0,5$ 1,1-2,1	1,9	$1,2 \pm 0,8$ 0,2-2,2	0,8	$1,7 \pm 0,9$	Н.д.

Химические элементы, мг/кг	Томская обл., среднее±σ (13 проб)*	Кемеровская обл., среднее±σ (3 пробы)	Иркутская обл. (1 проба)	Республика Бурятия среднее±σ (4 пробы)	Австрия, Зиммеринг (1 проба)	Среднее по всем фоновым участкам	Пределы фоновых концентраций (Баргальи, 2005), сухое в-во**
<i>Lu</i>	$0,3 \pm 0,1$ 0,14-0,5	$0,3 \pm 0,04$ 0,26-0,34	0,3	$0,2 \pm 0,02$ 0,2-0,6	0,2	$0,3 \pm 0,1$	Н.д.
<i>Hf</i>	$3,7 \pm 1,4$ 2,4-6,9	$2,9 \pm 1,0$ 2,1-4,0	2,6	$4,5 \pm 2$ 2,1-6,7	1,4	$4 \pm 1,6$	Н.д.
<i>Ta</i>	$0,8 \pm 0,3$ 0,5-1,6	$0,6 \pm 0,5$ 0,6-0,7	0,2	$0,9 \pm 0,5$ 0,002-1,5	0,2	$0,8 \pm 0,3$	Н.д.
<i>Au</i>	$0,06 \pm 0,02$ Н.п.о.-0,064	Н.п.о.	0,05	Н.п.о.	0,06	$0,003 \pm 0,0017$	Н.д.
<i>Th</i>	$5,9 \pm 3,1$ 2,7-12,6	$4,3 \pm 0,1$ 4,2-4,4	4,4	$8,9 \pm 3,2$ 4,5-12	3,6	$7,4 \pm 3,2$	Н.д.
<i>U</i>	$3,4 \pm 2,1$ 1-6	$2,34 \pm 0,9$ 1,5-3,3	2,1	$4,7 \pm 2,2$ 1,5-633	0,002	$4,3 \pm 1,9$	Н.д.
<i>Ad, %</i>	4,1	4,7	3,4	4,4	1,3		
<i>La/ Yb</i>	12,1	15,6	12,5	34,6	19,5		
<i>Th/ U</i>	1,7	1,9	2,1	1,9	>>5	2,2	

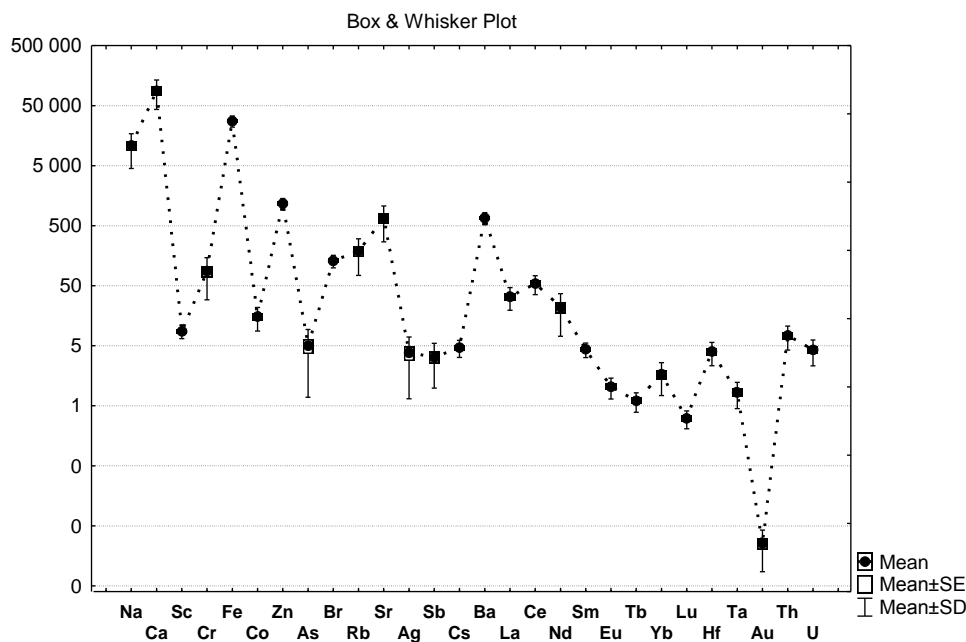
\* усреднённое значение по данным мониторинга 2006 и 2013гг.

\*\*диапазоны фоновых концентраций (Баргальи) в воздушно-сухой массе эпифитных лишайников-биомониторов Evernia – (с небольшой степенью воздействия почвы и атмосферных поллютантов), полученные в результате обобщения данных по материалам многих исследователей.

\*\*\* среднее по фоновым участкам без учёта вклада аномально высоких значений для территорий Иркутской обл. (Zn, Ba), Австрии (Zn, Cr, Br)

Синим выделены элемент, с близкими, относительно выдержанными уровнями накопления

Средние значения химических элементов в лишайниках всех фоновых районов представлены на рис. 2.



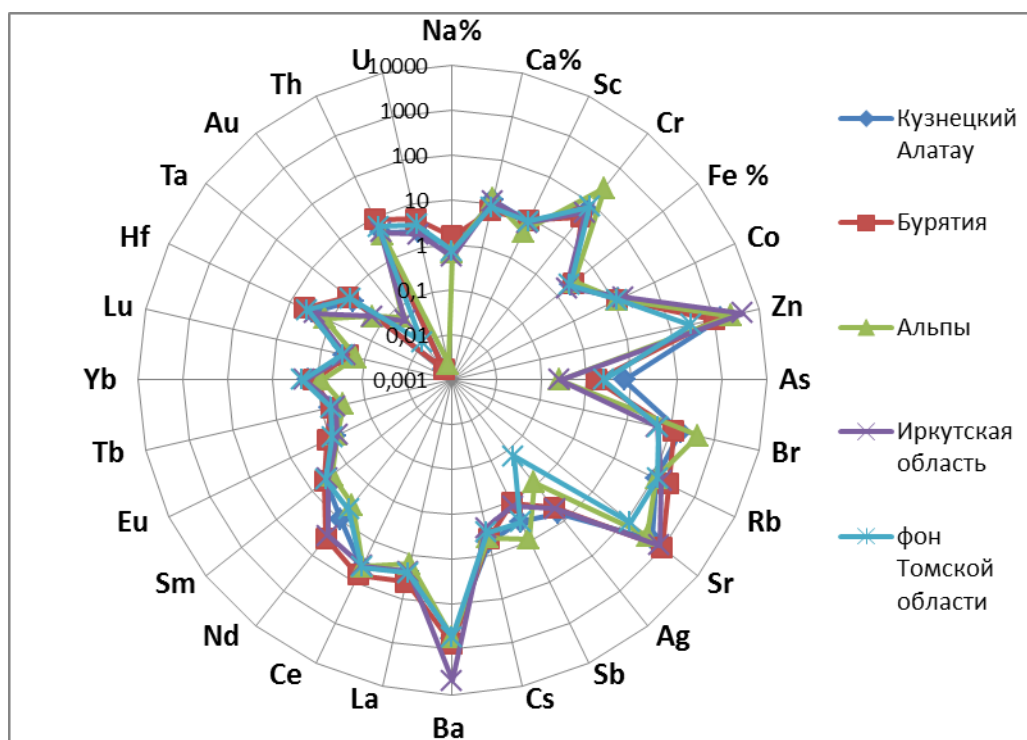


**Рис. 6.2** Средние содержания химических элементов в золе лишайников фоновых районов и доверительный интервал их определения. Мг/кг золы, шкала логарифмическая.

Анализ табличных данных (Табл. 6.1) и круговых диаграмм (рис. 6.3) свидетельствует о достаточно близких уровнях накопления, укладывающихся в доверительный интервал определений таких 16 элементов, как La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Th, Sc, Fe, Co, Ca, Na, Rb, Cs, а также группы из 12 элементов: Cr, Zn, As, Br, Sr, Ag, Sb, Ba, Nd, Ta, Au, U, для которых наблюдаются более значимые различия в оценке их средних для каждого типа фоновых участков.

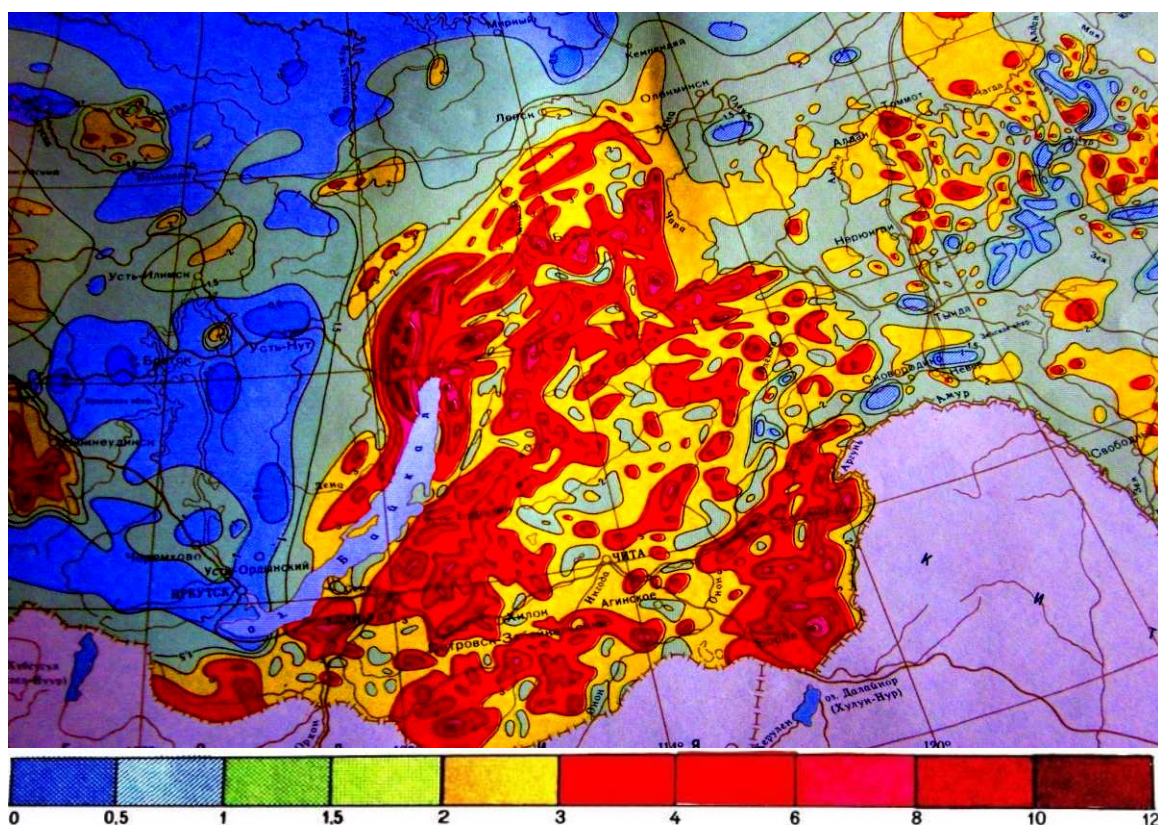
Можно высказать предположение, что первая группа элементов, по-видимому, обусловлена общим глобальным фактором накопления элементов в атмосфере, например, общий пылевой перенос минерального вещества почв и земной коры наноразмерного уровня (Th, Hf, Sc и значительная часть редких земель) и др.

Тогда как вторая группа элементов, по-видимому, отражает как природные ландшафтно-геохимические и геологические особенности расположения оцениваемых фоновых участков, так и специфику региональных потоков. К последнему можно отнести накопление ряда химических элементов в лишайниках Австрийских Альп, которое характеризуется минимальными содержаниями большинства изученных компонентов. Исключение составляют **хром, бром**, некоторое повышенное значение **сурьмы и золота**. Повышенные содержания хрома и брома, приближающиеся к таковым для районов нефтегазодобычи на севере Томской области (Большунова и др., 2005), возможно отражают влияние нефтеперерабатывающих, а хром – металлообрабатывающих производств предприятий Австрии, Германии, Швейцарии.



**Рис. 6.3** Содержания элементов в лишайниках различных регионов, мг/кг в золе. Шкала логарифмическая.

На наш взгляд, наиболее ярким примером влияния ландшафтно-геохимического и литогенного факторов на особенности химического состава лишайника является территория Баргузино-Чевыркуйского перешейка (БЧП) озера Байкал (р. Бурятия), расположенного в пределах развития Ангаро-Витимского гранитоидного батолита, имеющего ярко-выраженную радиогеохимическую специфику по Th и U (рис. 6.4), и проявлением активных современных геологических и рудообразующих процессов (Мясников и др., 2008; Рихванов и др., 2013).



Шкала содержания урана (радия)  $10^{-4}$  %

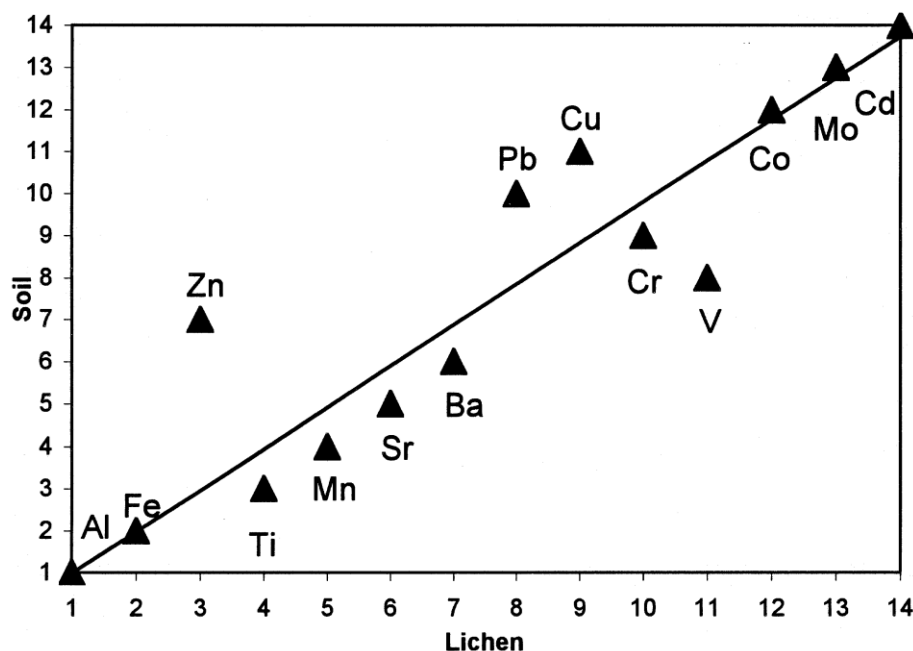
**Рис. 4.** Фрагмент карты содержания урана (радия) территории России (ред. Г.Н. Михайлов / Всероссийский научно-исследовательский институт разведочной геофизики. — 1995.) в районе Бурятии и рассматриваемой территории БЧП

Район БЧП расположен на территории Забайкальского национального парка и входит в перечень особо охраняемых территорий России. Участок пробоотбора характеризуется наличием геохимической аномалии. По мнению Л.П. Рихванова (Рихванов и др., 2013), существование этого специализированного радиогеохимического комплекса пород способно обеспечивать в процессе их выветривания выщелачивание урана, а также его поступление на различные геохимические барьеры. Об этом свидетельствуют anomalously высокие концентрации урана и неодима в донных отложениях ручья Арангатуй, в торфяниках. По данным А.А. Мясникова с соавторами (Мясников и др., 2008), в коренных породах (гранитах), илах, поверхностных водах определяются высокие концентрации Sr, Th, U, Ba, TR. Эти данные

хорошо коррелируют с результатами исследования элементного состава лишайников, в золе которых наблюдается повышенное (в сравнении с др. изучаемыми районами) содержание **урана** до 6,3 г/т в золе, учитывая тот факт, что питание лишайников преимущественно атмосферное. Помимо урана, некоторое повышенное концентрирование наблюдается для **Na, Rb, Sr, Ba, Hf, Ta, Th**, группы **редких земель (La, Ce, Nd)**, отражающих специфику гранитного субстрата данного района. Атмосферные выпадения поступают в лишайники либо в жидком состоянии (осадки), либо в сухом – вследствие седиментации аэрозолей. Кроме того, минеральные вещества могут попадать в лишайники в виде пыли, содержащей многие химические элементы (Бязров, 2002).

Несмотря на то, что долгое время лишайники рассматривались как биомониторы загрязняющих веществ атмосферного воздуха, лишь недавно стало очевидно, что загрязняющие вещества попадают в лишайники и из других источников: субстрата, почвы, пыли, содержащих многие химические элементы (Bargagli, 1990; Loppi et al.; 1999, Бязров, 2002).

Отношения концентраций элементов в лишайнике *P. sulcata* и в почвах по данным С. Лоппи показаны на рис.6.5.



**Рис. 6.5** Диаграмма рядов концентрации элементов в лишайниках и почве (Loppi et al., 1999)

Содержания литофильных элементов, находящихся в высоких концентрациях в земной коре (Al, Fe) и элементов в очень низких (Cd, Co, Mo), оцениваются на одном уровне и в почвах, и в лишайниках. Однако некоторые элементы, а именно, медь, свинец и цинк, наблюдаются в лишайниках в более высоких содержаниях, чем в почвах. Эти элементы, как известно, поступают в лишайник в результате антропогенной деятельности (Garty, 1993).

Почвы БЧП преимущественно щебнистые, легкосмываемые осадками и развеваемые ветром при отсутствии растительности. Таким образом, высокие концентрации перечисленных химических элементов можно объяснить выветриванием и переносом мельчайших частичек почв, коренных пород, капель воды, их захватом и поглощением лишайниками. Тогда как поступление химических элементов из почвы по схеме: корни-древесина-кора-лишайник, возможно, но не доказано (Баргальи, 2005).

В литературе встречается информация о воздействии на лишайники источников естественной радиоактивности, в т.ч. рудников по добыче урана (Бязров, 2002). Так, в работе М. Дж. Маклина с соавторами (McLean et al., 1998) приводится информация о накоплении урана лишайниками, произрастающими в районе добычи урановых руд; М. Шеппард и Д. Тибо аналогично указывают на то, что концентрации урана в растениях, в т.ч. лишайниках, отражают концентрации такового в почвах и коренных породах (Sheppard and Thibault, 1984). Е. Ниебор приходит к выводу, что захват частиц лишайниками и мхами в районах урановых рудников является важным элементом накопления химических веществ (Nieboer et al., 1982). Данные, представленные в табл. 6.2, подтверждают вышеприведённые выводы и демонстрируют тесную связь между элементами, содержащимися в коренных породах (гранит), в донных отложениях, в воде источника с таковыми в лишайниках, произрастающих на БЧП.

Таблица 6.2

Некоторые химические элементы гранитов, илистых отложений, воды поверхностного источника (по Мясникову), лишайников Баргузино-Чивыркуйского перешейка, мг/кг

Химические элементы, мг/кг	Лейкократовые граниты Ангаро-Витимского батолита у ист. Арангатуйский	Ил ист. Арангатуйский	Вода ист. Арангатуйский мкг/дм <sup>3</sup>	Лишайник (зола)/ лишайник (в пересчёте на сухое вещество), наши данные
Sr	343,2	289,4	98	973,1/38,9
Cs	<0,1	1,1	<0,001	4,23/0,17
Th	79,2	25,25	<0,01	8,94/0,36
U	11,8	150,1	2,3	4,65/0,19
<i>Th/ U</i>	6,7	0,2	0,002	1,92

Так, 13 элементов из изученных 28 встречаются в повышенных концентрациях в лишайнике района БЧП, при этом на данной территории и вблизи отсутствуют какие-либо промышленные предприятия. В данном районе, несомненно, есть влияние природных ландшафтно-геохимических особенностей.

Томский район Томской области характеризуется такими специфичными производствами, как атомная энергетика, теплоэнергетика, нефтехимическая промышленность (Томск-Северская промышленная зона). Выбранный нами фоновый участок Томского района находится к югу, юго-западу от гг. Томска и Северска (пробы отбирались близ нескольких населённых пунктов, удалённых от Томска на 10-50 км), в противоположную сторону от основного направления розы ветров. Эти территории мало подвержены влиянию Томск-Северской промышленной зоны (подветренная сторона). Тем не менее, лишайники, отобранные в данном районе, характеризуются повышенными значениями **Уб**, что может свидетельствовать об опосредованном влиянии предприятий ядерно-топливного цикла.

Район Кемеровской области (отроги Кузнецкого Алатау), который может служить региональным фоном, несмотря на удалённость от горнодобывающих и металлургических предприятий Кузбасса, характеризуется природными

геохимическими особенностями, это известный золотодобывающий район. В районе пробоотбора подстилающие породы сложены тектонически нарушенными гранитами с повышенной радиоактивностью, обусловленной неравномерным распределением естественных радиоэлементов. Эти особенности отражаются и в химическом составе лишайников региона, характеризующихся повышенными содержаниями тория и урана, приближающиеся к таковым для района влияния Томск-Северской промышленной зоны (Большунова и др., 2014). Также повышенные значения наблюдаются для **Ag, As, Br, Ca, Cs**, что, вероятно, связано с влиянием горнодобывающих и металлургических предприятий Кемеровской области. Так, по данным С.И. Арбузова и В.В. Ершова, угли Кузнецкого бассейна специализированы на мышьяк, серебро, уран и др. элементы; по среднему содержанию обогащены в числе прочих химических элементов и бромом (Арбузов и Ершов, 2007).

Следующий участок отбора лишайников находится в с. Голуметь Черемховского района Иркутской области (от районного центра, п. Черемхово, с. Голуметь находится на расстоянии более 100 км). В отобранном эпифитном лишайнике установлены повышенные содержания **Ba, Sr, Nd, Zn, Co**. Данный факт можно объяснить как дальним переносом загрязняющих веществ, так и влиянием природного геохимического фона, связанного с выходом угольных пластов (в Черемховском районе эксплуатируется открытым способом месторождение каменных углей). Загрязнение природной среды района является следствием выбросов угольных предприятий, обилия некрупных котельных, жилого сектора с печным отоплением. Активное концентрирование лишайниками цинка (4316 мг/кг в золе) можно объяснить тем, что данный металл является элементом накопления почв района угольных месторождений (Евлампиева, 2008).

Поскольку очевидны влияния природных и техногенных факторов на элементный состав эпифитных лишайников, мы произвели нормирование концентраций химических элементов в лишайниках к кларкам концентраций в

верхней континентальной коре по Н.А. Григорьеву. Полученные коэффициенты биологического поглощения Кб в каждой из выборок показали, что для лишайников Томской области и Альпийского региона  $K_b > 1$  для всех элементов, для Кемеровской области выделяется Кб для Ag (2,3), для лишайников Бурятии Кб также для Ag (1,5), для лишайников Иркутской области Кб для Zn (1,9), для Ag (1,2).

Также нами вычислены коэффициенты относительного поглощения (Фортескью, 1985) относительно среднемировых содержаний изучаемого элемента в золе растений, подсчитанных В.В. Добровольским (2003). Коэффициенты относительного поглощения ( $K_p > 1$ ) для химических элементов в лишайниках изучаемых нами регионов представлены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Коэффициенты относительного поглощения химических элементов относительно среднемировых содержаний в золе растений (по В.В. Добровольскому, 2003)

Элемент	Cr	Fe	Zn	Ba	U	Br	Co	Ag	La	Rb	Cs	Sr	Hf	As
Регион														
Австрия	+	+	+	-	-	+	x	x	x	-	x	x	x	-
Ирк. обл.	+	+	+	+	x	-	+	+	+	x	-	x	-	-
Бурятия	x	+	+	+	x	+	x	+	+	+	+	x	-	-
Кемеровская обл.	+	+	+	x	x	+	+	+	+	x	+	-	-	+
Том. обл.	+	+	+	x	x	-	x	-	+	-	+	-	-	-

Примечание: + - элемент встречается с  $K_p > 1,5$ ;

x - элемент встречается с  $K_p 1,1-1,5$ ;

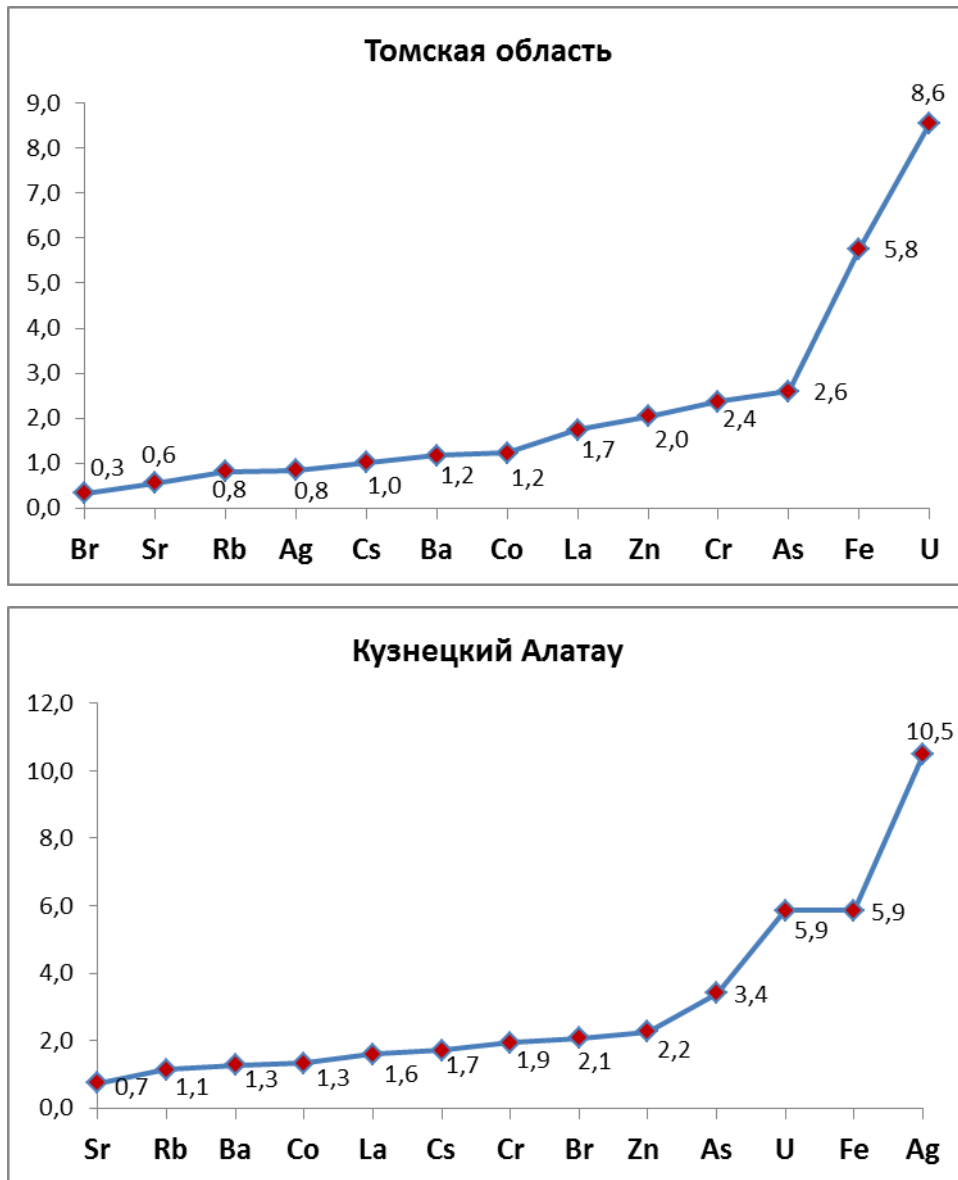
-- элемент имеет  $K_p < 1$ ;

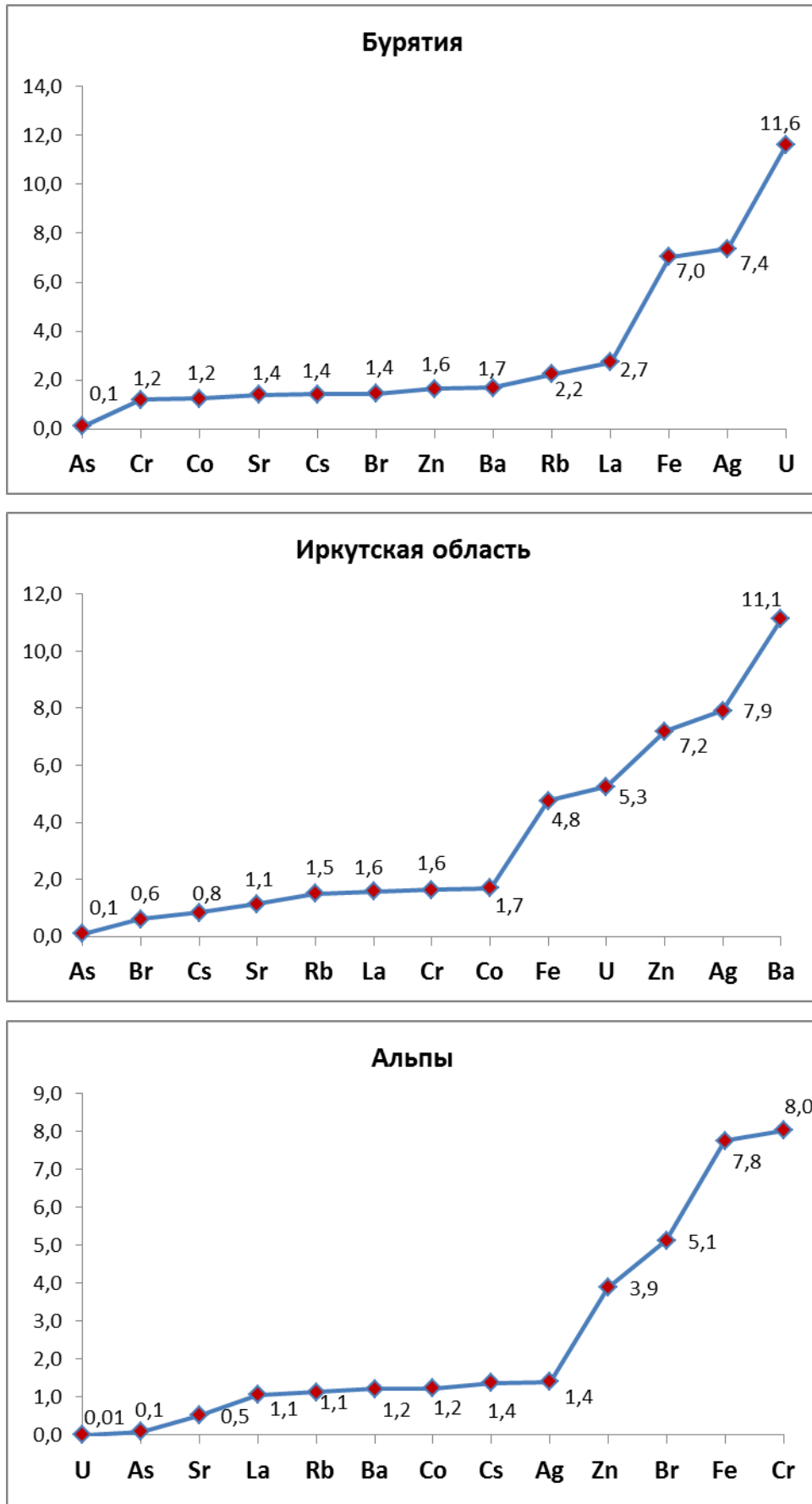
все другие (не приведённые в таблице) 14 элементов имеют  $K_c \ll 1$

Диаграммы распределения коэффициентов относительного поглощения для лишайников Томской области, Кемеровской области (отроги Кузнецкого



Алатау), Бурятии (район БЧП), Иркутской области, Австрии (восточные Альпы) представлены на рис. 6.5.





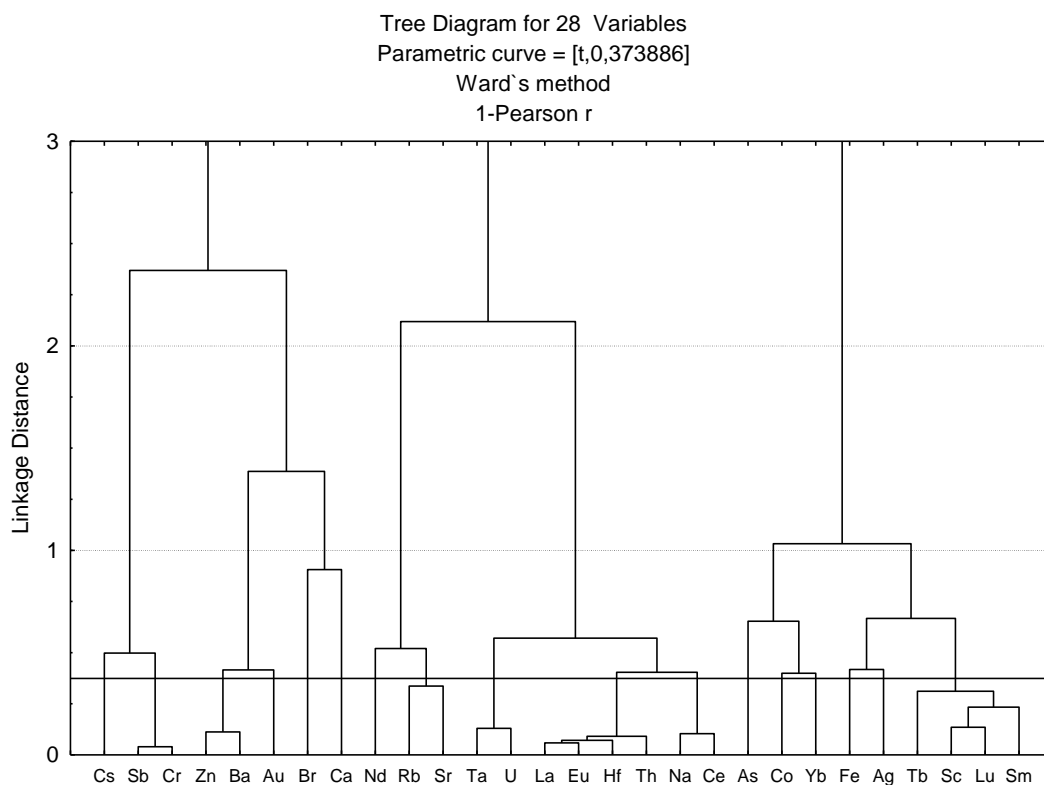
**Рис. 6.5** Диаграммы распределения коэффициентов относительного поглощения относительно среднемирового содержания в золе растений

На рис. 6.6 представлена матрица связей химических элементов изучаемых фоновых районов, которая показывает значимые связи практически всех литофильных элементов (TR, актиноидов). Особенно примечательно, что железо коррелирует почти с большинством изученных элементов.

Множественные положительные связи наблюдаются и для скандия (Sm, Lu, U, Th, Hf, Nd, As, Ag, Tb). Для элементов преимущественно антропогенного происхождения (Cr, Br, Sb, Ag, Cs, As, Sr) такие связи отсутствуют, за исключением Zn-Ba-Au и Sr-Rb-Nd. Данное наблюдение подтверждает, что влияние промышленности на изучаемые фоновые районы минимально и в большей степени имеет место захват частиц, поступающих в атмосферу с почвенной пылью.

Sm	Ce	Ca	Lu	U	Th	Cr	Yb	Au	Hf	Ba	Sr	Nd	As	Br	Cs	Ag	Tb	Sc	Rb	Fe	Zn	Ta	Co	Na	Eu	La	Sb			
1,0	0,6	-0,8	0,7	0,7	0,8	-0,1	0,3	-0,4	0,9	-0,1	-0,1	0,1	0,4	0,0	-0,3	0,4	0,7	0,8	0,2	0,7	-0,3	0,7	0,5	0,5	0,8	0,8	0,1	Sm		
	1,0	-0,7	0,0	0,6	0,7	-0,3	-0,3	-0,3	0,8	-0,1	0,4	0,0	0,1	0,2	-0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	0,5	-0,3	0,7	0,1	0,9	0,8	0,9	-0,3	Ce		
		1,0	-0,5	-0,8	-0,9	0,1	-0,3	0,3	-0,8	0,1	-0,4	-0,3	-0,2	0,1	0,3	-0,5	-0,5	-0,8	-0,6	-0,8	0,3	-0,8	-0,3	-0,7	-0,9	-0,9	0,1	Ca		
			1,0	0,5	0,4	0,1	0,8	-0,4	0,5	-0,1	-0,3	0,2	0,5	-0,1	-0,3	0,5	0,7	0,9	0,2	0,5	-0,2	0,5	0,6	-0,1	0,5	0,3	0,2	Lu		
				1,0	0,8	-0,1	0,3	-0,6	0,8	-0,2	0,4	0,3	0,3	-0,1	-0,5	0,3	0,4	0,6	0,6	0,6	-0,5	0,9	0,3	0,5	0,7	0,7	-0,1	U		
					1,0	-0,2	0,2	-0,4	0,9	-0,2	0,3	0,3	0,1	-0,2	-0,3	0,2	0,5	0,6	0,4	0,7	-0,4	0,8	0,2	0,7	0,9	0,9	-0,2	Th		
						1,0	0,2	0,5	-0,2	-0,2	-0,5	-0,3	0,2	-0,6	0,6	0,1	-0,2	-0,1	-0,1	0,4	0,1	-0,2	0,3	-0,4	-0,2	-0,4	1,0	Cr		
							1,0	-0,1	0,1	0,1	-0,2	0,3	0,4	-0,4	-0,2	0,5	0,3	0,7	0,4	0,3	0,1	0,2	0,6	-0,4	0,1	0,0	0,3	Yb		
								1,0	-0,5	0,5	-0,2	-0,2	-0,4	-0,2	0,5	-0,3	-0,4	-0,5	-0,2	-0,1	0,8	-0,6	0,0	-0,3	-0,3	-0,4	0,4	Au		
									1,0	-0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	-0,4	0,3	0,7	0,7	0,2	0,7	-0,4	0,8	0,2	0,8	0,9	0,9	-0,2	Hf		
										1,0	0,2	0,1	-0,3	0,1	-0,4	-0,4	-0,1	-0,1	-0,1	-0,4	0,9	-0,3	0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,3	Ba		
											1,0	0,5	-0,4	0,3	-0,3	0,2	-0,2	0,0	0,7	-0,1	-0,1	0,4	-0,3	0,5	0,1	0,4	-0,5	Sr		
												1,0	-0,4	0,0	-0,5	0,2	0,1	0,4	0,6	0,1	-0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	-0,4	Nd		
													1,0	-0,1	-0,2	0,4	0,3	0,4	0,0	0,2	-0,3	0,2	0,4	-0,1	0,1	0,0	0,4	As		
														1,0	-0,2	0,1	0,4	0,1	-0,2	-0,2	0,0	0,0	-0,3	0,3	0,0	0,1	-0,5	Br		
															1,0	0,2	-0,3	-0,4	-0,1	0,2	0,0	-0,3	-0,1	-0,1	-0,2	-0,3	0,6	Cs		
																1,0	0,4	0,7	0,5	0,6	-0,3	0,4	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	Ag	
																	1,0	0,7	-0,2	0,6	-0,3	0,4	0,1	0,3	0,6	0,5	0,0	0,0	Tb	
																		1,0	0,4	0,7	-0,3	0,6	0,5	0,3	0,6	0,6	0,0	0,0	Sc	
																			1,0	0,3	-0,1	0,5	0,4	0,2	0,3	0,3	-0,1	-0,1	Rb	
																				1,0	-0,4	0,6	0,3	0,4	0,7	0,6	0,5	0,0	0,0	Fe
																					1,0	-0,6	0,2	-0,4	-0,4	-0,4	0,0	0,0	Zn	
																						1,0	0,2	0,7	0,7	0,8	-0,1	-0,1	Ta	
																							1,0	-0,2	0,3	0,1	0,3	-0,1	-0,1	Co
																								1,0	0,8	0,9	-0,4	-0,4	Na	
																									1,0	0,9	-0,1	-0,1	Eu	
																										1,0	-0,3	-0,3	La	
																											1,0	-0,3	-0,3	Sb

Рис. 6.6 Корреляционная матрица для выборки по фоновым районам в целом (n=28)



**Рис. 6.7** Дендрограмма корреляционной матрицы

Анализ дендрограммы корреляционных матриц геохимического спектра золы лишайников фоновых районов в целом (рис. 6.7) показывает значимые корреляционные связи La-Eu-Hf-Th; Tb-Sc-Lu-Sm; Na-Ce; Ta-U; Rb-Sr; Zn-Ba; Sb-Cr, что подтверждает вышеприведённый вывод о приоритетном поступлении следовых элементов в атмосферу от природных источников.

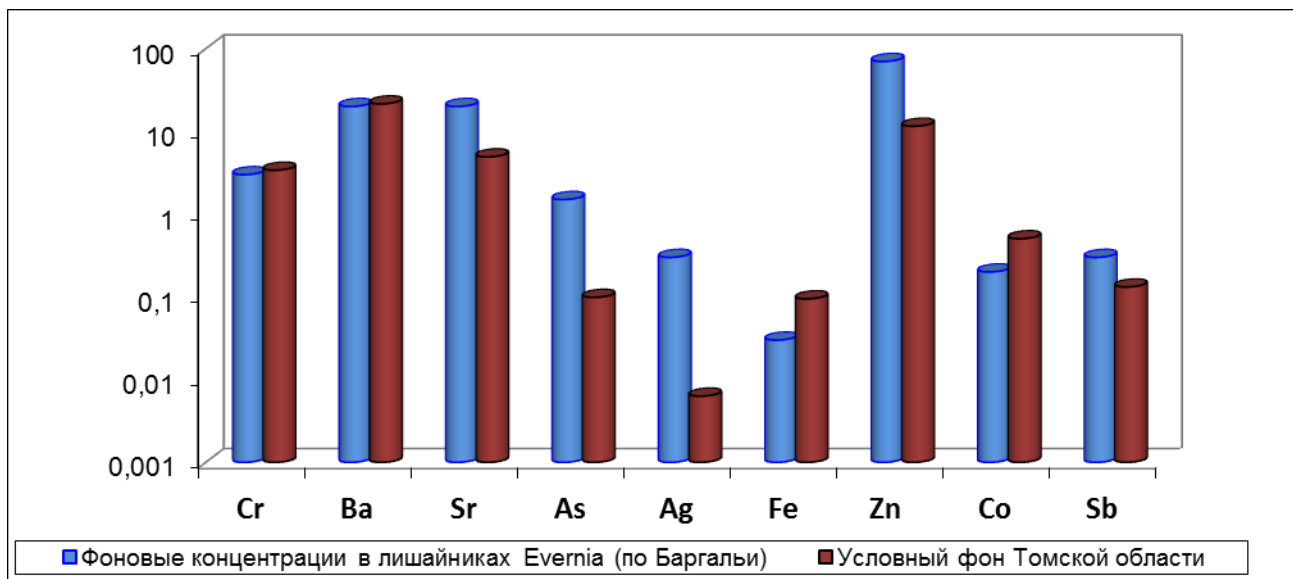
В результате сравнения между собой химического состава эпифитных лишайников, отобранных в различных регионах с низкой степенью антропогенной нагрузки, очевидно преобладание природного геохимического фактора. Абсолютные фоновые концентрации, вероятнее всего, установить маловероятно. Тем не менее, по материалам, представленным в данной работе, выбор фонового участка для Сибири можно сделать в пользу Томского района (рис. 6.8), нивелируя лишь несколько повышенный уровень актиноидов вследствие возможного определённого влияния Томск-Северской промышленной зоны. К тому же, при выявлении фоновых концентраций в лишайниках в первую очередь должны рассматриваться относительно

незагрязнённые места с климатическими и другими характеристиками среды, соответствующие таковым изучаемого района (Баргальи, 2005).



**Рис. 6.8** Уровни содержания химических элементов в лишайниках фоновых районов Западносибирского региона, мг/кг в золе.

В подтверждение выбора фона для юга Западной Сибири, приводится сравнение химического состава лишайника Томского района (преимущественно вид *Evernia*) с фоновыми концентрациями элементов в лишайниках-биомониторах того же вида (данные получены Р. Баргальи при обобщении информации о содержаниях элементов в лишайниках) (рис. 6.9).



**Рис. 6.9** Средние концентрации элементов в лишайниках Томского района (в пересчёте на сухое в-во) и фоновых территорий (по Баргальи, 2005), в мг/кг. Шкала логарифмическая.

В дальнейшем при изучении химического состава лишайников, отобранных в зонах влияния промышленных предприятий каждого из изученных регионов, несомненно, можно использовать полученные данные в качестве местного фона.

Что касается выбора регионального фона для юга Западной Сибири, на наш взгляд, наиболее всего подходит элементный состав эпифитных лишайников Томского района, который характеризуется незначительным влиянием промышленных предприятий и отсутствием каких-либо выявленных геохимических аномалий коренных пород и почвенного покрова.

## 6.2 Характерные черты биогеохимии лишайников Томской области

Как отмечалось выше, Томская область характеризуется широким спектром специфических производств: атомная энергетика, теплоэнергетика, нефтехимическая промышленность (Томск-Северская промышленная агломерация), нефтегазодобывающий комплекс, которые являются источниками поступления в атмосферу разнообразных загрязняющих веществ.

Выбор нами лишайников для биогеохимических исследований области, кроме всех преимуществ использования данных биомониторов, продиктован и

тем обстоятельством, что 91% территории Томской области занимает площадь лесного фонда (Экологический..., 2012), и, соответственно, характеризуется широким распространением лишенофлоры.

Для выявления типоморфных элементов в районах с разнопрофильным видом техногенного воздействия был проведён сравнительный анализ полученных данных с ранее проведёнными исследованиями (Шатилова, 2007) на территории Томского района Томской области: районы Томск-Северской промышленной агломерации и фоновый район Томской области, выбор которого обоснован выше (табл. 6.4). Для оценки влияния предприятий гг. Томска и Северска использовался только лишайник вида *Evernia Mesomorpha*.

Таблица 6.4

Сравнительная характеристика элементного состава эпифитных лишайников  
(мг/кг, в пересчёте на сухое вещество)

№ п/п	Элементы	Зоны влияния Томск-Северской промышленной агломерации, 11 проб (Шатилова, 2007)	Условный фон Томской области, 13 проб (Шатилова, 2007)	Среднее по лишайникам Томской области, 50 проб
1	2	3	4	5
1	Натрий	305±84	235±92	276
2	Кальций	3041±1299	3650±1464	2797
3	Скандий	0,36±0,13	0,22±0,04	0,29
4	Хром	2,14±0,5	1,72±0,3	2,7
5	Железо	913±245	606±120	768
6	Кобальт	0,50±0,13	0,29±0,05	0,4
7	Цинк	34±5	н.д.	40
8	Мышьяк	0,07*	0,07*	0,11
9	Бром	0,89±0,3	0,60±0,2	2,4
10	Рубидий	3,12±1,1	2,93±0,7	4,4
11	Стронций	32,3±12	1,8*	15,2
12	Серебро	0,019±0,003	0,018*	0,016
13	Сурьма	0,13±0,04	0,063±0,02	0,081
14	Цезий	0,13±0,02	0,08±0,02	0,12



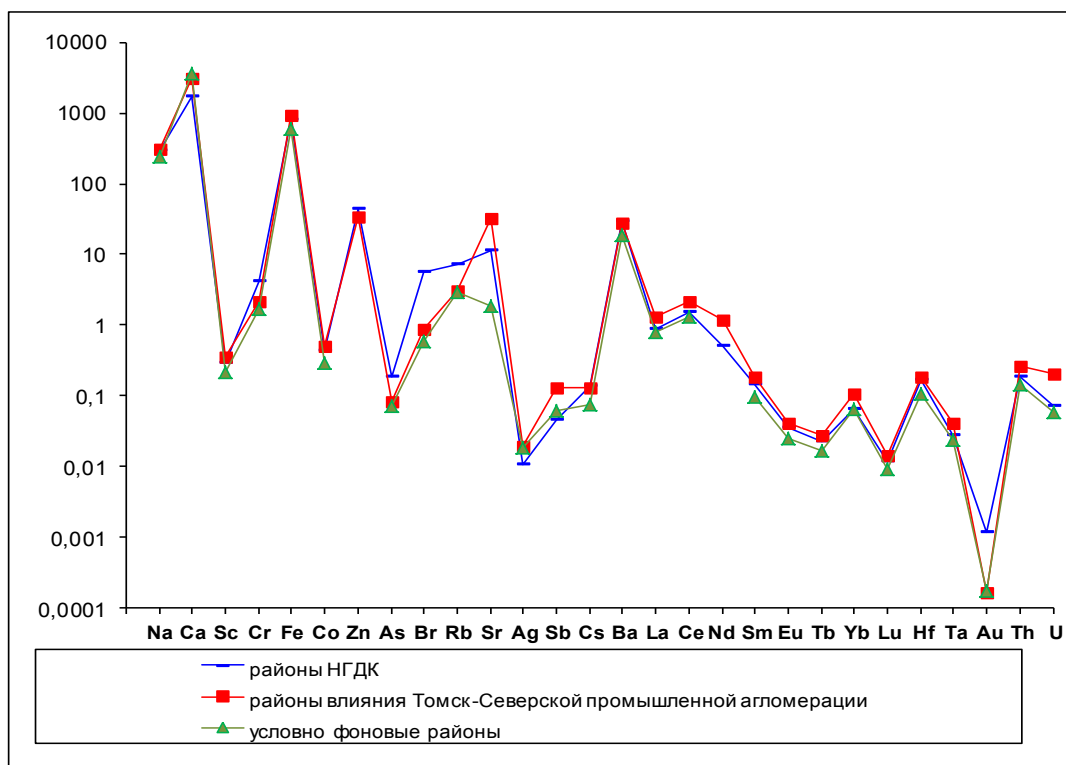
№ п/п	Элементы	Зоны влияния Томск-Северской промышленной агломерации, 11 проб (Шатилова, 2007)	Условный фон Томской области, 13 проб (Шатилова, 2007)	Среднее по лишайникам Томской области, 50 проб
15	Барий	27±6,6	18±5	25,0
19	Лантан	<b>1,32±0,5</b>	0,79±0,15	1,0
20	Церий	<b>2,15±0,7</b>	1,30±0,1	1,67
21	Неодим	<b>1,19±0,2</b>	н.д.	0,85
22	Самарий	<b>0,18±0,06</b>	0,10±0,03	0,14
23	Европий	<b>0,040±0,01</b>	0,026±0,007	0,03
24	Тербий	<b>0,028±0,006</b>	0,017±0,002	0,02
25	Иттербий	<b>0,106±0,03</b>	0,065±0,01	0,08
26	Лютеций	<b>0,014±0,005</b>	0,009±0,003	0,01
16	Гафний	<b>0,19±0,06</b>	0,10±0,02	0,15
17	Тантал	<b>0,042±0,01</b>	0,024±0,007	0,03
18	Золото	0,0002*	0,0002*	0,0005
27	Торий	<b>0,26±0,09</b>	0,14±0,03	0,19
28	Уран	<b>0,20±0,05</b>	0,06±0,02	0,11
29	Th/U	1,3	2,4	2,1
30	La/Yb	12,4	12,1	12,9
31	Зольность, %	4,1	4,1	3,9

*X<sub>ср</sub>* – среднее содержание элемента; *s* – стандартное отклонение; н.д. – нет данных;

\* ниже предела обнаружения, (значение в таблице – половина предела обнаружения);

*жирным шрифтом выделены максимальные концентрации элементов или приближающиеся к ним.*

Анализ полученных данных по содержанию изученных элементов в лишайниках (табл. 6.4) показывает, что данный биологический вид, отобранный на территориях в зоне влияния НГДК по сравнению с таковым из условно фоновой территории Томского района, более обогащён такими элементами, как натрий скандий, железо, хром, цинк, мышьяк, бром, рубидий, барий, золото, превышения по которым наблюдаются в 1,3 – 9 раз (рис. 6.10).



**Рис. 6.10** Сравнение содержания химических элементов в золе лишайников из районов НГДК, Томск-Северской промышленной агломерации и условно фонового района Томской области (мг/кг, в пересчёте на сухое вещество).

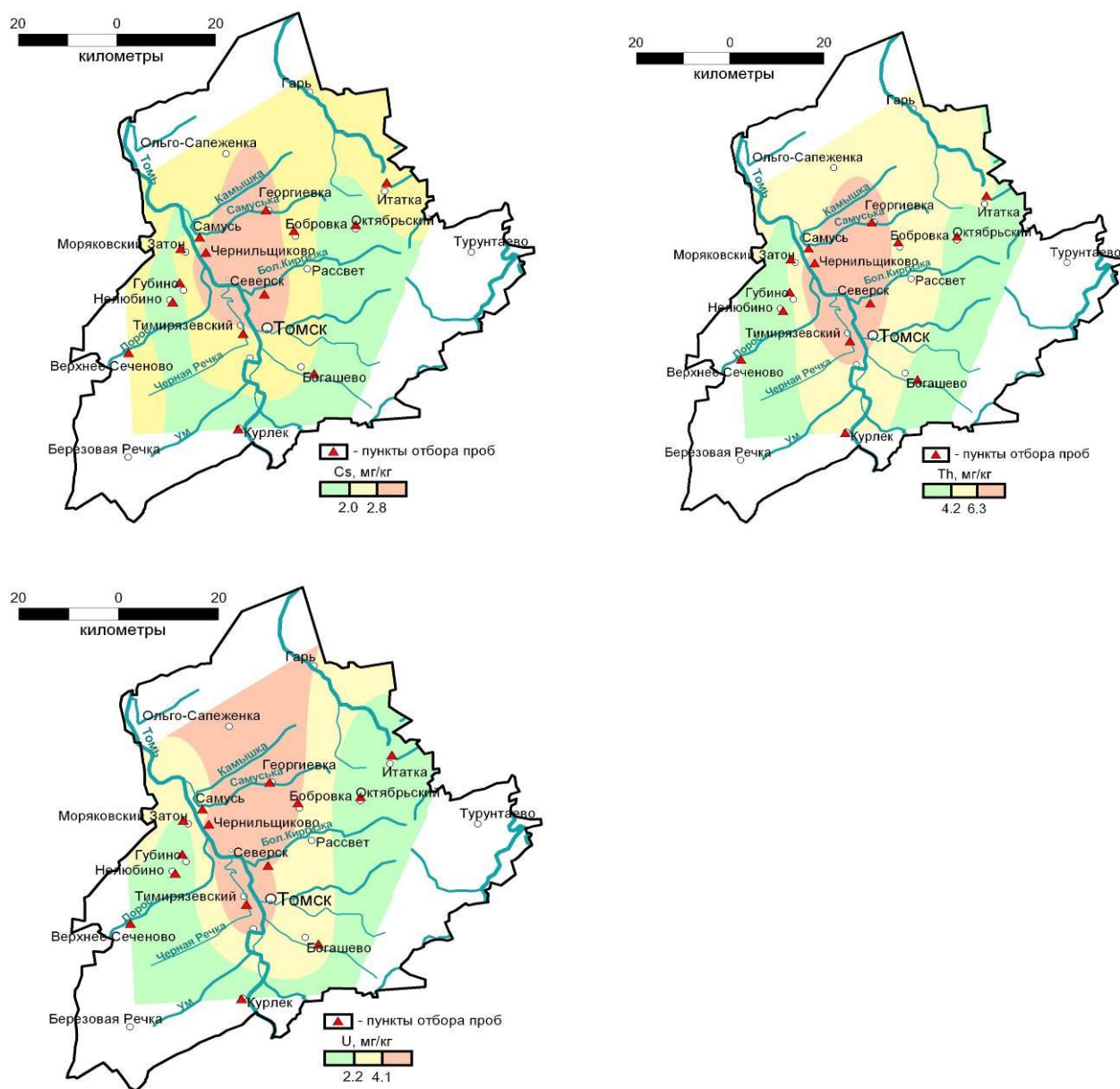
Как видно из анализа материалов табл. 6.4 и рис. 6.10, чётко прослеживается специфика геохимического спектра изученного лишайника, отобранного в зоне влияния Томск-Северской промышленной зоны, которую формируют предприятия ядерно-топливного цикла (ЯТЦ), нефтехимического комбината, теплоэлектростанция (ТЭЦ) и некоторых других, определяющаяся концентрированием лантаноидов, актиноидов (Th, U), Sr, Sb.

Обращает на себя внимание (табл. 6.4) минимальная величина Th/U в этой зоне, равная 1,3, что свидетельствует о преобладающем поступлении урана относительно других изученных районов.

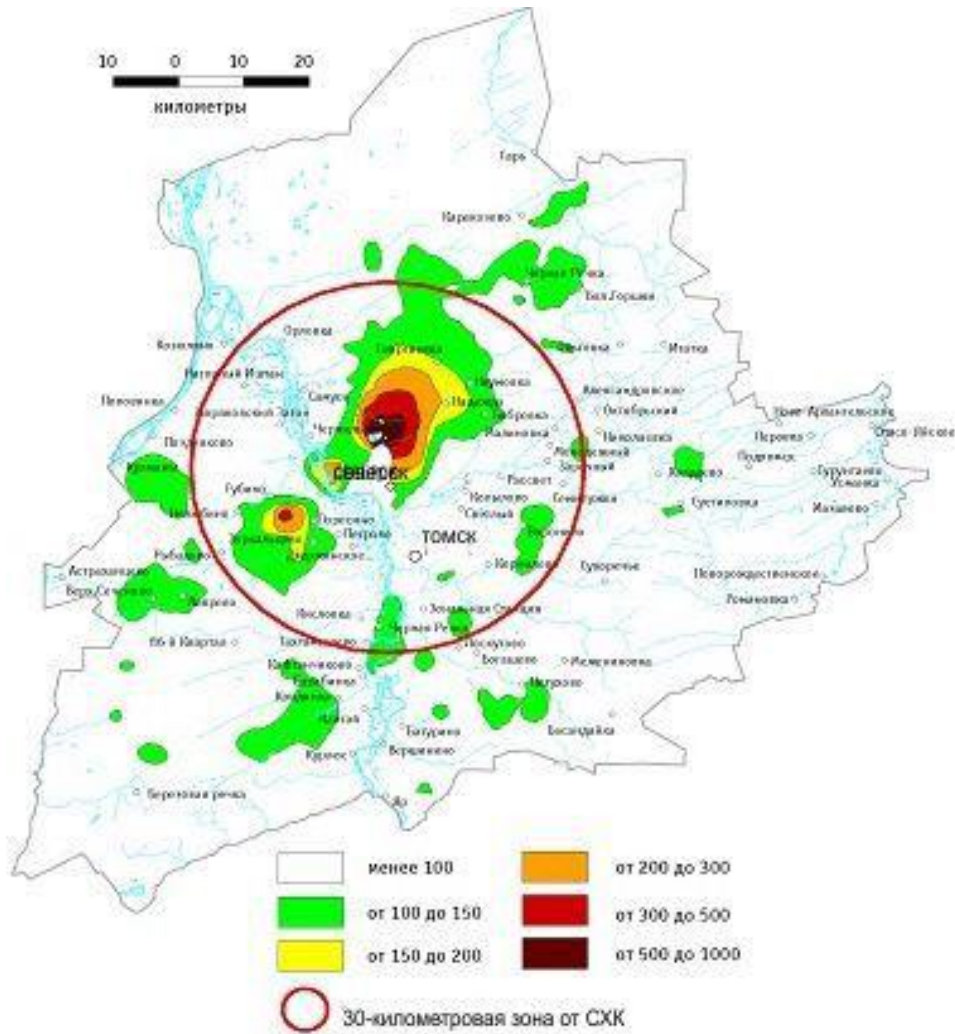
Изучение пространственного распределения ряда изученных элементов, поступающих в избыточных количествах в Томск-Северской промышленной зоне (рис. 6.11), свидетельствует о том, что их источник расположен на территории размещения ядерно-топливного комплекса. Их распространение и поступление, по-видимому, обусловлено пыле-аэрозольными выпадениями.

Пространственная локализация этих элементов хорошо коррелирует с особенностями загрязнения почв  $^{137}\text{Cs}$  по данным аэрогамма-съёмки (рис. 6.12)

Повышенные концентрации большинства элементов наблюдаются в северо-северо-восточном направлении от городов Томск и Северск, что соответствует главенствующей «розе ветров».



**Рис. 6.11** Схематические карты распределения цезия, тория, урана в золе лишайников Томского района.



**Рис. 6.12** Схематическая карта плотности загрязнения  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{мКи}/\text{м}^2$ ) на территории вокруг Сибирского химического комбината по результатам аэрогамма-съемки на сентябрь 1993 г. (данные Росгидромет, г. Обнинск, 1996 г.), (Рихванов и др., 2006).

Повышенное содержание Са в пробах условного фона может являться следствием выбросов теплоэлектростанций (ТЭЦ), гидроэлектростанций (ГРЭС) гг. Томска и Северска, а возможно, и дальнего переноса пыли из районов Кузбасса, что нами уже отмечалось (Экология..., 1994).

Косвенный показатель геохимического различия состава лишайников разных районов подтверждают и значения коэффициента обогащения  $EF$ . Сопоставление показателей  $EF$  участков влияния Томск-Северской промышленной агломерации и условного фона Томского района показывает,

что главные загрязнители для района влияния Томск-Северской промышленной агломерации – *лантан, церий, стронций, сурьма, уран*, для фонового участка выявляются повышенные уровни *кальция* и *серебра*. В таблице 6.5 представлены элементы, характеризующиеся повышенными значениями EF, элементы с низким показателем (менее 6.5) в таблицу не включены.

Таблица 6.5

## Показатели коэффициента обогащения EF

Элементы	Ce	Ca	Sc	Zn	As	Br	Rb	Sr	Ag	Sb	Ba	La	Hf	Au	Eu	U
Районы влияния Томск-Северской промышленной агломерации	<b>4,1</b>	4,7	<b>3,4</b>	38	0,9	5	0,9	<b>5,2</b>	10,7	<b>74</b>	3,1	<b>4,1</b>	3,2	1,9	11,3	<b>3,8</b>
Условно фоновые районы Томской области	3,8	<b>8,5</b>	3	н.д.	1,2	5	1,2	0,4	<b>15,2</b>	53	3,1	3,7	2,8	2,9	10,8	1,7

Анализ дендрограммы корреляционных матриц геохимического спектра золы лишайников Томской области в целом (рис. 6.13) показывает, что на общем фоне множественных корреляционных связей просматриваются следующие ассоциации химических элементов, наиболее тесно связанных друг с другом:

Ba-Br-Au-Zn-Cs-Rb-As-Cr;

Ag-Nd-Ca,

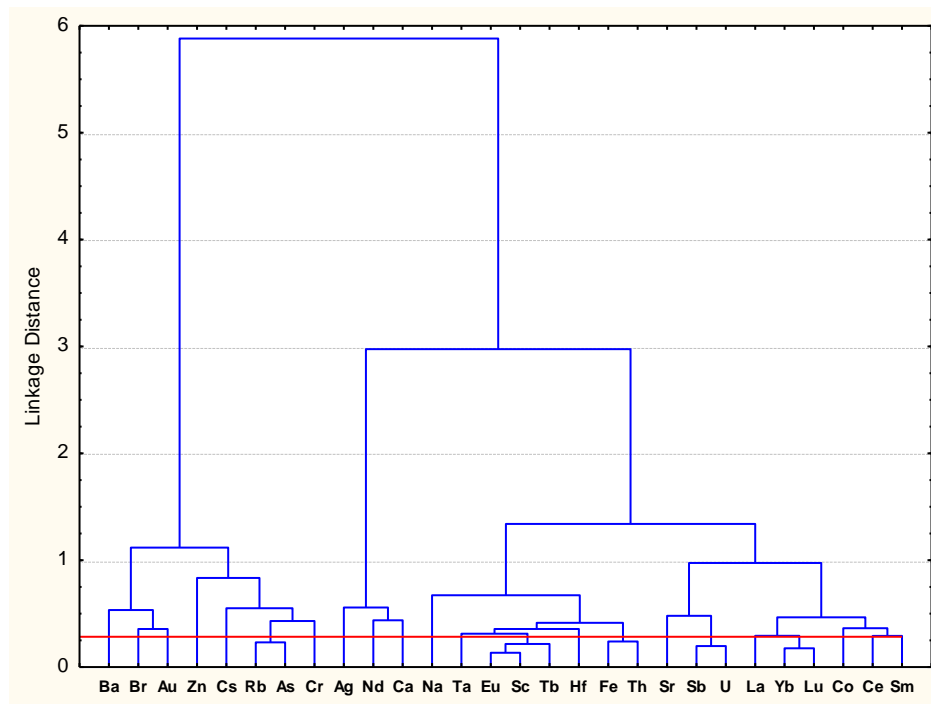
Ta-Eu-Sc-Tb-Hf-Fe-Th;

Sr-Sb-U;

La-Yb-Lu-Co-Ce-Sm.

Значимыми являются связи Rb-As, Eu-Sc-Tb, Fe-Th, Sb-U, La-Yb-Lu, Ce-Sm.

Источником поступления первой группы элементов, вероятно, является НГДК Томской области, остальных групп – предприятия Томск-Северской промышленной агломерации, в том числе Сибирский химический комбинат.



**Рис. 6.13** Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра золы лишайника Томской области

*Специфика геохимического спектра изученного лишайника, отобранного в зоне влияния Томск-Северской промышленной зоны, которую формируют предприятия ЯТЦ, нефтехимического комбината, ТЭЦ, определяется концентрированием Sr, Sb, лантаноидов, актиноидов (Th, U). Изучение пространственного распределения этих элементов в Томск-Северской промышленной зоне, свидетельствует о том, что источниками поступления, главным образом, являются производственные объекты Сибирского химического комбината.*

*Нами установлено, что в качестве регионального фона хорошо подходит участок Томского района Томской области, который характеризуется незначительным влиянием промышленных предприятий и отсутствием каких-либо выявленных геохимических аномалий коренных пород и почвы.*

*По результатам исследования, приведённым в данной главе, можно с уверенностью судить о хороших биомониторных свойствах эпифитных лишайников и рекомендовать их в качестве основного объекта исследований при оценке как техногенной трансформации природных сред, так и степени влияния природных геохимических особенностей.*

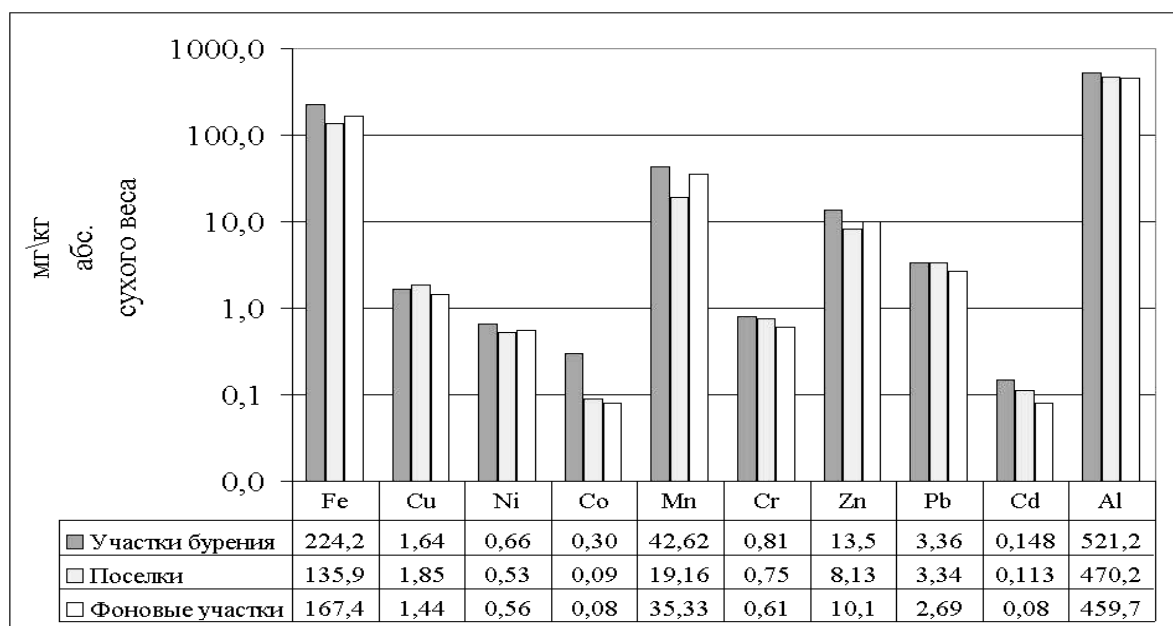
## ГЛАВА 7. ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЛИШАЙНИКОВ РАЙОНОВ НГДК ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ КАК ИНДИКАТОР ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Информация о состоянии природной среды западносибирского региона, и в том числе территории Томской области, по результатам биомониторинга, является недостаточной и скудной, поскольку в исследования, как правило, включается узкий перечень химических элементов. Одной из целей диссертационного исследования является оценка состояния природной среды районов НГДК Томской области посредством использования эпифитных лишайников в качестве биомониторов и определение степени загрязнения атмосферы в процессе эксплуатации месторождений.

Лишайники используются в качестве биомониторов и биоиндикаторов для оценки влияния на природную среду различных типов производств, в том числе нефтехимических (Pakarinen et al, 1983), нефтеперерабатывающих (Addison and Puckett, 1980; Nriagu and Pacyna, 1988, Garty, 2001) нефтегазодобывающих (Грива, 2006; Walker et al, 2006; Московченко, 2010, 2011).

По результатам исследования месторождений ХМАО-Югры (Московченко и Валеева, 2011), установлено, что содержания микроэлементов преимущественно антропогенного характера (Zn, Cu, Pb) повышено в непосредственной близости к буровым площадкам. Возврат к фоновым концентрациям прослеживается на удалении не менее 500 м. Авторы делают вывод о том, что в среднем содержания химических элементов в лишайниках районов бурения превышает фоновые содержания в 1,4–1,5 раза (рис. 7.1). В целом, авторы выделяют такие главные загрязняющие элементы, как свинец, кадмий и цинк.





**Рис. 7.1** Содержание металлов в лишайнике *Cladina stellaris* в районах ведения буровых работ (Московченко и Валеева, 2011)

Оценка уровней содержания химических элементов в растениях газовых месторождений Ямала показывает, что на всех месторождениях содержания свинца в лишайниках выше, нежели в других видах растений, содержания цинка и железа выше в лишайниках на некоторых месторождениях (Грива, 2006).

По данным исследований, проводимых в районе влияния нефтегазодобывающего комплекса Тимано-Печорской НГП, для напочвенных лишайников наблюдаются несколько повышенные содержания свинца, в целом же авторы делают вывод, что концентрации химических элементов в лишайниках и почвах приравниваются к фоновым (Walker et al., 2006). В результате исследования по оценке накопления химических элементов трансплантированными лишайниками в районе нефтеперерабатывающего завода, Дж. Гартти с авторами обнаружили высокие уровни Ba, Ni, Zn, V, Cu, S (Garty, 2001), являющиеся индикаторными элементами нефтедобывающего и нефтеперерабатывающего производства. Здесь же предложено использовать ванадий-никелевое отношение (широко используемое в нефтяной геохимии) в качестве трассера загрязнения природной среды эмиссиями

нефтеперерабатывающих заводов. Касательно никеля, информация согласуется и с другими исследованиями (Nriagu and Pacyna, 1988), которыми также установлено, что никель является индикатором сжигания нефтепродуктов. Маркерным элементом выбросов от стационарных и мобильных двигателей внутреннего сгорания наряду со свинцом является барий (Баргальи, 2005). Таким образом, по имеющимся литературным данным определяются характерные элементы, повышенные концентрации которых в лишайниках могут ожидать и в пробах таковых для Томской области.

### **7.1 Определение специфичных элементов-загрязнителей территории влияния НГДК Томской области в сравнении с литературными данными**

Сведения, касающиеся средних содержаний химических элементов в районах Западной Сибири, малочисленны и ограничены некоторыми металлами. Для сопоставления полученных результатов были использованы опубликованные материалы по содержаниям следовых элементов в лишайниках территории Западной Сибири (Московченко и Валеева, 2011), северных районов Канады и Евразии (Reimann, de Caritat, 1998), Германии (Aubert et al., 2006), фоновые концентрации элементов в лишайниках с небольшой степенью воздействия атмосферных поллютантов и почвы (Баргальи, 2005) (табл.7.1).

Северные районы имеют сходные с Томской областью климатические условия. Опубликованной информации по содержаниям редкоземельных элементов в лишайниках крайне мало (Minganti et al., 2014): так, для сравнения использовались результаты мониторинга в Германии (Aubert et al., 2006) и материалам исследования гербарного материала за 2007 г. из региона Лигурия в Италии (Minganti et al. 2014).

В качестве регионального фона использованы ранее полученные нами данные по уровням содержаний химических элементов в лишайниках Томского района Томской области (Большунова и др., 2014). Местный фон, т.е. пункты отбора проб лишайников на месторождениях, по нашему мнению мало

подходит для установления типичных элементов-загрязнителей объектов НГДК, поскольку несущественно отличается от уровней содержания элементов в пробах, отобранных непосредственно вблизи источников эмиссий, что проиллюстрировано далее по тексту.

Таблица 7.1

Содержания химических элементов (мг/кг, в пересчёте на сухое вещество) в эпифитных лишайниках Томской области в сравнении с литературными данными

Хим. элементы, мг/кг	Нефтедобывающие районы Томской обл., наши данные, среднее±σ (49 проб)	Фон Томской области (13 проб) (Большунова и др., 2014)	Север Зап. Сибири, участки бурения (Московченко и Валеева, 2011)	Фоновые концентрации в лишайниках вида <i>Evernia</i> , (по Баргальи, 2005)	Северные районы Евразии и Канады (Reimann, de Caritat, 1998)	Шварцвальд, Германия (Aubert et al., 2006) (1) / Лигурия, Италия (2007г.) (Minganti et al., 2014) (2)
1	2	3	4	5	6	7
Li*	$\frac{0,537 \pm 0,33}{0,222-1,378}$	–	–	–	–	–
Be*	$\frac{0,038 \pm 0,019}{0,004-0,059}$	–	–	–	–	–
Na, %	$\frac{0,032 \pm 0,01}{0,011-0,065}$	0,024±0,009	–	–	–	–
Mg*	$\frac{607 \pm 142}{327-960}$	–	–	–	–	–
Al*	$\frac{1079 \pm 583}{436-2488}$	–	–	120-250	–	–
Si*	$\frac{1121 \pm 328}{702-1777}$	–	–	–	–	–
P*	$\frac{1951 \pm 376}{1436-2489}$	–	–	–	–	–
K*	$\frac{2878 \pm 637}{1932-4018}$	–	–	–	–	–
Ca, %	$\frac{0,21 \pm 0,09}{0,11-0,482}$	0,36±0,14	–	–	0,76	–
Ti*	$\frac{50,84 \pm 31,2}{14,7-117,1}$	–	–	5-20	–	–
V*	$\frac{2,31 \pm 1,15}{1,23-4,95}$	–	–	<1-2	–	–
Sc*	$\frac{0,38 \pm 0,12}{0,21-0,59}$	0,22±0,04	–	–	0,18	–
Cr	$\frac{5,5 \pm 1,5}{2,9-8,3}$	1,72±0,3	4,6	<1-3	1,6	–
Mn*	$\frac{296 \pm 141}{141-592}$	–	2707	20-60	–	–
Fe, %	$\frac{0,087 \pm 0,03}{0,061 \pm 0,0}$	0,061±0,0	0,101	0,015-0,030	0,048	–

Хим. элементы, мг/кг	Нефтедобывающие районы Томской обл., наши данные, среднее±σ (49 проб)	Фон Томской области (13 проб) (Большунова и др., 2014)	Север Зап. Сибири, участки бурения (Московченко и Валеева, 2011)	Фоновые концентрации в лишайниках вида Evernia, (по Баргальи, 2005)	Северные районы Евразии и Канады (Reimann, de Caritat, 1998)	Шварцвальд, Германия (Aubert et al., 2006) (1) / Лигурия, Италия (2007г.) (Minganti et al., 2014) (2)
	0,038–0,140	12				
Co	$\frac{0,52 \pm 0,12}{0,34-0,71}$	0,29±0,05	0,9	<0,1-0,2	0,51	–
Ni*	$\frac{1,96 \pm 0,58}{1,29-2,73}$	–	3	<1-2		–
Cu*	$\frac{4,92 \pm 2,47}{3,12-16,1}$	–	6	4-10		–
Zn	$\frac{47,8 \pm 13,7}{31,8-72,9}$	–	80	20-70	24,1	–
As	$\frac{0,19 \pm 0,07}{0,01-0,32}$	0,07****	–	0,3-1,5	0,26	–
Se*	$\frac{0,32 \pm 0,2}{0-0,92}$	–	–	0,1-0,5		–
Br	$\frac{5,5 \pm 1,9}{3,2-9,7}$	0,60±0,2	–	–	–	–
Rb	$\frac{8,2 \pm 1,7}{6,1-12,9}$	2,93±0,7	–	–	–	–
Sr	$\frac{15,1 \pm 4,7}{9,5-18,0}$	1,8****	–	5-20	–	–
Y*	$\frac{0,64 \pm 0,41}{0,21-1,36}$	–	–	–	–	0,128(2)
Zr*	$\frac{1,17 \pm 0,74}{0,52-1,56}$	–	–	–	–	–
Nb*	$\frac{0,069 \pm 0,039}{0,023-0,145}$	–	–	–	–	–
Mo*	$\frac{0,17 \pm 0,04}{0,12-0,28}$	–		<0,1-0,5		–
Ag	$\frac{0,01 \pm 0,001}{0,009-0,01}$	0,018****	–	<0,1-0,3	–	–
Cd	$\frac{0,39 \pm 0,009}{0,24-0,56}$	–	<0,1-0,97	<0,1-0,2		
Sb	$\frac{0,12 \pm 0,04}{0,05-0,23}$	0,063±0,02	–	<0,1-0,3	0,08	–
Cs	$\frac{0,17 \pm 0,05}{0,11-0,28}$	0,08±0,02	–		–	–
Ba	$\frac{26,3 \pm 6,2}{16,2-41,9}$	18±5	–	8-20	–	–
La	$\frac{1,23 \pm 0,23}{0,63-1,53}$	0,79±0,15	–	–	–	1,96(1)/0,16(2)
Ce	$\frac{2,01 \pm 0,55}{1,08-2,79}$	1,30±0,1	–	–	–	4,46(1)/3,2(2)
Pr*	$\frac{0,24 \pm 0,17}{0,07-0,68}$	–	–	–	–	–

Хим. элементы, мг/кг	Нефтедобывающие районы Томской обл., наши данные, среднее±σ (49 проб)	Фон Томской области (13 проб) (Большунова и др., 2014)	Север Зап. Сибири, участки бурения (Московченко и Валеева, 2011)	Фоновые концентрации в лишайниках вида Evernia, (по Баргальи, 2005)	Северные районы Евразии и Канады (Reimann, de Caritat, 1998)	Шварцвальд, Германия (Aubert et al., 2006) (1) / Лигурия, Италия (2007г.) (Minganti et al., 2014) (2)
Nd*	$0,92 \pm 0,63$ 0,075–2,47	–	–	–	–	–
Sm	$0,19 \pm 0,05$ 0,11–0,26	0,10±0,03	–	–	–	0,43
Eu	$0,045 \pm 0,011$ 0,025–0,055	0,026±0,007	–	–	–	0,09
Gd*	$0,18 \pm 0,12$ 0,05–0,51	–	–	–	–	Н.п.о.(2)
Tb	$0,025 \pm 0,009$ 0,010–0,045	0,017±0,002	–	–	–	0,05
Dy*	$0,1271 \pm 0,086$ 0,0329–0,3356	–	–	–	–	–
Ho*	$0,0238 \pm 0,015$ 0,0056–0,0591	–	–	–	–	–
Er*	$0,0624 \pm 0,041$ $\frac{1}{0,0078}$ – 0,14181	–	–	–	–	–
Tm*	$0,0092 \pm 0,005$ $\frac{6}{0,0009}$ –0,021	–	–	–	–	–
Yb	$0,073 \pm 0,025$ 0,030–0,10	0,065±0,01	–	–	–	0,18
Lu	$0,016 \pm 0,009$ 0,006–0,025	0,009±0,003	–	–	–	0,03
Hf	$0,17 \pm 0,09$ 0,05–0,40	0,10±0,02	–	–	–	–
Ta	$0,031 \pm 0,009$ 0,021–0,051	0,024±0,007	–	–	–	–
W*	$0,0367 \pm 0,034$ 0,001–0,143	–	–	–	–	–
Hg*	$0,1812 \pm 0,037$ 0,0028–0,2468	–	–	<0,1-0,2	–	–
Tl*	$0,0209 \pm 0,00$ 0,0027–0,023	–	–	–	–	–
Pb*	$9,75 \pm 2,11$ 4,71–14,83	–	17,7	1-5	–	–
Bi*	$0,0681 \pm 0,015$ 0,043–0,1205	–	–	–	–	–
Au	$0,001 \pm 0,0001$	0,0002**	–	–	–	–

Хим. элементы, мг/кг	Нефтедобывающие районы Томской обл., наши данные, среднее $\pm\sigma$ (49 проб)	Фон Томской области (13 проб) (Большунова и др., 2014)	Север Зап. Сибири, участки бурения (Московченко и Валеева, 2011)	Фоновые концентрации в лишайниках вида <i>Evernia</i> , (по Баргальи, 2005)	Северные районы Евразии и Канады (Reimann, de Caritat, 1998)	Шварцвальд, Германия (Aubert et al., 2006) (1) / Лигурия, Италия (2007г.) (Minganti et al., 2014) (2)
	0,0006–0,002	*				
Th	$\frac{0,25\pm 0,11}{0,10-0,38}$	0,14 $\pm$ 0,03	–	–	–	–
U	$\frac{0,15\pm 0,06}{0,10-0,28}$	0,06 $\pm$ 0,02	–	–	0,7	–
Ad, %	3,68	4,1	–		–	–
La/Yb	16,8	12,1	–		–	10,8
Th/U	1,6	2,4	–		–	
V/Ni* *	1,18		1			

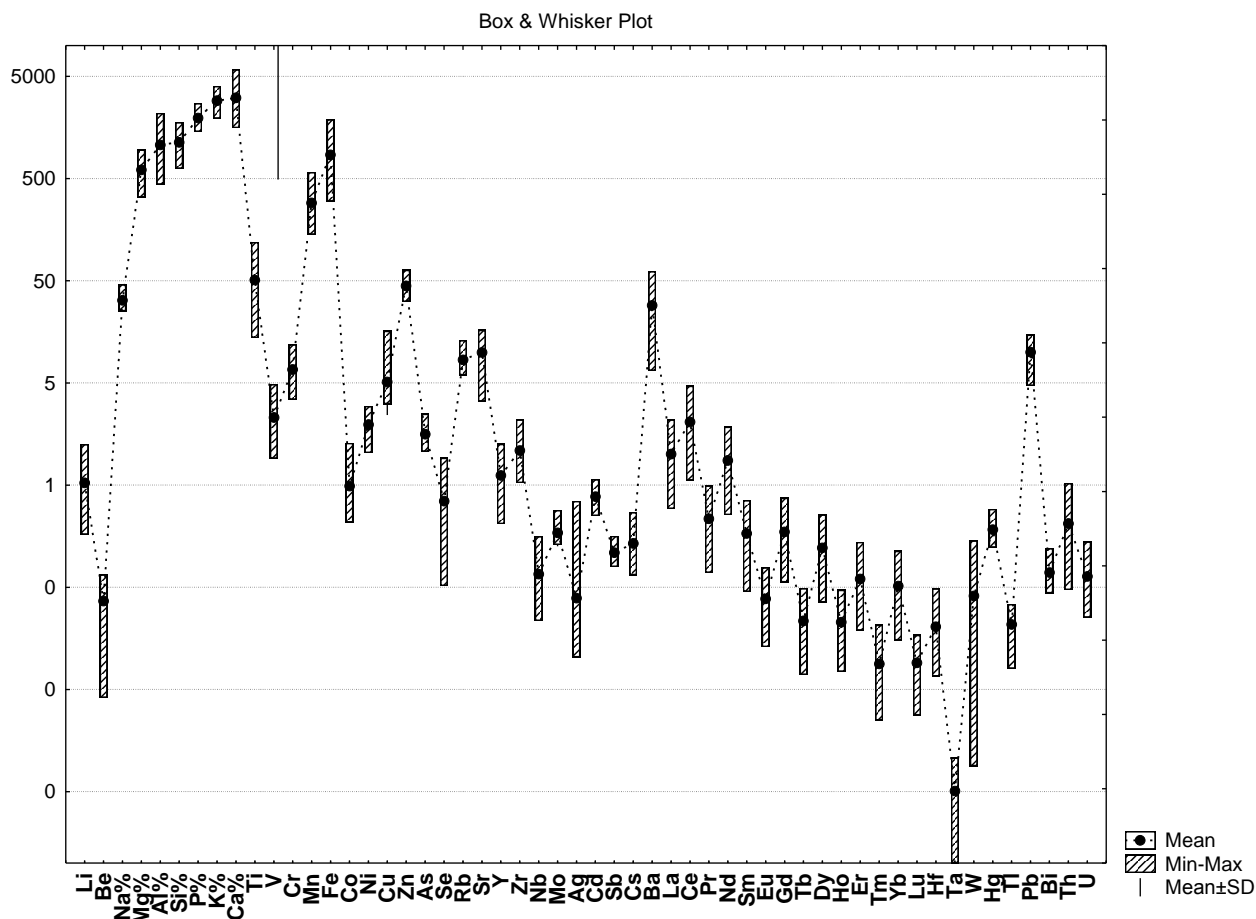
Примечание:  $\sigma$  – стандартное отклонение; в знаменателе представлены минимальные и максимальные содержания; Кс – отношение концентраций элементов в лишайниках к концентрациям во мхах; Ad – зольность.

\*\*\* ниже предела обнаружения, (значение в таблице – половина предела обнаружения);

\*\* в снеготалой воде районов НГДК (наши данные) соотношение V/Ni равно 0,95; для нефтей Советского месторождения (по Гончарову И.В.) 1,5-1,72

\* концентрации химических элементов определены методом ИСП-МС, остальные методом ИНАА

Разброс содержаний химических элементов в лишайниках НГДК представлен на рис. 7.2



**Рис. 7.2** Разброс всех изученных элементов в лишайниках НГДК Томской области, шкала логарифмическая, мг/кг

Сравнение результатов содержаний химических элементов в лишайниках исследуемого района с данными по фоновым концентрациям, обобщённым Р. Баргальи, показывает, что концентрации в лишайниках изучаемого района НГДК Томской области превышает фоновые концентрации (по Баргальи, 2005) по Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cd, Ba, Pb в 1,2-5 раз. Концентрации же никеля, ртути и стронция находятся приблизительно на одном уровне, напротив, такие элементы, как Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo определены в лишайниках НГДК в более низких концентрациях. Повышенное содержание железа и марганца в лишайниках Томской области, по сравнению с фоновыми концентрациями по Баргальи, объясняется, по всей видимости, привнесением частиц почв, которым присущи высокие уровни содержания данных элементов в поверхностных горизонтах (региональная геохимическая особенность). В сравнении с фоном

повышенное концентрирование лишайниками Томской области, ванадия, хрома, бария отражает специализацию нефтедобывающего региона, свинца и кадмия влияние выбросов от топлива автотранспорта (Ellis and Revitt, 1982).

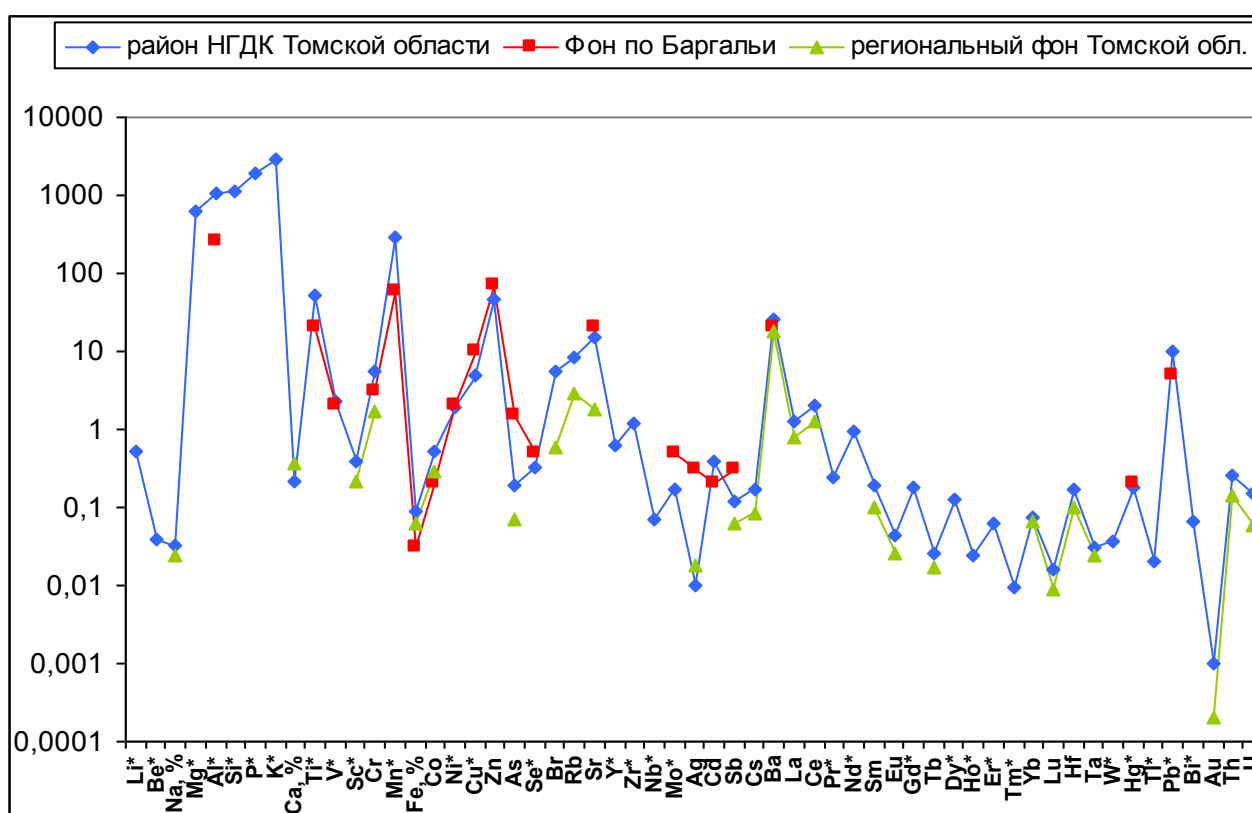
При сравнении с данными Д.М. Московченко и Э.И. Валеевой для месторождений сопредельного региона ХМАО выявляется, что все изучаемые следовые элементы в пробах региона ХМАО находятся в повышенных концентрациях, в сравнении с месторождениями Томской области, за исключением хрома (выше в 1,2 раза в лишайниках Томской области) и железа с медью, содержания которых лежат в одном диапазоне для обоих нефтяных регионов. Несмотря на то, что оба района имеют типовую техногенную нагрузку, вероятно, на различия в уровнях накопления элементов влияют разные механизмы накопления элементов изучаемыми видами лишайников. Как отмечалось, в нашем случае пробы смешанные, но со значительным преобладанием в пробе вида *Evernia Mesomorpha*. На месторождениях соседнего региона изучался эпифитный вид *Hypogymnia physodes*.

При сопоставлении с северными районами Евразии и Канады в лишайниках Томской области наблюдаются более высокие уровни накопления Sc (в 2,1 раз), Cr (в 3,4 раза), Fe (в 1,8 раз), Zn (в 2 раза), U (в 2,1 раза). Более низкие уровни характерны для Ca (в 3,6 раз), содержания Co и As примерно на одном уровне. Для лишайников НГДК Томской области присущи более низкие содержания лантаноидов, чем для лишайников Германии (Aubert et al., 2006), содержания Y больше в 5 раз, La – больше в 8 раз по сравнению с данными исследования гербарных образцов 2007 г., отобранных в Италии. Тогда как Se в лишайнике Томской области, напротив, меньше в 1,5 раза (Minganti et al. 2014) (таблица 7.1).

В целом, литературные данные отражают небольшой спектр исследуемых элементов. Как было показано в предыдущей главе, наиболее всего подходит для сопоставления полученных данных из индустриального нефтедобывающего региона Томской области использование местного фона Томского района Томской области. В результате сравнения (таблица 7.1) выявляются



превышения в лишайниках НГДК всех следовых элементов в 1,3-9 раз, за исключением кальция и серебра. Особенно чётко в результате подобного сопоставления проявляется специализация источников НГДК по таким элементам как **хром, мышьяк, бром, рубидий, стронций, сурьма, цезий, золото, уран** в 2,5-9 раз (рис 7.3). К сожалению, мы не располагаем концентрациями всех химических элементов в лишайниках местного фонового района Томской области, поскольку данные, которые были получены ранее (Шатилова, 2007), выполнены по более ограниченному количеству элементов (25).



**Рис.7.3** Кривые содержания химических элементов в лишайниках НГДК Томской области в сравнении с фоновыми концентрациями, мг/кг, шкала логарифмическая

\* Концентрации определены методом ИСП-МС, остальные методом ИНАА

Повышенные содержания Sb и U могут объясняться дальним переносом частиц (Баргальи, 2005; Tretiach et al., 2007). Кроме того, известно, что Sb,

наряду с Br, является индикаторным элементом нефтедобывающего комплекса (Шатилов, 2001; Барановская, 2011).

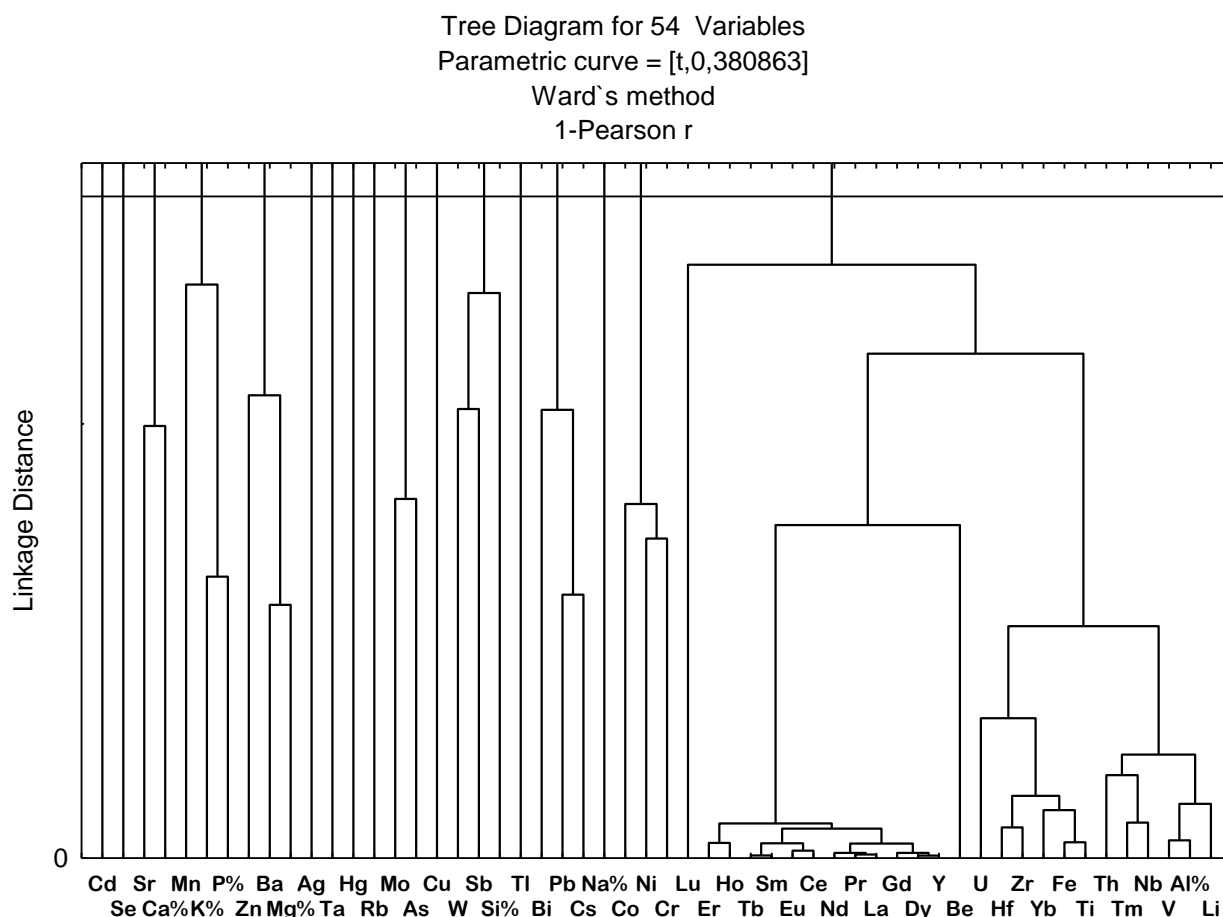
Повышенные концентрации As, Zn, Cr обусловлены, вероятно, процессами сжигания попутного нефтяного газа на факелах, печах подогрева нефти, при эксплуатации дизельных электростанций, транспортной техники, при ведении буровых работ. Известно, что такие элементы, как Cr, Zn, As, значительно аккумулируются лишайником ввиду их высокой биофильности. Подтоварные и высокоминерализованные воды нефтяных месторождений характеризуются повышенными содержаниями Br, Au (Перельман, Касимов, 1999), что объясняет высокие концентрации таковых в золе лишайника. Ранее установлено (Межибор, 2009; Шатилов, 2001), что Rb, Ba и Br являются индикаторными для районов нефтедобывающего комплекса по данным исследования пылеаэрозолей и верховых торфов, Zn, As – по результатам изучения талой воды снега (Большунова, 2013), Cr, Zn – по материалам оценки элементного состава сфагновых мхов и лишайников (Межибор и Большунова, 2014). Cd, являющийся атмофильным элементом, находится в литосфере в низких концентрациях, и обогащение им лишайников может отражать атмосферный перенос дальнего действия (Lorpi et al., 1999).

Косвенный показатель геохимической специализации лишайников подтверждают и значения коэффициента обогащения  $EF$ . Сопоставление показателей  $EF$  районов НГДК и условного фона Томского района показывает, что главными загрязнителями для районов НГДК являются **цинк, мышьяк, бром, рубидий, барий, золото**. В таблице 7.2 представлены элементы, характеризующиеся повышенными значениями  $EF$ , элементы с низким показателем (менее 2) в таблицу не включены.

Показатели коэффициента обогащения EF

Элементы	Ce	Ca	Sc	Zn	As	Br	Rb	Sr	Ag	Sb	Ba	La	Hf	Au	Eu	U
Районы НГДК	3,5	3,1	3,1	<b>58</b>	2,4	<b>36</b>	2,3	2,1	6,8	<b>30</b>	3,9	3,2	3,3	<b>15</b>	11,6	1,6
Условно фоновые районы Томской области	3,8	8,5	3,0	н.д.	1,2	54	1,2	0,4	15,2	53	3,1	3,7	2,8	3	10,8	1,7

В экологических научных исследованиях зачастую в качестве индикаторов техногенного загрязнения применяются отношения некоторых химических элементов (Барановская, 2011 и др.). Так, величина отношения La к Yb (табл. 7.1) дает возможность определить источники поступления лантаноидов в природные экосистемы. Основным «транспортёром» лантаноидов в лишайники мы можем назвать ветровой перенос частиц пыли, песка и почвы. Например, у лишайников данное значение близко к значению La/Yb в глинах (16). Отношение Th к U помогает обнаружить нарушения природного баланса этих элементов. Для лишайников значения Th/U не имеют отклонений, и близки к таковым в растениях (Барановская, 2011). Отношение V/Ni для лишайников Александровского, Каргасокского, Парабельского районов составляет от 1,1 до 1,6, что отражает преобладание в лишайниках ванадия над никелем и определяется составом нефти (для нефтей Советского месторождения отношение 1,5-1,7 по Гончарову И. В., 1987).



**Рис. 7.4** Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра лишайников НГДК Томской области в пересчёте на сухое вещество

Диаграмма корреляционной матрицы (рис. 7.4) отражает множественные корреляционные связи между химическими элементами в лишайниках района НГДК. Значимые связи проявляются для всех литофильных элементов, что говорит о факте поглощения элементов лишайниками в результате выпадения почвенных пылевых аэрозолей. Среди корреляционных связей можно выделить связь Co-Ni-Cr – отражающие процессы сжигания газа и нефти на месторождениях; Zn-Ba – индикаторные элементы эмиссий в результате сжигания топлива; Mo-As – элементы, являющиеся эссенциальными и полезными для жизнедеятельности лишайников (Баргальи, 2005).

При оценке данных методом факторного анализа (рис. 7.5) выделяются 2 основных фактора (остальные факторы менее 9%), первый из которых, более значимый, определяет

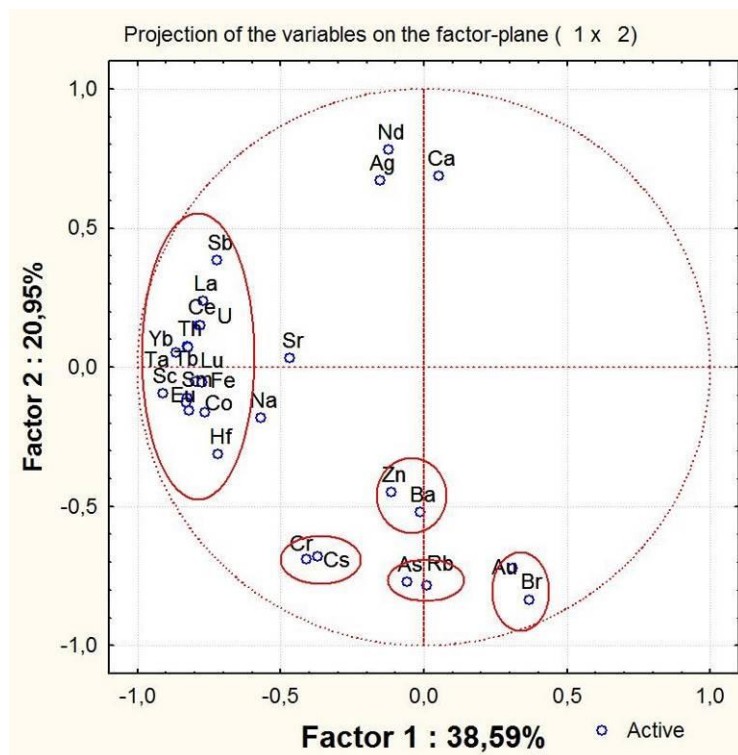


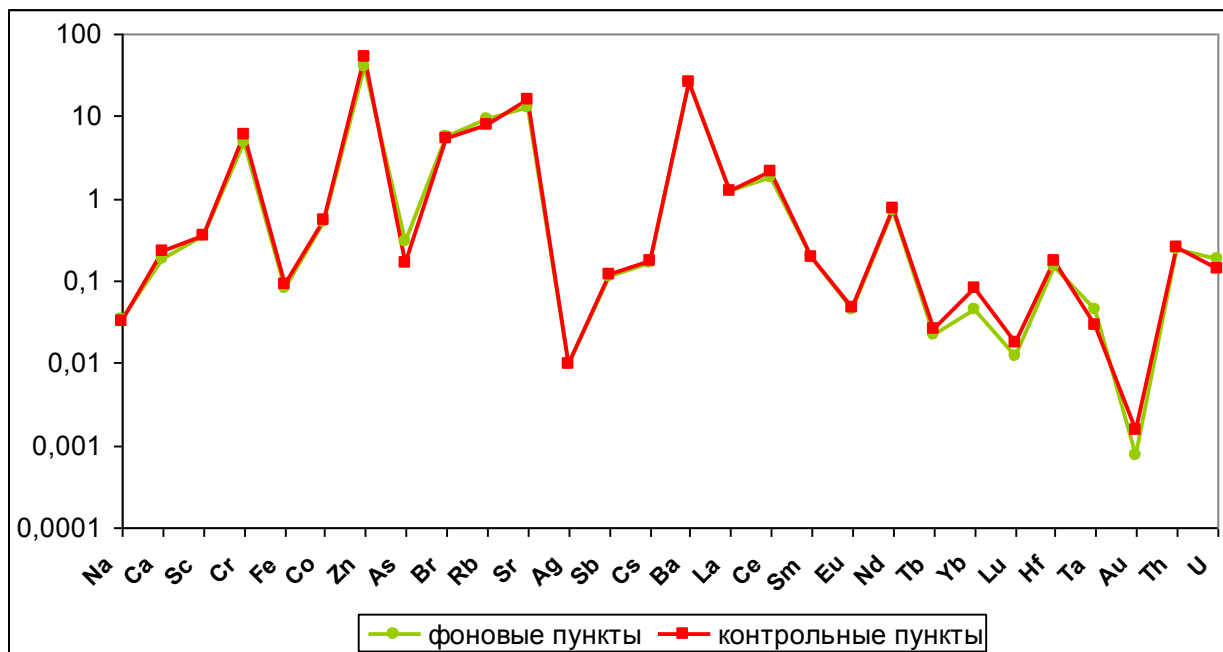
Рис. 7.5 Диаграмма факторного анализа и таблица процентного соотношения факторов

Eigenvalue	% Total variance	Cumulative Eigenvalue	Cumulative %
10,80583	<b>38,59224</b>	10,80583	38,5922
5,86559	<b>20,94853</b>	16,67142	59,5408
1,87545	<b>6,69804</b>	18,54687	66,2388
1,55553	<b>5,55545</b>	20,10239	71,7943
1,09452	<b>3,90901</b>	21,19692	75,7033
0,94389	<b>3,37105</b>	22,14081	79,0743
0,92430	<b>3,30109</b>	23,06511	82,3754
0,85711	<b>3,06110</b>	23,92222	85,4365
0,62639	<b>2,23710</b>	24,54861	87,6736
0,57510	<b>2,05392</b>	25,12371	89,7275
0,45782	<b>1,63507</b>	25,58153	91,3626
0,41181	<b>1,47075</b>	25,99334	92,8334
0,37243	<b>1,33010</b>	26,36577	94,1635
0,28334	<b>1,01192</b>	26,64910	95,1754
0,23541	<b>0,84074</b>	26,88451	96,0161
0,20687	<b>0,73884</b>	27,09139	96,7549
0,15063	<b>0,53798</b>	27,24202	97,2929
0,13399	<b>0,47854</b>	27,37601	97,7715
0,13120	<b>0,46857</b>	27,50721	98,2400
0,09857	<b>0,35205</b>	27,60578	98,5921
0,08903	<b>0,31797</b>	27,69482	98,9101
0,08481	<b>0,30289</b>	27,77962	99,2129
0,06976	<b>0,24915</b>	27,84939	99,4621
0,05360	<b>0,19144</b>	27,90299	99,6535
0,03579	<b>0,12783</b>	27,93878	99,7814
0,02565	<b>0,09162</b>	27,96444	99,8730
0,02272	<b>0,08115</b>	27,98716	99,9541
0,01284	<b>0,04586</b>	28,00000	100,0000

накопление лишайниками элементов, поступающих в атмосферу в результате технологических процессов. Здесь выделяются ассоциации: **золота и брома**, содержащиеся в подпластовых водах месторождений в высоких количествах (Большунова и др., 2014) и поступающие в атмосферный воздух в результате добычи и подготовки нефти; **цинка и бария**, которые являются маркерными элементами эксплуатации транспорта и поступают в природную среду при сжигании топлива (Баргальи, 2005); **мышьяка и рубидия**, вероятно поступающих в атмосферу при сжигании нефти и газа. Менее значимый второй фактор, вероятно, определяет поступление в лишайники в результате привноса почвенной пыли литофильных элементов, образующих тесную ассоциацию.

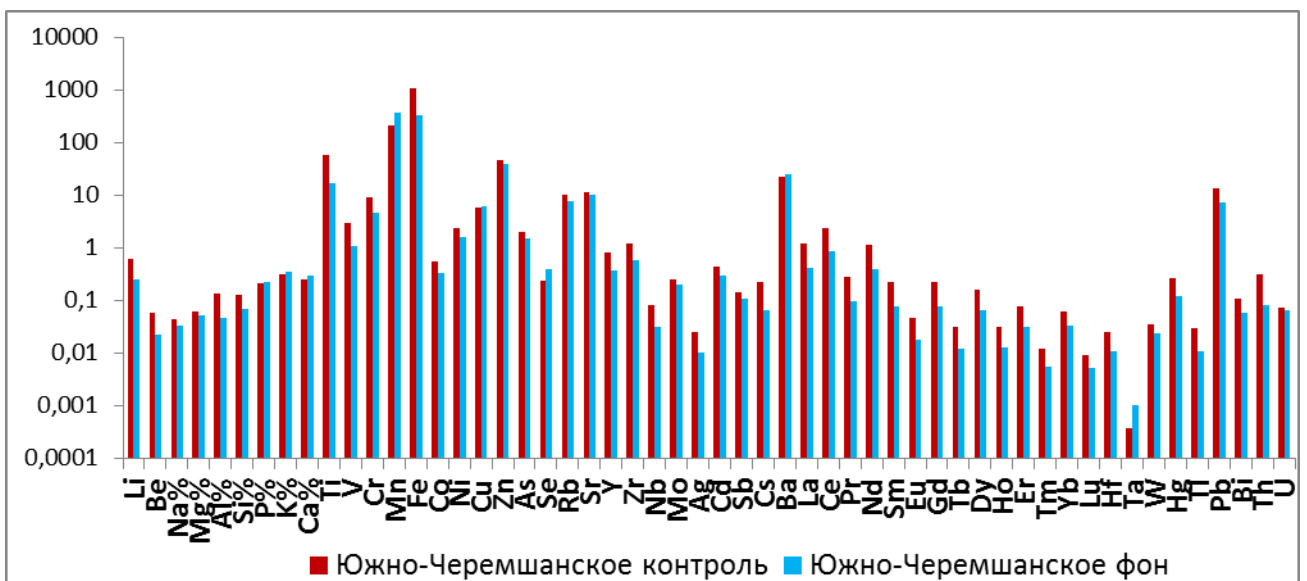
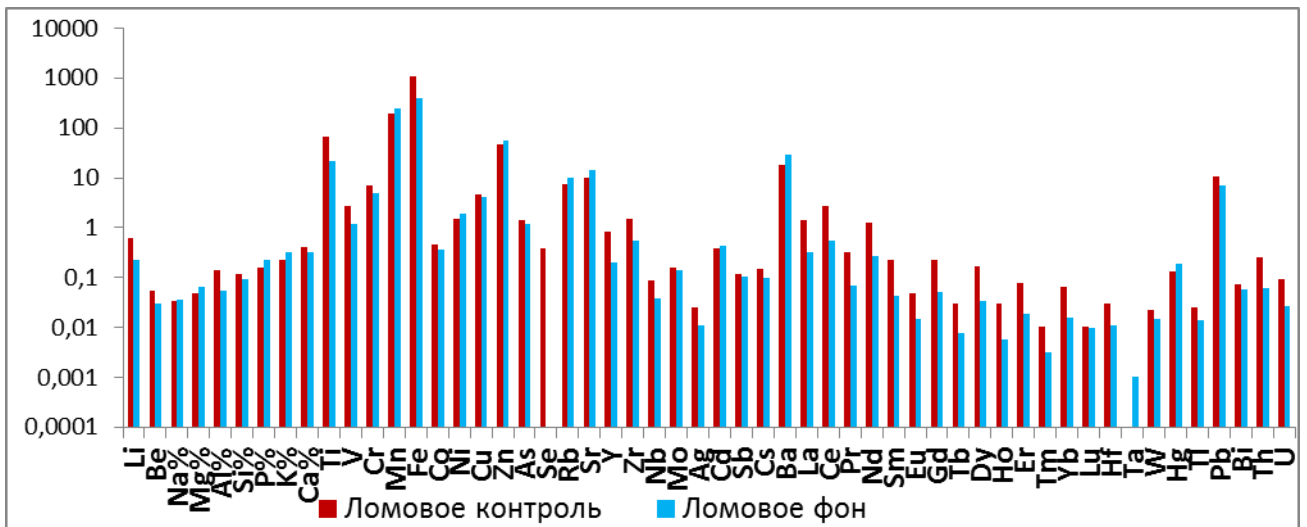
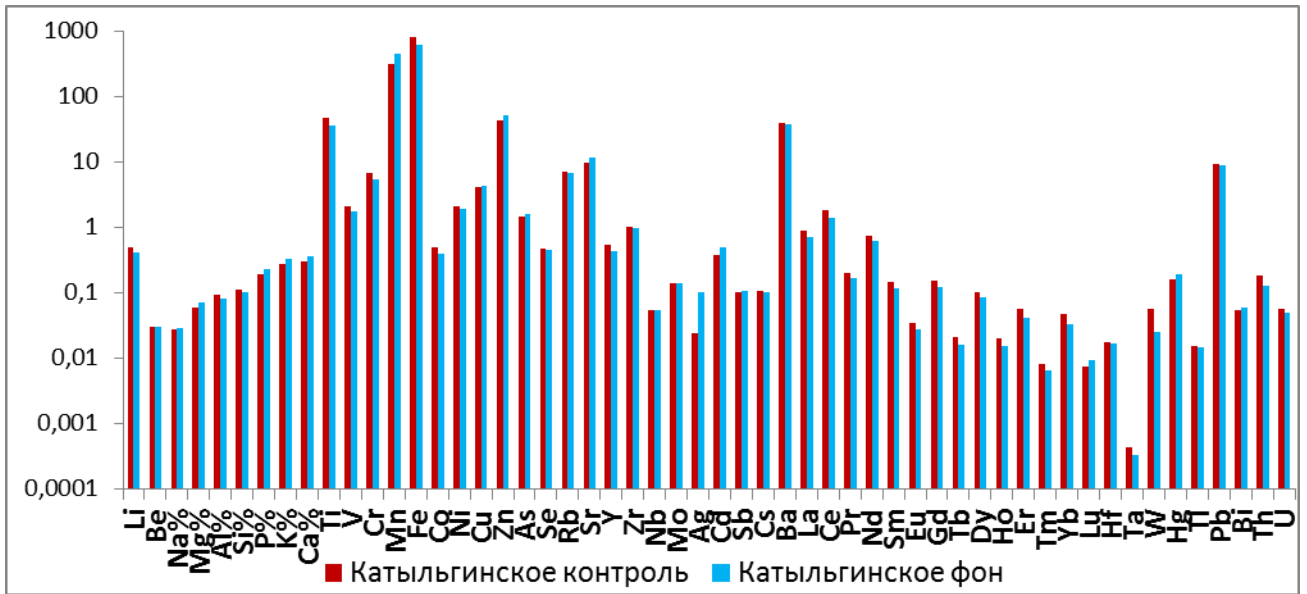
## **7.2 Содержания химических элементов в эпифитных лишайниках, отобранных в фоновых пунктах и в точках влияния источников загрязнения на месторождениях**

Для оценки влияния нефтедобывающего производства на природную среду, и в частности на атмосферный воздух, произведён отбор проб эпифитных лишайников, произрастающих и рядом с возможными источниками эмиссии на месторождениях (контрольные пункты), и на наибольшем удалении от них (условно фоновые пункты месторождений, расположенные от 2 до 10 км от источников выбросов, в зависимости от площади месторождения и концентрации источников на нём). Ввиду отсутствия достаточной информации о среднем содержании химических элементов в лишайниках западносибирского региона, условно фоновые пункты были выделены из общего числа пунктов пробоотбора в районах НГДК. На рис. 7.6 представлены кривые содержания химических элементов в лишайниках фоновых и контрольных пунктов, в среднем по исследованным месторождениям Томской области. Выявляется весьма небольшое превышение содержаний химических элементов (в 1,2-2 раза) в контрольных пунктах по сравнению с «условным фоном». Данный факт, таким образом, может говорить как о незначительном воздействии источников эмиссии ввиду хорошего рассеивания загрязняющих веществ, так и о том, что на такие условно фоновые пункты могут воздействовать источники, которые находятся на соседних месторождениях, на изучаемой территории нередко расположенных крайне близко друг друга.

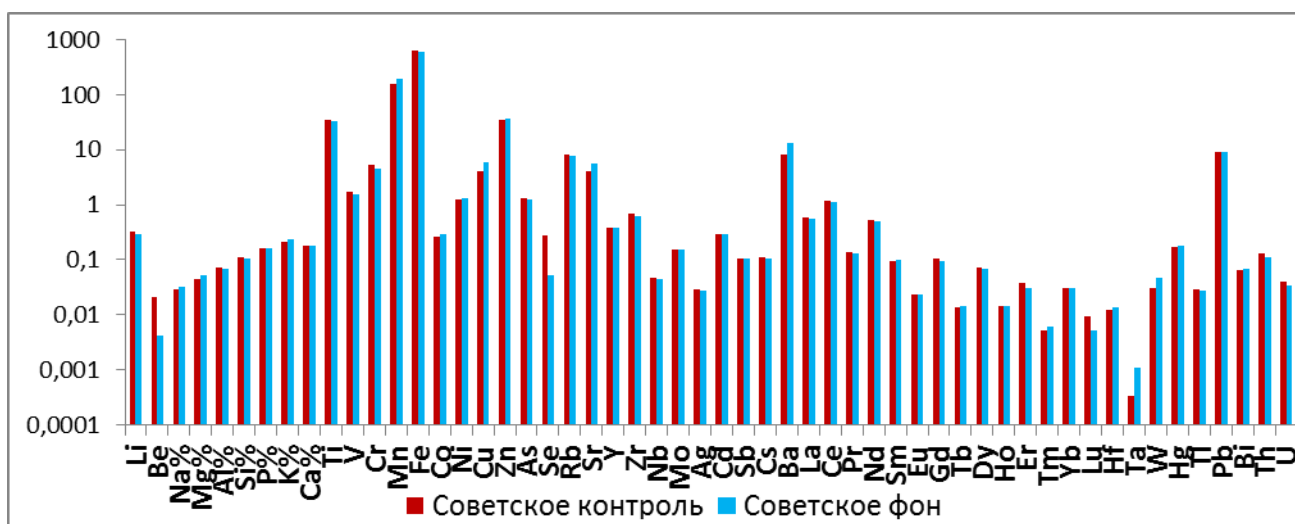


**Рис. 7.6** Среднее содержание химических элементов в исследованных пробах эпифитных лишайников фоновых и контрольных точках месторождений (в пересчете на сухое вещество, мг/кг)

На рис. 7.7 представлены концентрации химических элементов в контрольных и фоновых пунктах отбора нескольких месторождений (результаты оценены по 3-7 пробам на отдельно взятом месторождении). В дополнение к сказанному выше, следует отметить, что зачастую наблюдаются более высокие уровни накопления элементов в фоновых пунктах, нежели в местах влияния источников, что может указывать о влиянии переноса загрязняющих веществ, как с близлежащих месторождений, так и с других регионов.

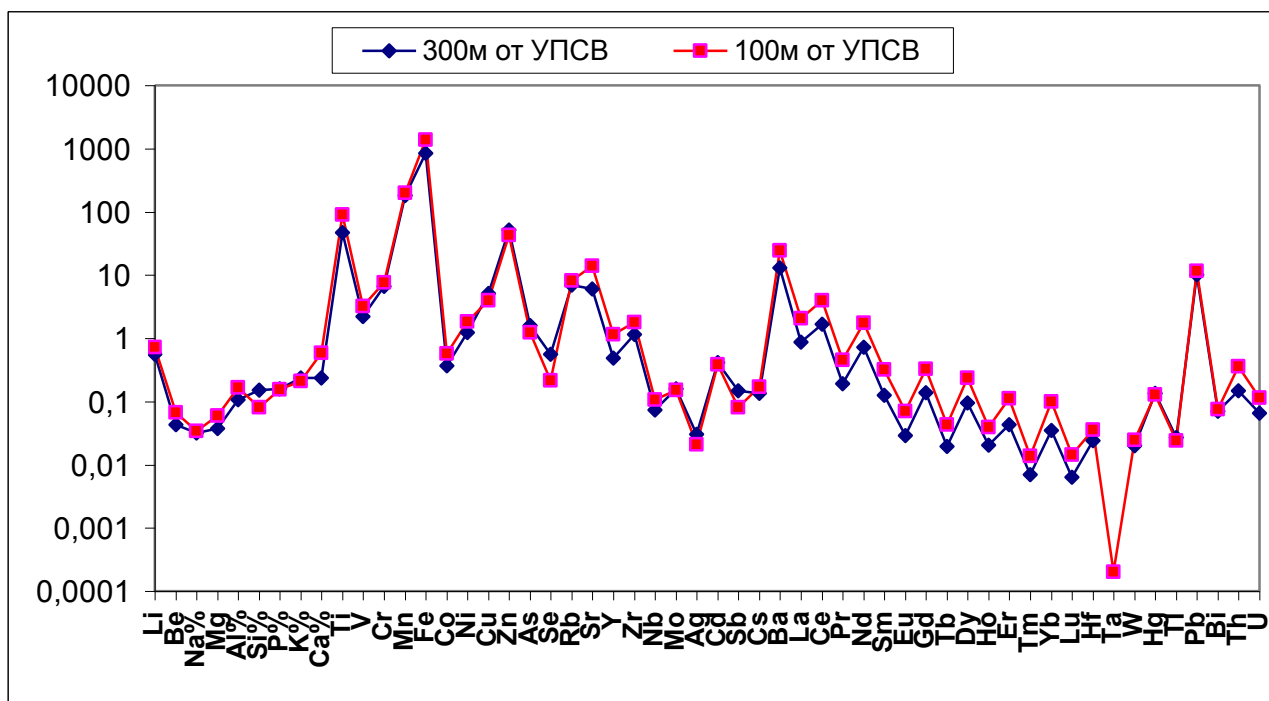






**Рис.7.7** Диаграммы содержания химических элементов (по данным анализа ИСП-МС) в эпифитных лишайниках фоновых и контрольных пунктах месторождений, мг/кг, шкала логарифмическая

При сравнении уровней накопления химических элементов в эпифитных лишайниках некоторых месторождений Томской области наблюдается, что такие индикаторные элементы, как никель, ванадий, свинец, барий, показывают незначительно выраженный градиент при небольшом увеличении вблизи источников эмиссий (рис. 7.8). Для таких технофильных элементов, как медь, цинк, мышьяк, ртуть, кадмий, не выявляется выраженного градиента, что свидетельствует о низком влиянии источников эмиссий на месторождении на поступление этих элементов в природную среду. Тем не менее, в целом по месторождениям, в сравнении с региональными фоновыми концентрациями, может наблюдаться иная картина. Для актиноидов, редкоземельных элементов, стронция наблюдаются значимые отличия ( $p < 0,01$ ) в пробах лишайника отобранных в 100м и 300м от факельного хозяйства.

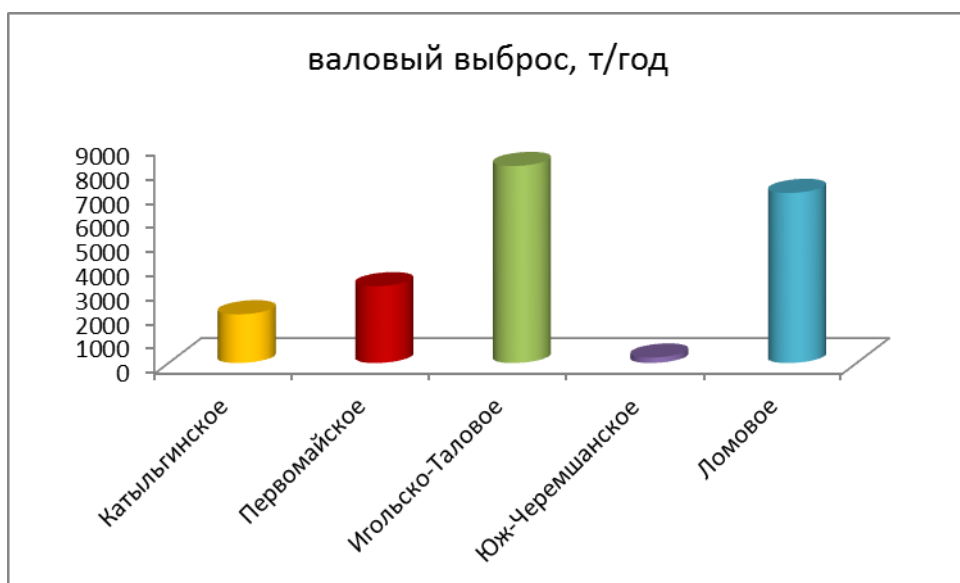


**Рис. 7.8** Кривые содержания химических элементов в эпифитных лишайниках, отобранных в 100 и 300 м. от факельного хозяйства на месторождении Томской области

Нами отмечено, что преимущественно для лишайников, отобранных на месторождениях с длительным периодом эксплуатации, присущи более высокие уровни аккумуляции химических элементов, нежели на более молодых месторождениях, несмотря на то, что последние характеризуются значительно более высоким уровнем техногенной нагрузки, соответственно и более существенными валовыми выбросами загрязняющих веществ (рис. 7.9, рис. 7.10).



**Рис. 7.9** Диаграмма уровней накопления химических элементов в лишайниках, отобранных на месторождениях с разным сроком эксплуатации, мг/кг, шкала логарифмическая.



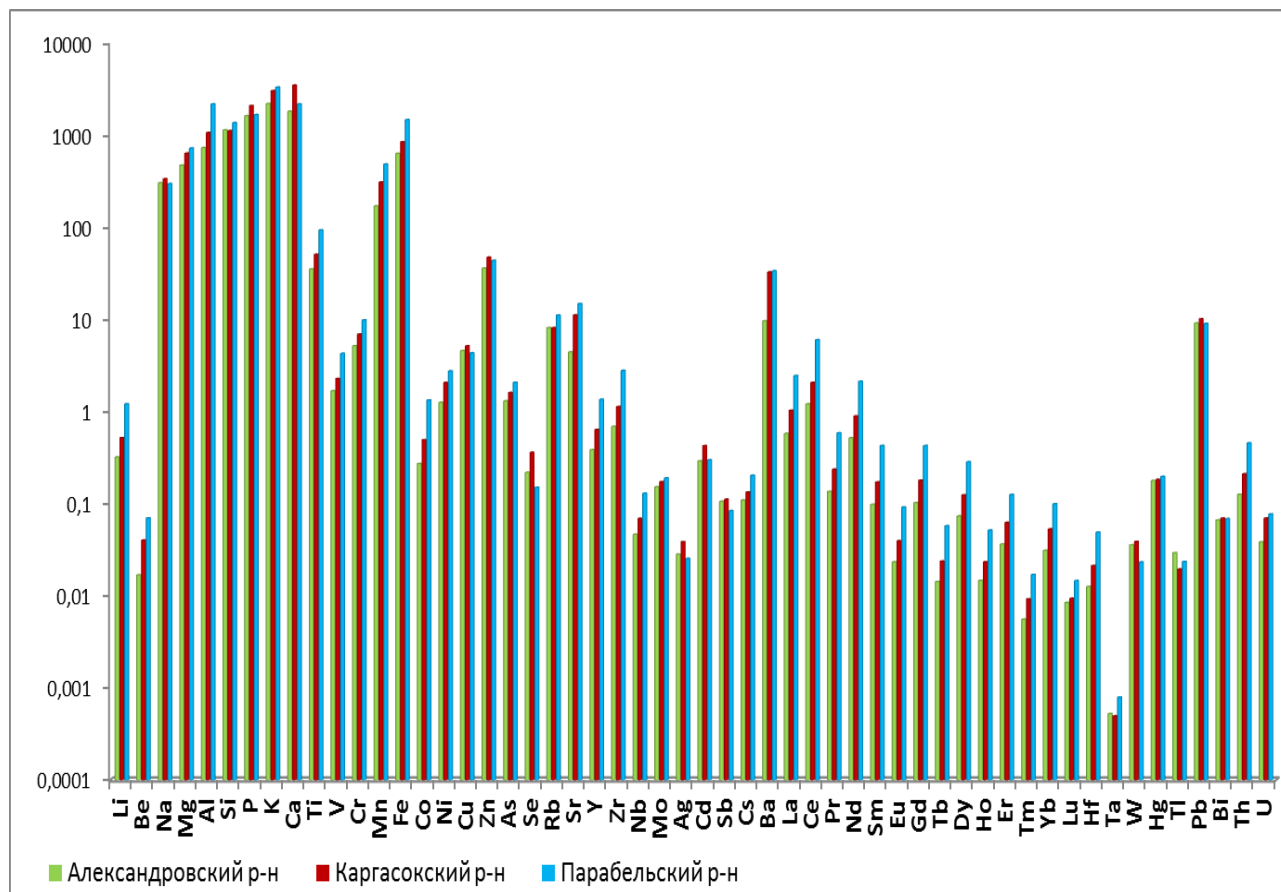
**Рис. 7.10** Сравнительная диаграмма валовых выбросов на месторождениях с различной степенью антропогенной нагрузки, т/год

Вышесказанное соответствует выводам Д.С. Воробьева о загрязнении донных отложений (Воробьев и Попков, 2005), согласно которым установлено, что содержание нефтепродуктов в донных грунтах рек, протекающих по территориям месторождений, в основном зависит от срока их эксплуатации. На основании значительного аналитического материала четко установлено увеличение концентрации нефтепродуктов в поверхностных водах по мере

увеличения срока эксплуатации месторождений. Статистически значимые отличия ( $p < 0,01$ ) по содержаниям нефтепродуктов в поверхностной воде получены авторами между тремя блоками месторождений: сроком эксплуатации до 5 лет; 5–20 лет, свыше 20 лет (Шор и Хуршудов, 2000). Данную закономерность отмечают и другие авторы (Реморов и др., 1998), по мнению которых наибольшая степень загрязнённости природных сред наблюдается на месторождениях, сроком эксплуатации более 15-20 лет, что может быть связано с повышенной аварийностью таких месторождений. Что касается лишайников, продолжительность жизни которых может составлять десятки лет, вероятно имеет место эффект накопления следовых элементов с длительным периодом экспозиции лишайников на старых месторождениях.

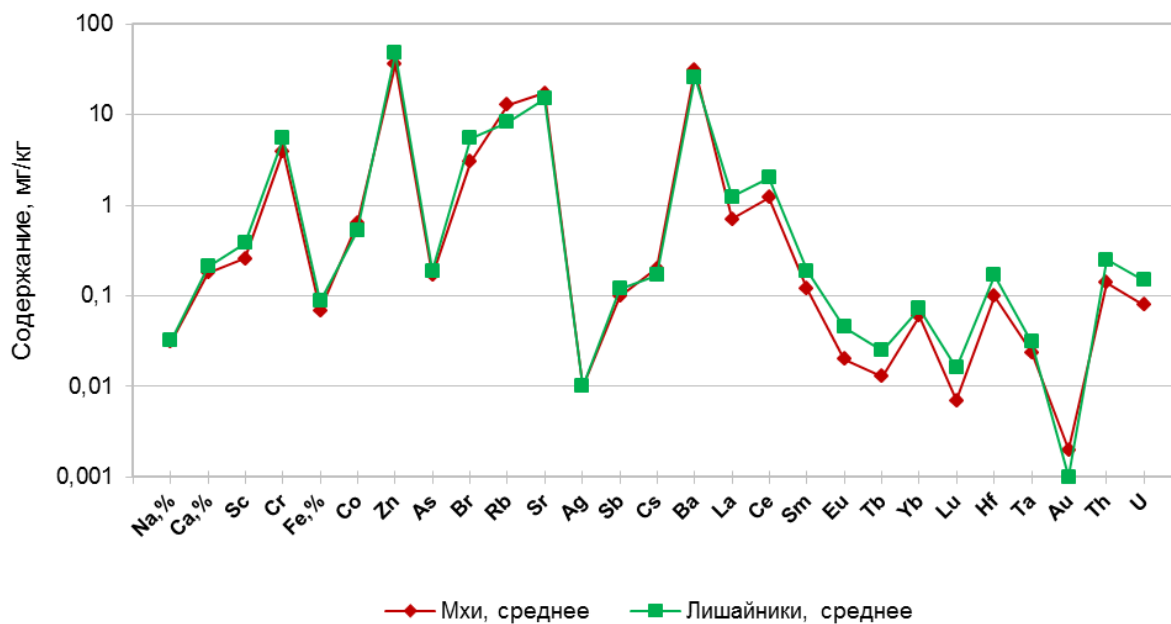
Нами были оценены концентрации химических элементов в лишайниках, усреднённые для месторождений Александровского, Каргасокского и Парабельского районов Томской области, территориально расположенных с севера на юг в порядке упоминания. На рис. 7.11 прослеживаются повышенные уровни накопления большинства изученных химических элементов, определённых в пробах лишайников месторождений Парабельского района, за исключением Se, Ag, Sb, W. Содержания Na, Hg, Pb и таких эссенциальных элементов как Zn и Mo находятся приблизительно в одном диапазоне для всех трёх нефтедобывающих районов. В целом, можно сделать вывод, что присутствует географический градиент, проявляющийся в увеличении выпадения химических элементов с севера на юг, что связано не только с влиянием локальных источников, но и с влиянием дальних переносов загрязняющих веществ от предприятий юга Западной Сибири и Казахстана. Аналогично увеличение содержаний загрязняющих веществ в лишайниках умеренных широт в сравнении с таковыми из северных районов Западной Сибири Д.В. Московченко и Э.И. Валеева связывают с различными степенями интенсивности техногенного воздействия обозначенных регионов (Московченко и Валеева, 2011), подчёркивая, что более значимым фактором в

накоплении элементов лишайниками является перенос загрязняющих веществ, нежели влияние локальных источников на месторождениях.



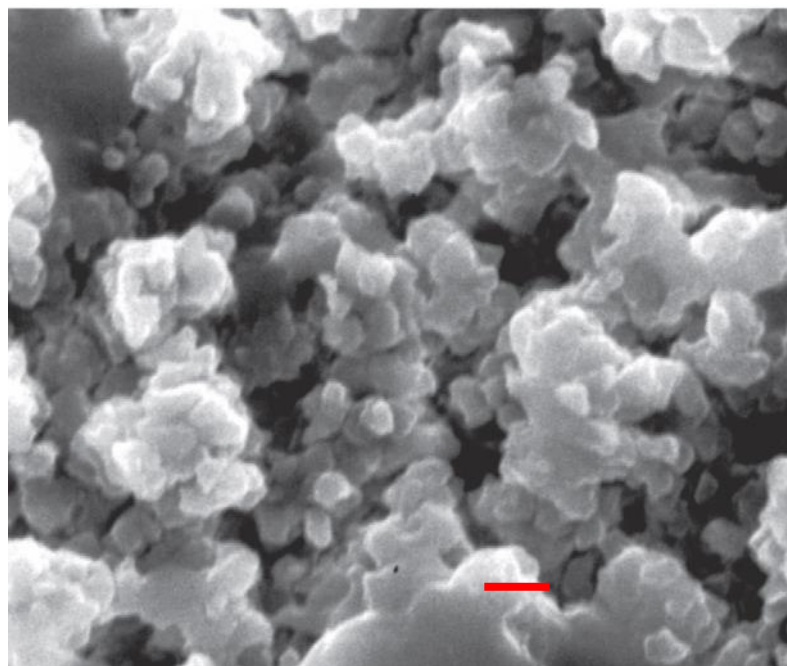
**Рис. 7.11** Сравнительные диаграммы содержаний химических элементов (по данным метода ИСП-МС) в лишайниках нефтедобывающих районов Томской области, мг/кг, шкала логарифмическая

При сопоставлении установленных по итогам исследования концентраций химических элементов в лишайниках с аналогичными во мхах, отобранных также на месторождениях нефти Томской области, обнаружены превышения содержаний в лишайниках по сравнению со мхами таких элементов, как Sc – в 1,9; Br – в 1,8; Ce – в 1,6; Sm – в 1,6; Eu – в 2,3; Tb – в 1,9; La – в 1,8; Yb – в 1,2; Lu – в 2,3; Th – в 1,8; U – в 1,9 раз (рис. 7.12). Уровни накопления Na, Ca, Cr, Fe, Co, Zn, As, Sr, Sb, Hf, Ta в лишайниках и мхах находятся приблизительно в одном диапазоне. Концентрации Rb, Ag, Cs, Ba, Au выше во мхах, чем в лишайниках, в 1,5–5 раз (Межибор и Большунова, 2014).



**Рис. 7.12** Содержание химических элементов в сухом веществе мхов и лишайников, мг/кг

По данным исследования М. Третьях, установлено, что повышенное накопление элементов лишайниками, а не мхами, связано с особенностями поверхностной структуры лишайников (Tretiach et al., 2007). Структура эпифитного лишайника, снятая с электронного микроскопа, представлена на рис. 7.13.



**Рис. 7.13** Микроснимок поверхностной структуры лишайника *Pseudevernia furfuracea*. Линия = 5 мкм. (Tretiach et al., 2007)

*В результате проведённых исследований определены уровни концентраций химических элементов в лишайниках-эпифитах района НГДК Томской области. Так как химический состав лишайников формируется преимущественно за счет атмосферного питания, они могут служить надежными биомониторами состояния окружающей среды.*

*В сравнении с другими регионами, в том числе фоновыми районами, один из которых принят за региональный фон Томской области (Большунова и др., 2014), в лишайниках НГДК отмечены более высокие концентрации V, Cr, Ba, Pb, Zn, As, Br, Rb, Sb, Au.*

*Наблюдается крайне незначительная разница в содержаниях химических элементов в лишайниках-эпифитах (в 1,2–2 раза) в контрольных пунктах в сравнении с «условным фоном» на месторождениях. Это может говорить о незначительном влиянии источников загрязнения атмосферы на месторождения вследствие хорошего рассеивания загрязняющих веществ.*

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геохимическими особенностями снеготалой воды территории влияния НГДК Томской области являются повышенные содержания Sb, Cr, Pb, Zn, Ba, As.

Снеготалые воды севера Томской области в большинстве своём характеризуются слабокислой реакцией, содержат незначительные количества твердых примесей, характеризуются несколько повышенными содержаниями нитратов, фенолов повсеместно и нефтепродуктов – в единичных пробах. Тем не менее, хлориды, фенолы, нитраты, нефтепродукты являются приоритетными загрязняющими веществами нефтедобывающего комплекса, и данные мониторинга снегового покрова месторождений Томской области хорошо это подтверждают.

В отношении показателя рН, хлоридов и нитратов прослеживается географическая зональность: среднее значение увеличивается с севера на юг, что, вероятно, объясняется влиянием промышленных предприятий Омской, Новосибирской области и Казахстана и связано с преобладающим направлением ветров (южное и юго-западное).

Выделяется группа следовых элементов, характеризующихся повышенными значениями и в снеготалой воде, и в лишайниках: **Cr, Ba, Pb, Zn, As, Sb**, что подтверждает их индикаторное значение для нефтегазодобывающего производства.

Нами установлено, что в качестве регионального фона для изученного типа лишайников хорошо подходит участок Томского района Томской области, который характеризуется незначительным влиянием промышленных предприятий и отсутствием каких-либо выявленных геохимических аномалий коренных пород и почвы.

По результатам нашего исследования можно говорить о достаточно близких уровнях накопления лишайниками, укладываемых в доверительный



интервал определений таких 16 элементов, как La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Th, Sc, Fe, Co, Ca, Na, Rb, Cs, а также группы из 12 элементов: Cr, Zn, As, Br, Sr, Ag, Sb, Ba, Nd, Ta, Au, U, для которых наблюдаются более значимые различия в оценке их средних для каждого типа фоновых участков. Можно высказать предположение, что первая группа элементов, по-видимому, обусловлена общим глобальным фактором накопления элементов в атмосфере: например, общий пылевой перенос минерального вещества почв и земной коры наноразмерного уровня (Th, Hf, Sc и значительная часть редких земель) и др. Вторая группа элементов, вероятно, отражает как природные ландшафтно-геохимические и геологические особенности расположения оцениваемых фоновых участков, так и специфику региональных потоков.

Специфика геохимического спектра изученного лишайника, отобранного в зоне влияния Томск-Северской промышленной зоны, которую формируют предприятия ЯТЦ, нефтехимического комбината, ТЭЦ, определяется концентрированием Sr, Sb, лантаноидов, актиноидов (Th, U). Изучение пространственного распределения этих элементов в Томск-Северской промышленной зоне свидетельствует о том, что источниками поступления, главным образом, являются производственные объекты Сибирского химического комбината.

В сравнении с другими регионами, в том числе фоновыми районами, один из которых нами принят за региональный фон Томской области, в лишайниках НГДК отмечены более высокие концентрации **V, Cr, Ba, Pb, Zn, As, Br, Rb, Sb, Au.**

Наблюдается весьма небольшая разница в содержаниях химических элементов в лишайниках-эпифитах (в 1,2–2 раза) в контрольных пунктах – зонах максимального влияния источников эмиссий в сравнении с «условным фоном» на месторождениях. Это может говорить о незначительном влиянии источников загрязнения атмосферы на месторождениях ввиду хорошего рассеивания загрязняющих веществ.

Можно с уверенностью судить о хороших биомониторных свойствах эпифитных лишайников и рекомендовать их в качестве основного объекта исследований при оценке как техногенной трансформации природных сред, так и степени влияния природных геохимических особенностей.

В районах влияния НГДК при ведении мониторинга атмосферного воздуха в дополнение к методу прямых измерений загрязняющих веществ от источников выбросов и анализа количественного содержания узкого перечня элементов и определения химических показателей в снеготалой воде рекомендуется установление содержания индикаторных химических элементов в снеготалой воде в комплексе с оценкой содержания элементов, накапливаемых лишайниками-эпифитами.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Адам, А. М. Природные ресурсы и экологическая безопасность Западной Сибири / А. М. Адам, Р. Г. Мамин. – Изд. 2-е. – М.: НИА-Природа, 2001. – 172 с.
2. Анализ временной динамики изменения состава атмосферного аэрозоля на севере Западной Сибири / В. Ф. Рапута [и др.] // Сибирский экологический журнал. – 2000а. – № 1. – С. 97–102.
3. Анищенко, Л. Н. Биоиндикационные шкалы в экомониторинге общего состояния атмосферы (в экосистемах Средней России) / Л. Н. Анищенко // Мониторинг разнообразия экосистем степной и лесостепной зон. Материалы Всероссийской научно–практической конференции (г. Балашов, 18-19 октября 2012 г.). – Балашов, 2012. – С. 14–19.
4. Аношин, Г. Н. Аналитическая геохимия благородных металлов и ртути : автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук / Г. Н. Аношин. – Новосибирск, 2000. – 56 с.
5. Арбузов, С. И. Геохимия редких элементов в углях Сибири / С. И. Арбузов, В. В. Ершов. – Томск, Изд. Дом «Д–принт», 2007. – 468 с.
6. Аэрозоли в природных планшетах Сибири / А. П. Бояркина [и др.]. – Томск: Изд-во Томского университета, 1993. – 157 с.
7. Барановская, Н. В. Закономерности накопления и распределения химических элементов в организмах природных и природно-антропогенных экосистем : автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук / Н. В. Барановская. – Томск, 2011. – 46 с.
8. Баргалы, Р. Биогеохимия наземных растений / Р. Баргалы / Пер. с англ. И. Н. Михайловой. – М.: ГЕОС, 2005. – 457 с.
9. Беус, А. А. Геохимия окружающей среды / А. А. Беус, Л. И. Грабовская, Н. В. Тихонова. – М., «Недра», 1976. – 248 с.

10. Большунова, Т. С. Распределение некоторых химических элементов в снеготалой воде из районов нефтедобывающего комплекса Томской области / Т. С. Большунова // Известия Томского политехнического университета. Науки о Земле. – 2013. – Т. 322. – № 1. – С. 147–151.
11. Большунова, Т. С. Элементный состав лишайников как индикатор загрязнения атмосферы / Т.С. Большунова, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская // Экология и промышленность России. – 2014. – № 11. – С. 26–31.
12. Бязров, Л. Г. Лишайники в экологическом мониторинге / Л. Г. Бязров. – М.: Научный мир. 2002. – 336 с.
13. Вайнштейн, Е. А. Некоторые вопросы физиологии лишайников. III. Минеральное питание / Е.А. Вайнштейн // Ботан. журн. – 1982. – Т. 67. – N 5. – С.561-571.
14. Василенко, В. Н. Мониторинг загрязнения снежного покрова / В. Н. Василенко, И. М. Назаров, Ш. Д. Фридман. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 182 с.
15. Вернадский, В. И. Биосфера и ноосфера / В.И.Вернадский. – М.: Айрис-Пресс, 2002. – 575 с.
16. Влияние факелов на биоценозы Среднего Приобья / С. Н. Гашев [и др.] // Бюллетень МОИП. – 1994. – Т. 99. – Вып. 1. – С. 3–7.
17. Воробьев, Д. С. Нефтепродукты в воде и донных отложениях бассейна реки Васюган / Д. С. Воробьев, В. К. Попков // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 48–50.
18. Вышемирский, В. С. Эффективность газовой съемки по снегу в Западной Сибири / В. С. Вышемирский, А. Э. Конторович, П. И. Пастух // Геология нефти и газа. – 1992. – № 1. – С. 31–33.
19. Галанин, А. А. Лихенометрия / А. А. Галанин, О. Ю. Глушкова // Вестник РФФИ. – 2003. – № 3. – С. 3–38.
20. Геохимия окружающей среды / Ю. Е. Саэт [и др.]. — М.: Недра, 1990. — 335 с.

21. Гидрогеология СССР. Том XVI. Западно–Сибирская равнина (Тюменская, Омская, Новосибирская и Томская области) / Ред. В.А. Нуднер. – М.: Недра, 1970. – 368 с.
22. Гончаров, И. В. Геохимия нефтей Западной Сибири / И. В. Гончаров. – М.: Недра, 1987. – 181 с.
23. Готтих, Р. П., Информативность малых элементов в нефтяной геологии / Р. П. Готтих, Б. И., Писоцкий, И. Н. Плотникова // Георесурсы. – 2012. – 5(47). – С. 24–31.
24. Грива, Г. И. Геоэкологические условия разработки газовых месторождений полуострова Ямал // : дис. ... докт. геогр. наук / Г. И. Грива. – Надым, 2006. – 375 с.
25. Григорьев, Н. А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентально коры / Н. А. Григорьев // Геохимия. – № 7. – 2003. – С. 785 – 792.
26. Добровольский, В. В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние / В. В. Добровольский. – М.: Мысль, 1983. – 269 с.
27. Добровольский, В.В. Основы биогеохимии / В. В. Добровольский. – М.: Академия, 2003. – 400 с.
28. Дорожукова, С. Л. Опыт исследования загрязнения атмосферного воздуха по содержанию загрязняющих веществ в снежном покрове и почвах (на примере компрессорной станции «Вынгапуровская») / С. Л. Дорожукова // Вестник экологии лесоведения и ландшафтоведения. – 2002. – № 3. – С. 167–173.
29. Дорожукова, С. Л. Эколого-геохимические особенности нефтегазодобывающих районов Тюменской области : автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук / С. Л. Дорожукова. – М., 2004. – 25 с.
30. Евлампиева, Е. П. Накопление цинка, меди, свинца лишайником в районе угледобывающего месторождения «Каражыра» / Е. П. Евлампиева, М. С. Панин // Вестник Томского государственного университета. – 2008. – № 314. – С. 196–200.

31. Евсева, Н.С. География Томской области / Н. С. Евсева. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2001. – 233 с.
32. Евсева, Н. С. Эколого–геохимические аспекты эрозии почв Томь-Яйского междуречья (Западная Сибирь) / Н. С. Евсева, З. Н. Квасникова // География и природные ресурсы. – 2006. – №2. – С. 52–57.
33. Елин, Е. С. Геоэкологическая роль фенольных соединений в Тюменском нефтегазовом регионе / Е. С. Елин // Исследование эколого–географических проблем природопользования для обеспечения территориальной организации и устойчивости развития нефтегазовых регионов России: Теория, методы, практика. – Нижневартовск: Приобье, 2000. – С. 162–166.
34. Елин, Е. С. Межмолекулярные взаимодействия соединений, содержащих фосфорильную группу, с фенолами / Е. С. Елин, В. А. Игнатова // Журнал общей химии. – 1997. – 67. – В. 7. – С. 1163–1165.
35. Закутнова, В.И. Влияние тяжелых металлов на лишайники / В.И. Закутнова, Т.А. Пилипенко // Вестник ОГУ – 2004 – № 12— С.113-116
36. Зарина, Л.М. Геоэкологические особенности распределения тяжелых металлов в снежном покрове Санкт-Петербургского региона: автореф. дис. ...канд. геогр. наук / Л.М. Зарина. – СПб., 2009. – 21с.
37. Иванов, В. Б. Распределение загрязнения тяжелыми металлами в снежном покрове г. Нижневартовск / В. Б. Иванов, Э. А. Мухаметдинова, В. С. Королик // Вестник Тюменского государственного университета. – 2011. – № 3. – С. 148–153.
38. Изменение форм нахождения тяжелых металлов в почвенно–растительном покрове после лесного пожара / Б. Л. Щербов [и др.] // Сибирский экологический журнал. – 2014. – Т. 21. – № 5. – С. 789–801.
39. Израэль, Ю. А.. Глобальная система наблюдений. Прогноз и оценка изменений состояния окружающей среды. Основы мониторинга. / Ю. А. Израэль. – Метеорология и гидрология. – 1974. – № 7. – С. 3–8.

40. Израэль, Ю. А. Программа экологического мониторинга в биосферных заповедниках / Ю. А. Израэль, Л. М. Филиппова, Ф.Я. Ровинский // Биосферные заповедники. Труды II советско–американского симпозиума. – Л.: Гидрометеиздат, 1982. – С. 128–141.
41. Израэль, Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды / Ю. А. Израэль – Л.: Гидрометеиздат, 1979. – 368 с.
42. Ильченко, Н. В. Развитие техногенного загрязнения г. Томска тяжёлыми металлами по данным изучения приземного слоя атмосферы и депонирующих сред : автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук / Н. В. Ильченко. – Томск, ТГУ, 2000. – 29 с.
43. Инсаров, Г. Э. Оценка чувствительности лишайников к изменению климата / Г. Э. Инсаров, И. Д. Инсарова // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. – 2000. – Т. 17. – С. 106–121.
44. Инсарова, И. Д. Сравнительные оценки чувствительности эпифитных лишайников различных видов к загрязнению воздуха / И. Д. Инсарова, Г. Э. Инсаров // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Л.: Гидрометеиздат. – 1989. – Т. 12. – С. 113–175.
45. Исследование процессов регионального загрязнения снегового покрова городами юга западной Сибири / В. В. Коковкин [и др.] // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4–2. – С. 89–93.
46. Кабата–Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата–Пендиас, Х. Пендиас / Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 440 с.
47. Кислотные дожди / Ю. А. Израэль [и др.]. – Л., Гидрометеиздат, 1989. – 271 с.
48. Ковалёва, Н. М. Лихенофлора болот и заболоченных лесов южнотаежной подзоны Томской области : дис. ... канд. биол. наук / Н. М. Ковалёва. – Красноярск, 2003. – 266 с.
49. Колокова, О. В. Геохимия подземных вод района Томского водозабора : автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук / О. В. Колокова – Томск, 2003. – 215 с.

50. Комплексная гигиеническая оценка накопления поллютантов атмосферного воздуха в депонирующих средах в зоне воздействия газового комплекса. Исследования эколого–географических проблем природопользования для обеспечения территориальной организации и устойчивости развития нефтегазовых регионов России: Теория, методы и практика / Быстрых В. В. [и др.] — Нижневартовск, 2000. – 120 с.
51. Котова, Е. И. Особенности формирования ионного состава снежного покрова в прибрежной зоне западного сектора арктических морей России / Е.И. Котова, В.Б. Коробов, В.П. Шевченко // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 1–8.
52. Красная книга РСФСР. Растения / Отв. ред. А.Л.Тахтаджян.– М.: Росагропромиздат, 1988. – 590с.
53. Красногорская, Н. Н. Лихеноиндикационные шкалы оценки качества атмосферного воздуха / Н. Н. Красногорская, С. Е. Журавлёва, Г. Р. Миннуллина // Фундаментальные исследования. – № 5. – 2004. – С. 38–42
54. Кузнецова, В. Ф. Эпифитные лишайники как индикаторы загрязнения атмосферного воздуха газообразными поллютантами, тяжелыми металлами и радионуклидами : дис. ... канд. биол. наук / В. Ф. Кузнецова. – Н. Новгород, 2004. – 212 с.
55. Кузнецова, С. И. Трудная судьба профессора Б.П. Вейнберга / С. И. Кузнецова // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – №2. – С. 198–202.
56. Кузнецова, Э. А. Геохимический анализ снежного покрова нефтедобывающих территорий / Э. А. Кузнецова // Труды Томского государственного университета. – Серия геолого–географическая: Современные проблемы географии и пути их решения: материалы Международной науч.–прак. конф. с элементами семинара для студентов, аспирантов и молодых ученых (3–9 ноября 2012 г.). – Томск: Томский государственный университет, 2012. – Т. 283. – 388 с.



57. Кузнецова, Э. А. Физико–географические факторы пространственно–временной изменчивости снежного покрова нефтегазопромыслового региона : автореф. дис. ... канд. геогр. наук / Э. А. Кузнецова. – Томск, 2011. – 21 с.
58. Кудашев, С. В. Эколого–экономические аспекты нефтедобычи в Ханты–Мансийском автономном округе / С. В. Кудашев // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XV международного симпозиума им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск, 2010. – Т.2. – С. 461–463.
59. Л а н д с б е р г , Г . Е . Климат города / Г. Е. Ландсберг. – Л. : Гидрометеиздат, 1983. – 248 с.
60. Летувнинкас, А. И. Антропогенные геохимические аномалии и природная среда: учебное пособие / А.И. Летувнинкас. – Томск: Изд-во НТЛ, 2002. – 290 с.
61. Лисицин, А. П. Процессы океанской седиментации. Литология и геохимия / А. П. Лисицин. – М.: Наука, 1978.
62. Малышева, Н. В. Лишайники Санкт–Петербурга. Влияние городских условий и лишеноиндикация атмосферного загрязнения / Н. В. Малышева // Ботанический журнал. – 1998.–№ 9. – Т. 83.– С.39–45.
63. Межибор, А. М. Биогеохимическая характеристика сфагновых мхов и эпифитных лишайников в районах нефтегазодобывающего комплекса Томской области / А. М. Межибор, Т. С. Большунова // Известия Томского политехнического университета. Ресурсы планеты. – 2014. – Т.325. – № 1. – С. 205–215.
64. Межибор, А. М. Экогеохимия элементов-примесей в верховых торфах Томской области : автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук / А. М. Межибор. – Томск, 2009. – 22 с.
65. Мейсурова, А. Ф. Биомониторинг атмосферного загрязнения с использованием ИК спектрального анализа индикаторных видов

- лишайников (на примере Тверской области). : автореф. дис. ... докт. биол. наук / А. Ф. Мейсунова. – Тверь, 2014. – 42 с.
66. Мельчаков, Ю.Л. Роль эвапотранспирации в системе миграционных потоков химических элементов / Ю.Л. Мельчаков. – Екатеринбург: Урал. гос. пед. ун-т, 2007. – 326 с.
67. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населённых пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве / Б.А. Ревич [и др.]. – М.: ИМГРЭ, 1990. – 9 с.
68. Микрюков, В. С. Популяционная экология эпифитного лишайника *Lobaria Pulmonaria* (L.) Hoffm. на территории Урала и Сибири : автореф. дис. ... канд. биол. наук / В. С. Микрюков. – Екатеринбург, 2011. – 21 с.
69. Михайлова, И. Н. Эпифитные лишеносинузии в условиях химического загрязнения: зависимости доза–эффект / И. Н. Михайлова, Е. Л. Воробейчик // Экология. – 1995. – № 6. – С. 455–460.
70. Михайлова, И. Н. Эпифитные лишеносинузии лесов Среднего Урала в условиях аэротехногенного загрязнения [Текст]: автореф. дис. ... канд. биол. наук / И. Н. Михайлова. – Екатеринбург, 1996. – 24 с.
71. Моисеенко Т. И. Закисление вод: Факторы, механизмы и экологические последствия / Т. И. Моисеенко. – М.: Наука, 2003. – 276 с.
72. Московченко, Д. В. Биогеохимические особенности ландшафтов полуострова Ямал и их оптимизация в связи с нефтегазодобычей: автореф. дис. ... канд. геогр. наук / Д. В. Московченко. – СПб., 1995. – 24 с.
73. Московченко, Д. В. Геохимия ландшафтов севера Западно-Сибирской равнины: Структурно–функциональная организация вещества геосистем и проблемы экодиагностики : автореф. дис. ... докт. геогр. наук / Д. В. Московченко. – СПб., 2010. – 33 с.
74. Московченко, Д. В. Нефтегазодобыча и окружающая среда: эколого-геохимический анализ тюменской области / Д. В. Московченко. – Новосибирск: Наука, 1998. – 112 с.

- 75.Московченко, Д. В. Особенности формирования химического состава снеговых вод на территории Ханты–Мансийского автономного округа / Д. В. Московченко, А. Г. Бабушкин // Криосфера Земли. – 2012. – Т. XVI. – № 1. – С. 71–78.
- 76.Московченко, Д. В. Содержание тяжёлых металлов в лишайниках на Севере Западной Сибири / Д. В. Московченко, Э. И. Валеева // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. – 2011. – №11. – С.162–172.
- 77.Николаевский, В. С. Биомониторинг, его значение и роль в системе экологического мониторинга и охране окружающей среды / В. С. Николаевский // Методологические и философские проблемы биологии. – Новосибирск: Наука, 1981, – С. 341–354.
- 78.Нифонтова, М. Г. Долговременная динамика содержания техногенных радионуклидов в мохово-лишайниковом покрове / М. Г. Нифонтова // Экология. – 2006. – № 4. – С. 275–279.
- 79.Нифонтова М.Г. Лихено- и бриоиндикация радиоактивного загрязнения среды : дис. в виде науч. докл. канд. биол. наук / М. Г. Нифонтова. – Екатеринбург, 2003. – 50 с.
- 80.Нифонтова, М. Г. Радионуклиды в лишайниках и мхах особо охраняемых природных территорий Южного Урала / М. Г. Нифонтова // Вестник Уральского отделения РАН. – 2007 – № 4 (22). – С. 5–9.
- 81.Новые данные о радиогеохимических особенностях природных сред Баргузино–Чивуркуйского перешейка (оз. Байкал) и Тункинской котловины / Л. П. Рихванов [и др.] // Материалы IV Международной конференции Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. – Томск, 2013. – С. 441–444.
- 82.Окснер, А. Н. Определитель лишайников СССР. Морфология, систематика и географическое распространение. Вып. 2. / А. Н. Окснер. – Л.: Наука, 1974. – 284 с.
- 83.Особенности распределения химических элементов в талой воде ледника Большой Актру (Горный Алтай) / Л. П. Рихванов [и др.] // Известия

- Томского политехнического университета. Науки о Земле. – 2008 – Т. 313, – № 1. – С. 97–103.
84. Оценка качества воздуха нефтегазодобывающих районов / В. В. Антонович [и др.] // Исследования эколого–географических проблем природопользования для обеспечения территориальной организации и устойчивости развития нефтегазовых регионов России: Теория, методы и практика. – Нижневартовск: НГПИ, ХМРО РАЕН, ИОА СО РАН, 2000. – С. 216–220.
85. Перельман, А. И. Геохимия ландшафта / А. И. Перельман, Н. С. Касимов. – М.: Астрей-2000, 1999. – 768 с.
86. Перельман, А. И. Геохимия ландшафтов. Учебник / А. И. Перельман, Н. С. Касимов. – М.: МГУ, 1999. – 610 с.
87. Покатилов, Ю. Г. Биогеохимия биосферы и медико-биологические проблемы химии биосферы и здоровья населения / Ю. Г. Покатилов. – Новосибирск: Наука, 1993. – 168 с.
88. Полищук, Ю. М. Анализ воздействия загрязнений атмосферы на лесоболотные экосистемы в нефтедобывающих районах Сибири / Ю. М. Полищук, О. С. Токарева // Оптика атмосферы и океана. – 2000. – Т. 13. – № 10. – С. 950–953.
89. Полищук, Ю. М. Геоимитационное моделирование зон атмосферного загрязнения в результате сжигания газа на нефтяных месторождениях / Ю. М. Полищук, О. С. Токарева // Информационные системы и технологии. – 2010. – № 2/58 (585). – С. 39–46.
90. Полищук, Ю. М. Методические вопросы картографирования зон экологического риска воздействия нефтедобычи на растительный покров / Ю. М. Полищук, О. С. Токарева // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 1. – С. 166–169.
91. Попутный нефтяной газ в России: «Сжигать нельзя, перерабатывать!». Аналитический доклад об экономических и экологических издержках

- сжигания попутного нефтяного газа в России / П. А. Кирюшин [и др.] — М.: Всемирный фонд дикой природы (WWF), 2013.— 88 с.
92. Постановление Правительства Ханты–Мансийского АО – Югры от 23 декабря 2011 г. № 485-п. «О системе наблюдения за состоянием окружающей среды в границах лицензионных участков на право пользования недрами с целью добычи нефти и газа на территории Ханты–Мансийского автономного округа – Югры и признании утратившими силу некоторых постановлений Правительства Ханты–Мансийского автономного округа – Югры» (с изменениями и дополнениями) [Электронный ресурс] / Режим доступа: [Система "Гарант"]. – Загл. с экрана.
93. Применение ядерно-физических методов анализа в мониторинге окружающей среды. / А. П. Бояркина [и др.] // Труды 1–го Всесоюзного совещания. – Л.: Гидрометеиздат, 1980. – С. 53–60.
94. Прокачева, В. Г., Снежный покров в сфере влияния города / В. Г. Прокачева, В. Ф. Усачев. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 176 с.
95. Пугин, К. Г. Экологические вопросы при добыче и переработке нефтей. Содержащих тяжелые металлы / К. Г. Пугин, И. Р. Юшков // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2010. – № 12. – С. 87–90.
96. Пунанова, С. А. Геохимические показатели нефтегазоносности по данным изучения микроэлементов и металлопорфириновых комплексов / С. А. Пунанова, Д. Н. Нукенов // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. – 2001. – №11. – С. 23–27.
97. Пчелкин, А. В. Использование лишайников для мониторинга изменений состояния природной среды / А. В. Пчелкин // Научные аспекты экологических проблем России. – СПб.: Гидрометеиздат, 2001.
98. Рапута, В. Ф.. Оценка содержания сульфатов и нитратов в снегу окрестностей нефтегазового факела / В. Ф. Рапута, Б. С. Смоляков, К. П.

- Куценогий // Сибирский экологический журнал. – 2000б. – № 1. – С. 103–107.
99. Распределение и состав нерастворимых частиц в снеге Арктики / В. П. Шевченко [и др.] // Проблемы Арктики и Антарктики. – 2007. – № 75. – С. 106–118.
100. РД 52.04.186–89. Руководящий документ. Руководство по контролю загрязнения атмосферы / Госкомитет СССР по гидрометеорологии, Минздрав СССР. – М., 1991. – 693 с.
101. РД 52.44.2–94. Руководящий документ. Методические указания. Охрана природы. Комплексное обследование загрязнения природных сред промышленных районов с интенсивной антропогенной нагрузкой / Росгидромет. – М., 1996. – 56 с.
102. Реморов, В. В. Влияние загрязнения земель территорий нефтегазовых месторождений на состояние экосистем / В. В. Реморов, Т. Н. Сидоренко, Н. А. Шваб // Вестник ВНК. – 1998. – № 1. – С. 106–107.
103. Ронкин, Ю. Л. Неорганические микроэлементы в сырых нефтях и их тяжелых фракциях Даниловского и Кечимовского нефтегазовых месторождений Ханты–Мансийского автономного округа Тюменской области / Ю. Л. Ронкин, Ю. Н. Федоров, В. П. Алексеев // Ежегодник–2012. Труды Института геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого УрО РАН. – Вып. 160. – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2013. – С. 282–287.
104. Савичев, О. Г. Условия формирования ионного стока в бассейне Средней Оби / О. Г. Савичев // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 2. – С. 54–58.
105. Сарнаев, С. И. Оценка экологической обстановки в г. Северске по результатам геохимического исследования природных сред / С. И. Сарнаев, Л. П. Рихванов, А. Л. Мерзляков // Природокомплекс Томской области. Т. 1. Геология и экология. – Томск: Изд-во ТГУ, 1995. – С. 224–231.

106. Сафранкова, Е. А. Комплексная лишеноиндикация общего состояния атмосферы урбозкосистем : автореф. дис. ... канд. биол. наук / Е. А. Сафранкова. – Брянск, 2014. – 24 с.
107. Свистов, П. Ф. Антропогенные осадки: происхождение, состав и свойства / П. Ф. Свистов // Экологическая химия. – 2011. – № 2. – Т.20. – С. 105–113.
108. Седельникова, О. В. Изменения состава и свойств нефти на одном из месторождений Томской области / О. В. Седельникова // Материалы XII Всероссийской научно–практической конференции студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск: ТПУ, 2011. – С. 75–76.
109. Седельникова, Н. В. Лишенофлора нагорья Сангилен / Н.В. Седельникова.— Новосибирск: Наука. Сиб. Отд-ние, 1985. – 180 с.
110. Сёмина, Т. А. Геохимические особенности снегового покрова г. Томска и его окрестностей / Т. А. Сёмина, А. О. Иванов // Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири: тр. науч. конф., 25–30 октября 2003 г. – Томск, 2003. – С. 114–117.
111. Соболев, И. С. Гамма–спектрометрические исследования поверхностных отложений нефтегазоносных площадей Западной и Средней Сибири / И. С. Соболев, Л. П. Рихванов // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2009. – № 5. – С. 31–37.
112. Соболев, И. С. О возможности изучения элементного состава снегового покрова при геохимическом картировании зон и областей внедрения глубинных флюидов (нефтегазопроисводческий аспект) / И. С. Соболев // Геология нефти и газа. – 2013. – №1. – С. 66–77.
113. Современное формирование урановой осадочно–инфильтрационной (водородной) минерализации Баргузино–Чивыркуйского перешейка на озере Байкал / А. А. Мясников [и др.] // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Труды II Всероссийского симпозиума с

- международным участием и VIII Всероссийских чтений памяти академика А. Е. Ферсмана. – Чита, 2008. – С.93–96.
114. Состав пылеаэрозолей и оценка экологического риска в зоне влияния предприятий нефтегазового комплекса / Е. Г. Язиков [и др.] // Газовая промышленность. – 2013. – № 12. – С. 15–18.
115. Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич [и др.]. – М.: Недра, 1990. – 480 с.
116. СТО Газпром 2–1.19–415–2010. Охрана окружающей среды на предприятиях ОАО «Газпром». Экологический мониторинг. Общие требования. – Введ. 2010–12–01. – М., 2010.
117. Страховенко, В. Д. Распределение радионуклидов и микроэлементов в лишайниковом покрове различных регионов Западной Сибири / В.Д. Страховенко, Б.Л. Щербов, Е.И. Хожина // Геология и геофизика. – 2005. – Т. 46. – № 2. – С. 206–216.
118. Таловская, А. В. Геохимическая характеристика пылевых атмосферных выпадений на территории г. Томска / А. В. Таловская // Оптика атмосферы и океана. – 2010 – Т. 23. – № 6. – С. 519–524.
119. Тентюков, М. П. Геохимический цикл железа в атмосфере над Ямалом и его влияние на содержание соединений железа в тундровых ландшафтах / М. П. Тентюков // Метеорология и гидрогеология. – 2005. – № 5. – С. 37–43.
120. Тищенко, Н. Ф. Охрана атмосферного воздуха. Расчёт содержания вредных веществ и их распределение в воздухе. Справочник / Н. Ф. Тищенко. – М.: Химия, 1991 – 386с.
121. Трасс, Х. Х. Классы полеотолерантности лишайников и экологический мониторинг / Х. Х. Трасс // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – С. 144–159.



122. Трасс, Х. Х. Лихеноиндикационные индексы и SO<sub>2</sub> / Х. Х. Трасс // Биогеохимический круговорот веществ в биосфере. – М.: Наука, 1987. – С. 111–115.
123. Трасс, Х. Х. Трансплантационные методы лишеноиндикации / Х. Х. Трасс // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. – Т. 8. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – С.140–144.
124. Федеральный закон от 10.01.2002 г. № 7–ФЗ (ред. от 24.11.2014, с изм. от 29.12.2014) «Об охране окружающей среды» (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.01.2015) [Электронный ресурс] / Режим доступа: [Консультант плюс]. – Загл. с экрана.
125. Федеральный закон от 24.06 1998 г. № 89–ФЗ (ред. от 29.12.2014) «Об отходах производства и потребления» (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.02.2015) [Электронный ресурс] / Режим доступа: [Консультант плюс]. – Загл. с экрана.
126. Фоновое загрязнение природной среды на территории России. Современные тенденции многолетних изменений / Ф. Я. Ровинский [и др.] // Состояние и комплексный мониторинг природной среды и климата. Пределы изменений. – М.: Наука, 2001. – С. 156–176.
127. Фортескью, Дж. Геохимия окружающей среды / Дж. Фортескью; Сокр. пер. с англ. И. И. Альтшулера, А. В. Мартынова. – М.: Прогресс, 1985. – 360 с.
128. Хаустов, А. П. Охрана окружающей среды при добыче нефти / А. П. Хаустов, М. М. Редина. – М.: Дело, 2006. – 552 с.
129. Шапиро, И. А. Физиолого-биохимические изменения у лишайников под влиянием атмосферного загрязнения / И. А. Шапиро // Успехи современной биологии. – 1996. – Т. 116. – №2. – С. 158–171.
130. Шатилов, А. Ю. Вещественный состав и геохимическая характеристика атмосферных выпадений на территории Обского бассейна : дис. ... канд. геол.-мин. наук / А. Ю. Шатилов. – Томск, 2001. – 205 с.

131. Шатилова, С. В. Геохимические особенности распределения микроэлементов в золе лишайников (*Evernia mesomorpha*) Томского района / С. В. Шатилова // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XI международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных – Томск: Изд. ТПУ, 2007. – С. 619–621.
132. Шор, Е.Л. Оценка средних фоновых концентраций нефтепродуктов в почвах и поверхностных водах нефтяных месторождений Нижневартовского района / Е. Л. Шор, А. Г. Хуршудов // Исследования эколого–географических проблем природопользования для обеспечения территориальной организации и устойчивости развития нефтегазовых регионов России: Теория, методы и практика. – Нижневартовск: НГПИ, ХМРО РАЕН, ИОА СО РАН, 2000. – С. 147–148.
133. Щербов, Б. Л. Лесные пожары – важный фактор рассеяния и концентрирования химических элементов в ландшафтах Сибири / Б. Л. Щербов, И. С. Журкова // Геология и минерально–сырьевые ресурсы Сибири. – 2014. – №3с-2.– С. 37–40.
134. Щербов, Б. Л. Экогеохимические последствия лесных пожаров в ленточных борах Алтайского края / Б. Л. Щербов, Н. А. Завгородняя, Е. В. Лазарева // Сибирский экологический журнал – Т.1. – №4 – 2008. – С. 595–605.
135. Экологический мониторинг: Доклад о состоянии окружающей среды Томской области в 2011 году / Гл. ред. А. М. Адам, редкол.: В.А. Коняшкин, А.В. Дмитриев, Ю.В. Лунева; – Томск: Графика ДТР , 2012. – 166 с.
136. Экологическое сопровождение разработки нефтегазовых месторождений. Вып. 2. Мониторинг природной среды на объектах нефтегазового комплекса / А. Г. Гендрин [и др.]. – Новосибирск: Гос. публич. науч.-техн. Б-ка СО РАН. – 2006. – 122 с.
137. Экология Северного промышленного узла г. Томска: Проблемы и решения / Под ред. А. М. Адама. – Томск, Изд-во ТГУ, 1994. – 260 с.

138. Язиков, Е. Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири : автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук / Е. Г. Язиков. – Томск, 2006. – 45 с.
139. Янин, Е. П. Ртуть в окружающей среде промышленного города / Е. П. Янин. – М.: ИМГРЭ, 1992. – 169 с.
140.  $^{129}\text{I}$  and  $^{36}\text{Cl}$  concentrations in lichens collected in 1990 from three regions around Chernobyl / L. A. Chant [et al.] // *Appl. Radiat. Isot.* – 1996. – Vol. 47 (9–10). – P. 933–937.
141. Accumulation of trace elements in the peripheral and central parts of foliose lichen thallus / S. Loppi [et al.] // *The Bryologist.* – 1997. – Vol. 100. – P. 521–523.
142. Accumulation of trace elements in the peripheral and central parts of two species of epiphytic lichens transplanted to a polluted site in Portugal / R. M. Godinho [et al.] // *Environmental Pollution.* – 2009. – Vol. 157. – P. 102–109.
143. Addison, P. A. Deposition of atmospheric pollutants as measured by lichen element content in the Athabasca oil sands area / P. A. Addison, K. J. Puckett // *Can. J. Bot.* – 1980. – Vol. 58. – P. 2323–2334.
144. Air-to-snow mineral transfer – crustal elements in aerosols, fresh snow and snowpits on the Greenland. Ice Sheet. / J. L. Colin [et al.] *Atmospheric Environment.* – 1997. – Vol. 31. – P. 3395–3406.
145. Al-Khashman, O.A. Metals distribution in soils around the cement factory in southern Jordan / O.A. Al-Khashman, R.A. Shawabken // *Environ. Pollut.* – 2006. – Vol. 140. – P.387-394.
146. An assessment of pollution impacts due to the oil and gas industries in the Pechora basin, north–eastern European Russia / T. R. Walker [et al.] // *Ecological Indicators.* 2006. – Vol. 6. – P. 369–387.
147. Anthropogenic metal enrichment of snow and soil in north–eastern European Russia / T. R. Walker [et al.] // *Environmental Pollution.* 2003. – Vol. 121. – P. 11–21.

148. Atmospheric heavy metal pollution in Slovenia derived from results for epiphytic lichens / Z. Jeran [et al.] // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. – 1996. – Vol. 354. – P. 681–687.
149. Bargagli, R. Accumulation of inorganic contaminants / R. Bargagli, I. Mikhailova // Nimis, P.L., Scheidegger, C., Wolseley, P.A. (Eds.), *Monitoring with Lichens*. – Kluwer, Academic Publishers, 2002. – P. 65–84.
150. Bargagli, R. Assessment of metal air pollution by epiphytic lichens: the incidence of crustal materials and the possible uptake from substrate barks / R. Bargagli // *Studia Geobot.* – 1990. – Vol. 10. – P. 97–103.
151. Bargagli, R. Guidelines for the use of epiphytic lichens as biomonitors of atmospheric deposition of trace elements / R. Bargagli, P. L. Nimis // P. L. Nimis, C. Scheidegger, P.A. Wolseley, (Eds.), *Monitoring with Lichen – Monitoring Lichens*. NATO Science Series IV, Earth and Environmental Science. – Kluwer, Dordrecht, 2002. – P. 295–299.
152. Bargagli, R. Lichen monitoring of metals in the San Rossore park: contrast with previous pine needle data / R. Bargagli, M. L. D'Amato, F. P. Iosco // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 1987. – Vol. 9. – P. 285–294.
153. Bargagli, R. Lichens as indicators and monitors of atmospheric pollutants in NE Italy: Preliminary data on the integrated testing system / R. Bargagli., D. Gasparo, G. Lazzarin // *Bot. Chronika*. – 1991. – Vol. 10. – P. 977–982.
154. Bennett, J. P. Changes in element contents of selected lichens over 11 years in northern Minnesota, USA / J. P. Bennett, C. M. Wetmore // *Environmental and Experimental Botany*. – 1999. – Vol. 41. – P. 75–82.
155. Bioaccumulation capacity of two chemical varieties of the lichen *Pseudevernia furfuracea* / P. Malaspina [et al.] // *Ecological Indicators*. – 2014. – Vol. 45. – P. 605–610.
156. Biomonitoring of trace elements with lichens in Veneto (NE Italy). / P. L. Nimis [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2012. – Vol. 255. – P. 97–111.

157. Biomonitoring in use: lichens and metal air pollution / H. T. Wolterbeek [et al.] // B. A. Markert, (Ed.). Trace Metals and other Contaminants in the Environment Bioindicators and Biomonitoring – Elsevier, Principles, Concepts and Applications, 2002. – P. 377–419.
158. Boutron, C. F. Chemistry of polar snows. Estimation of rates of deposition in Antarctica / C. F. Boutron., M. Echevin, C. Lorius // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1972. – Vol. 36. – P. 1029–1041.
159. Boutron, C. F. Greenland snow and ice cores: unique archives of large scale pollution of the troposphere of the Northern Hemisphere by lead and other heavy metals / C. F. Boutron, J.–P. Candelonea, S. Hong // *The Science of the Total Environment*. – 1995. – Vol. 160/161. – P. 233–241.
160. Bourton, C. F. Atmospheric trace metals in the snow Layers deposited at the South Pole from 1928 to 1977 / C. Bourton // *Atmospheric Environment*. – 1982 – Vol. 16. –10. – P. 2451–2459.
161. Boutron, C. F. Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin. Holocene transition / C. F. Boutron, C. C. Patterson // *Nature*. – 1986. – Vol. 323. – P. 222–225.
162. Boutron, C. F. Relative levels of natural and anthropogenic lead in recent Antarctic snow / C. F. Boutron, C. C. Patterson // *Journal of Geophysical Research*. – 1987. – Vol. 92. – P. 8454–8464.
163. Boutron, C. F. Trace metals in Antarctic snows since 1914 / C. F. Boutron, C. Lorius // *Nature*. – 1979. – Vol. 277. – P. 551–554.
164. Brown, D. H. Lichen mineral studies. Currently clarified or confused / D. H. Brown // *Symbiosis* 1991. – Vol. 11. – P. 207–223.
165. Bruin de, M. Les indicateurs biologiques, l'analyse par activation neutronique, et leurs applications a,l etude de la pollution atmospherique par les metaux lourds / M. de Bruin // *AIEA Bulletin*, – 1990. – Vol.4. – P. 22–27.
166. Bruteig, I. E. The epiphytic lichen *Hypogymnia physodes* as a biomonitor of atmospheric nitrogen and sulphur deposition in Norway / I. E.

- Bruteig // Environmental Monitoring and Assessment. –1993. – Vol. 26. – P. 27–47.
167. Campbell, G.W. Atmospheric deposition of sulphur and nitrogen species in the U.K. / G.W. Campbell, D.S. Lee // Freshwater Biol. – 1996. – Vol. 36. – № 1. – P. 151-167
168. Clark, R. C., Brown, D. W., Jr. Petroleum properties and analysis in biotic and abiotic systems / R. C. Clark, D. W. Brown Jr. // D. C. Malins, (ed). Effects of petroleum on arctic and subarctic marine environments and organisms. Vol. 1. Nature and fate of petroleum. New York: Academic Press, 1977. – P. 1–89.
169. Comparative study of the suitability of three lichen species to trace-element air monitoring / V. Cercasov [et al.] // Environmental Pollution. – 2002. – Vol. 119. – P. 129–139.
170. Comparison between the accumulation capacity of four lichen species transplanted to a urban site / L. Bergamaschi [et al.] // Environmental Pollution. – 2007. – Vol. 148. – P. 468–476.
171. Conti, M. E. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review / M. E. Conti, G. Cecchetti // Environmental Pollution. – 2001. – Vol.114. – P. 471–492.
172. De Wit, T. Lichens as indicators for air quality / T. De Wit // Environmental Monitoring and Assessment. – 1983. – Vol.3. – P. 273-282.
173. Distribution in Portugal of some pollutants in the lichen *Parmelia sulcata* / R. Bargagli [et al.] // Environmental Pollution. – 1999. – Vol. 106. – P. 229–235.
174. Ellis, J. B. Incidence of heavy metals in street surface sediments: solubility and grain size studies / J. B. Ellis, D.M. Revitt // Water Air Soil Pollution. – 1982. – Vol. 17. – P. 87–100.
175. Farmer, A.M. Seasonal variations in acidic pollutant inputs and their effects on the chemistry of stemflow, bark and epiphyte tissues in three oak

- (*Quercus petraea*) woodlands in N.W. Britain / A.M. Farmer, J. W. Bates, J. N. B. Bell // *New Phytologist*. – 1991. – Vol. 118. – P. 441–451.
176. Fergusson, J.E. The heavy elements: Chemistry, Environmental Impact and health effects J.E. Fergusson // Oxford : Pergamon Press, 1990. – 614 p.
177. Fisher, P. J. Observations on a season's growth in *Parmelia caperata* and *P. sulcata* in South Devon / P. J. Fisher, M. C. F. Proctor // *Lichenologist*. – 1978. – Vol. 10. – P. 81–89.
178. Frati, L. Problems Related to lichen transplants to monitor trace element deposition in repeated surveys: a case study from Central Italy / L. Frati, G. Brunialti, S. Loppi // *Jornal of Atmospheric Chemistry*. – 2005. – Vol. 52. – P. 221-230.
179. Freitas, M. C. Heavy metals in *Parmelia sulcata* collected in the neighborhood of a coal-fired power station I M. C. Freitas // *Biol. Trace Elem. Res.*– 1994. – Vol. 43-45. – P.207-212.
180. Garty, J. Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: Theory and application / J. Garty // *Crit. Rev. Plant Sci.* – 2001. – Vol. 20. – P. 309–371.
181. Garty, J. Environment and elemental content of lichens / J. Garty // B. Markert, K. Friese (eds.) *Trace elements – Their distribution and effects in the environment. Trace metals in the environment 4.* – Oxford, Elsevier Science, 2000. – P. 245–276.
182. Garty, J. Lichens as biomonitors for heavy metal pollution / J. Garty // B. Markert, (ed.), *Plants as biomonitors. Indicators for heavy metals in the terrestrial environment.* – Weinheim, VCH, 1993. – P. 193–263.
183. Geochemical properties of airborne particulate matter (PM10) collected by automatic device and biomonitors in a Mediterranean urban environment / P. Adamo [et al.] // *Atmospheric Environment*. – 2008. – Vol. 42 (2). – P. 346–357.

184. Goyal, R. Metal uptake in terricolous lichens. III. Translocation in the thallus of *Peltigera canina* / R. Goyal, M. R. D. Seaward // *New Phytologist*. – 1982. – Vol. 90. – P. 85–98.
185. Gregurek, D. Mineralogical fingerprints of industrial emissions – an example from Ni mining and smelting on the Kola Peninsula / D. Gregurek, C. Reimann, E. F. Stumpfl // *The Science of the Total Environment*. – 1998. – Vol. 221. – P. 189–200.
186. Hawksworth, D. L. Qualitative scale for estimating sulphur dioxide air pollution in England and Wales using epiphytic lichens / D. L. Hawksworth., F. Rose // *Nature*. – 1970. – Vol. 227 – P. 145– 208.
187. International Association for Lichenology [Электронный ресурс]. URL: <http://www.lichenology.org/> (Дата обращения: 17.04.2015).
188. Jaffe, D. A. Nitrate deposition to the Alaskan snowpack / D. A. Jaffe, M. D. Zukowski // *Atmospheric Environment*. – 1993. – Vol. 27A. – P. 2935–2941.
189. Kubin, E. A survey of element concentrations in the epiphytic lichen *Hypogymnia physodes* in Finland in 1985–86 / E. Kubin // P. Kauppi, P. Anttila, K. Kenttämies (eds.) *Acidification in Finland*. – Berlin & Heidelberg, Springer–Verlag, 1990. – P. 421–446.
190. Kularatne, K.I.A. Epiphytic lichens as biomonitors of airborne heavy metal pollution / K. I. A. Kularatne, C.R. de Freitas // *Environmental and Experimental Botany*. – 2013. – Vol. 88. – P. 24–32.
191. Lichen biomonitoring of trace metals in the Pistoia Area (Central Northern Italy) / S. Loppi [et al.] // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 1994. – Vol. 29. – P. 17–27.
192. Lichen and moss bags as monitoring devices in urban areas. Part I: Influence of exposure on sample vitality / M. Tretiach [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2007. – Vol. 146. – P. 380–391.
193. Lichen *Usnea barbata* as biomonitor of airborne elements deposition in the Province of Tierra del Fuego (southern Patagonia, Argentina) / M. E. Conti



- [et al.] // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2009. – Vol.72. – P. 1082–1089.
194. Lichens and mosses as monitors of industrial activity associated with uranium mining in northern Ontario, Canada – Part 3: Accumulation of iron and titanium and their mutual dependence / E. Nieboer [et al.] // *Environ. Pollut.* – 1982. – Ser. B. Vol. 4. – P. 181–192.
195. Loppi, S. Environmental distribution of mercury and other trace elements in the geothermal area of Bagnore (Mt. Amita, Italy) / S. Loppi // *Chemosphere* – 2001. – Vol.45 – №53 — P.991-995
196. Loppi, S. Diversity of epiphytic lichens and Hg contents of *Xanthoria parietina* Thalli as monitors of geothermal air pollution in the Mt. Amiata area (Central Italy) / S. Loppi, L. Paoli, C. Gaggi // *J. Atmos. Chem.* – 2006. – Vol. 53. – P. 93–105.
197. Loppi, S. Epiphytic lichens as sentinels for heavy metal pollution at forest ecosystems (central Italy) / S. Loppi, S. A. Pirintsos // *Environmental Pollution*. – 2003. – Vol. 121. – P. 327–332.
198. Loppi, S. Soil contribution to the elemental composition of epiphytic lichens (Tuscany, central Italy) / S. Loppi, S. A. Pitintsos, V. De Dominicis // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 1999. – Vol. 58. – P. 121–131.
199. Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime the link tropospheric ozone depletion chemistry / J. Y. Lu [et al.] // *Geophys. Res. Lett.* – 2001. – Vol. 28. – P. 3219–3222.
200. Markert, B. Establishing of «reference plant» for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting / B. Markert // *Water, soil and pollution*. – 1992. – Vol. 64. – P. 533–538.
201. Monaci, F. Air pollution monitoring by lichens in a small medieval town of central Italy / F. Monaci, R. Bargagli, D. Gasparo // *Acta Botanica Neerlandica*. – 1997. – Vol. 46. – P. 403–412.
202. Pluriannual evolution of the hydrochemistry of two alpine lakes (Lake Paione Inferiore and Lake Paione Superiore, Ossola Valley) in relation to

- atmospheric loads / R. Mosello. [et al.] // *J. Limnol.* – 1999. – Vol.58. – P. 43–49
203. Multi-element composition of historical lichen collections and bark samples, indicators of changing atmospheric conditions / O. W. Purvis [et al.] // *Atmos Environ.* – 2007. – Vol. 41. – P. 72–80.
204. Murozumi, M. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata / M. Murozumi, T. J. Chow, C. Patterson // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1969. – Vol. 33. – P. 1247–1294.
205. Nash, T. H. Lichen biology / T. H. Nash. – Cambridge: University Press – 1996. – 303 p.
206. Nash III, T. H., Wirth, V. (eds) Lichens, bryophytes and air quality / T. H. Nash III, V. Wirth (eds). – Berlin & Stuttgart, *Bibliotheca Lichenologica*. J. Cramer, 1988. – 297 p.
207. Nierboer, E. Lichens as monitors of atmospheric deposition / E. Nierboer, D. H. S. Richardson // *Atmospheric pollutants in Natural Waters.* – in S. J. Eisenreich (ed.). Ann. Arbor Science Publications, Ann Arbor. – 1981. – P. 339–388.
208. Nimis, P.L. Biomonitoring of trace elements with lichens in Veneto (NE Italy) / P.L. Nimis, G. Lazzarin, A. Lazzarin, N. Skert // *Sci. Total Environ.* – 2000. – Vol. 255. – P. 97–111.
209. Nimis, P. L. The performance of two lichen species as bioaccumulators of trace metals / P. L. Nimis, S. Andreussi, E. Pittao // *Science of the Total Environment.* – 2001. – Vol. 275. – P. 43–51.
210. Nriagu, J. O. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace elements / J. O. Nriagu, J. M. Pacyna // *Nature.* – 1988. – Vol. 333. – P. 134–139.
211. Nylander, W. Les lichens du Jardin du Luxembourg / W. Nylander // *Bull. Soc. Bot. Fr.* – 1866. – Vol. 13. – P.364–372.

212. Origin and fluxes of atmospheric REE entering an ombrotrophic peat bog in Black Forest (SW Germany): Evidence from snow, lichens and mosses / D. Aubert [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – Vol. 70. – P. 2815–2826.
213. Pakarinen, P. Regional concentration levels of vanadium, aluminium and bromine in mosses and lichen II / P. Pakarinen, M. Kaistilia, E. Hasanen // *Chemosphere*. – 1983. – Vol. 12. – P. 1477–1485.
214. Passive biomonitoring with lichens as a part of an integrated biological measuring system for monitoring air pollution in Switzerland / R. Herzig [et al.] // *Int. J. Anal. Chem.* – 1989. – Vol. 35. – P.43–57.
215. Puckett, K. J. An analysis of the element content of lichens from the Northwest Territories, Canada / K. J. Puckett, E. J. Finegan // *Canadian Journal of Botany*. – 1980. – Vol. 58. – P. 2073–2089.
216. Recent levels of radionuclides in lichens from southwest Poland with particular reference to cesium-134 and cesium-137 / M. R. D. Seaward [et al.] // *Environ. Radioact.* – 1988. – Vol. 7 (2). – P. 123–130.
217. Regional variation of snow pack chemistry in the vicinity of Nikel and Zapoljarnij, Russia, northern Finland and Norway / C. Reimann [et al.] // *The Science of the Total Environment*. – 1996. – Vol. 182. – P.147–158.
218. Reimann, C. Chemical elements in the environment. Factsheets for the geochemists and environmental scientists / C. Reimann, P. de Caritat. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. – 398 p.
219. Relationship between epiphytic lichens, trace elements and gaseous atmospheric pollutants / H. F. Van Dobben [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2001. – Vol. 112. – P. 163–169.
220. Richardson, D.H.S. Pollution monitoring with lichens / D.H.S. Richardson. Slough, Richmond Publishing, 1992. – 76 p.
221. Role for lichen melanins in uranium remediation / J. McLean [et al.] // *Nature (London)*. – 1998. – Vol. 391. – P. 6668. – P. 645–650.

222. Rossbach, M. Lichens as Biomonitors: Global, Regional and Local Aspects / M. Rossbach, S. Lambrecht // *Croatica Chemica Acta*. – Vol. 79 (1). –2006. –P. 119–124.
223. Shaw, G. E. The snows of interior Alaska / G. E. Shaw, J. A. Shaw, R. A. Shaw // *Atmospheric Environment*. – 1993. – Vol. 27A. – P. 2091–2096.
224. Shaw, G. Plants and radionuclides / G. Shaw, JNB Bell // *Plants as Biomonitors: Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. In: Farago M.E., ed. – Weinheim: VCH. – 1993 – P. 179-220
225. Sheppard, M. I. Natural uranium concentrations of native plants over a low-grade body / M. I. Sheppard, D. H. Thibault // *Canadian Journal of Botany*. – 1984. – Vol. 62. – P. 1069–1075.
226. Short-term variations in the occurrence of Heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the 1920s. / F. Planchon [et al.] // *The science of the Total Environment*. – 2002. – Vol. 300. – P. 129–142.
227. Sloof J. E. Interspecies comparison of lichen as biomonitors of trace element air pollution / J. E. Sloof, B. Th. Wolterbeek // *Environmental Monitoring Assessment*. – 1993. – Vol. 25. – P. 149–157.
228. Smith, J.C. Metal in new and used petroleum products and by-products. Quantities and consequences / J.C. Smith, T.L. Ferguson, B.L. Carson // *The role of trace metals in petroleum*. In: Yen T.F., ed. – Ann Arbor: Ann Arbor sci publ. – 1975 – P.123-148
229. Soluble Trace Elements and Total Mercury in Arctic Alaskan Snow / E. Snyder-Conn [et al.] // *Arctic*. – 1997. – Vol. 50. – P. 201–215.
230. Temporal trends (1981–2007) of trace and rare earth elements in the lichen *Cetraria islandica* (L.) Ach. from Italian herbaria / V. Minganti [et al.] // *Chemosphere*. – 2014. – Vol. 99. – P. 180–185.
231. Temporal trends of element concentrations and ecophysiological parameters in the lichen *Pseudevernia furfuracea* transplanted in and around an industrial area of S Italy / F. Corapi [et al.] // *Environ Monit Assess*. –2014. – Vol. 186. – P. 3149–3164.

232. The impact of a single black snowfall on stream water chemistry in the Scottish Highlands / M. Tranter [et al.] // *Nature*. – 1988. – Vol. 332 (6167). – P. 826–829.
233. The lichen transplant methodology in the source apportionment of metal deposition around a copper smelter in the former mining town of Karabash, Russia / B. J. Williamson [et al.] *Environ Monit Assess.* – 2008. – Vol. 141. – P. 227–236.
234. Trace element analyses an epiphytic lichen and its bark substrate to assess suitability for air biomonitoring / A. Santitoro [et al.] // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2004. – Vol. 98. – P. 59–67.
235. Transplanted Lichens in and around the Mount Carmel National Park and the Haifa Bay Industrial Region in Israel: Physiological and Chemical Responses / G. Garty [et al.] // *Environmental Research Section A*. – 2001. – Vol. 85. – P. 159 – 176.
236. Van Dobben, H.F. Ranking of epiphytic lichen sensitivity to air pollution using survey data: a comparison of indicator scales / H. F. Van Dobben, C. J. F. ter Braak // *Lichenologist*. – 1999. – Vol. 31 (1). – P. 27–39.
237. Walker, C.H. Organic pollutants: an ecotoxicological perspective / C.H. Walker. – London: Taylor and Francis. – 2001. – 282 P.
238. Walker T. R. Regional variation in the chemical composition of winter snow pack and terricolous lichens in relation to sources of acid emissions in the USA river basin, northeast European Russia / T. R. Walker, P. D. Crittenden, S. D. Young // *Environmental Pollution*. – 2003. – Vol. 125. – P. 401–412.
239. Warneck, P. *Chemistry of the Natural Atmosphere* / P. Warneck. – San Diego, CA: Academic Press, 1988. – 757 p.
240. Wolf, E. W. Concentrations of cadmium, copper, lead and zinc in snow from near Dye 3 in South Greenland / E. W. Wolf, D. A. Peel // *Annals of Glaciology*. – 1988. – Vol. 10. – P. 193–197.

241. Yenisoy Karakas, S. Comparison of accumulation capacities of two lichen species analyzed by instrumental neutron activation analysis / S. Yenisoy Karakas, S.G. Tuncel // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2004. – Vol. 259. – P. 113–118.
242. Zonation of trace metal accumulation in three species of epiphytic lichens belonging to the genus *Parmelia* / R. Bargagli [et al.] // [Cryptogamie, Bryologie, at lichenologie](#). –1987. – Vol. 8. – 4. – P. 331–337.