

Научная статья

УДК 543.31.51:[675.088.3+504.45](282.256.341)

doi: 10.17223/25421379/35/13

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ЛИТОРАЛИ ОЗ. БАЙКАЛ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ СТОЧНЫХ ВОД КАНАЛИЗАЦИОННЫХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ Г. БАЙКАЛЬСКА: ОЦЕНКА ГЕОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ



Евгений Павлович Чебыкин¹, Наталья Николаевна Куликова²,
Елена Валентиновна Лихошвай³, Александр Николаевич Сутурин⁴

^{1, 2, 3, 4} Лимнологический институт Сибирского отделения РАН, Иркутск, Россия

¹ epcheb@yandex.ru

² kulikova@lin.irk.ru

³ likhoshway@mail.ru

⁴ san@lin.irk.ru

Аннотация. Разработан численный метод расчета водных вкладов источников на примере литорали оз. Байкал в зоне влияния сточных вод канализационных очистных сооружений г. Байкальска. Наибольшая доля сточных вод (3,4 %) обнаружена в прибрежной воде вблизи накопителя сточных вод, что указывает на нарушения целостности конструкции. Доля сточных вод в поверхностной воде озера над подводными трубами сброса меньше – 0,034–0,19 %. Суммарные геохимические вклады составляют 561 и 14–55 % соответственно. Основные поллютанты – Mn, Cl, Ga, Ge, B, P.

Ключевые слова: сточные воды, химические элементы, ИСП-МС, предельно допустимые концентрации, озеро Байкал

Благодарности: авторы выражают благодарность команде и капитану И.Ю. Бархокову НИС «Г.Ю. Верецагин» за помощь в отборе проб.

Источник финансирования: работа выполнена по государственному заданию ЛИН СО РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 121032300186-9).

Для цитирования: Чебыкин Е.П., Куликова Н.Н., Лихошвай Е.В., Сутурин А.Н. Загрязнение поверхностных вод литорали оз. Байкал в зоне влияния сточных вод канализационных очистных сооружений г. Байкальска: оценка геохимическим методом // Геосферные исследования. 2025. № 2. С. 165–182. doi: 10.17223/25421379/35/13

Original article

doi: 10.17223/25421379/35/13

POLLUTION OF LAKE BAIKAL LITTORAL SURFACE WATERS IN THE ZONE OF INFLUENCE OF WASTE WATER FROM THE BAIKALSK TOWN WASTEWATER TREATMENT FACILITIES: ASSESSMENT BY GEOCHEMICAL METHOD

Eugene P. Chebykin¹, Natalya N. Kulikova², Yelena V. Likhoshway³, Alexander N. Suturin⁴

^{1, 2, 3, 4} Limnological Institute, RAS SB, Irkutsk, Russia

¹ epcheb@yandex.ru

² kulikova@lin.irk.ru

³ likhoshway@mail.ru

⁴ san@lin.irk.ru

Abstract. The assessment of impact of anthropogenic and natural pollution sources onto water objects is one of important ecological tasks. In this work, we developed a numeric method for calculation of water fractions from the sources illustrated by Lake Baikal littoral in the zone of influence of wastewaters from treatment facilities (WTF) in Baikalsk town. The method is based on use of a wide spectrum of chemical elements measured in the sources (waste, riverine and Baikalian waters) and mixing objects (littoral waters) and is a first stage of a developed earlier geochemical method for assessment of the influence of local pollution sources onto water objects. The calculation of water fraction from the sources is performed by several groups of contrast conservative and conventionally conservative chemical elements using iteration procedures minimizing a standard deviation of measured concentration of chemical elements in mixing objects from calculated ones. At the second stage, geochemical fractions from pollution sources are calculated taking into account a probable non-conservative behavior of chemical elements at physico-chemical and biogeochemical barriers. Waste waters from Baikalsk town WTF are discharged into an Aerator Pond situated at Lake Baikal

coast. The wastes income from the Aerator Pond via drainage stations along subaqual pipes into Lake Baikal and are discharged at the depths of 12–44 m in ~ 140 from water edge. It is found that water fraction from Baikalsk town WTF in coastal water of the lake in the zone of influence of BPPP Aerator Pond is 3.4 ± 0.3 % suggesting ground leakages, which are probably due to disturbance of consistency of the collector construction. Main sources of coastal waters formation are Baikal water (56 ± 4 %) and the Bol'shaya Osinovka R. (41 ± 4 %), the mouth of which is situated in 180 m eastward from the Aerator Pond. In Lake Baikal littoral surface water in the zone of influence of subaqual pipes for wastewaters discharge in the sectors of ~ 145 and ~ 190 m from water edge, water fractions from wastewaters are 0.034–0.19 %, ones of riverine waters are – 1.7–2.1 %, ones of Baikalian waters are ~ 98 %.

Among the studies objects, the most geochemically influenced by wastewaters from Baikalsk town WTF one is Lake Baikal coastal water opposite to the Aerator Pond – summary geochemical fractions of waste waters calculated as a sum of fractions by 31 informative chemical elements is here 561 %, this is more by one order of magnitude than in the surface water above the head walls of discharge subaqual pipes in the sector of ~ 145 m from the water edge (50–55 %) and in a more remote sector of ~ 190 m from water edge (14–71 %). Analogous characteristics calculated by 12 normative chemical elements are 261 %, 26–29 % and 8–37 %, respectively. In Lake Baikal coastal water, the most important are geochemical fractions of waste waters by Mn, Cl, Ga and Ge (69–51 %), a grade below belongs to B (45 %) and P (39 %), then Rb (24 %), Na (22 %) and K (24 %), then Cs, Fe, Li, Ni, Cr, V, Co and Sb (18–10 %). Fractions of other elements are < 10 %. In the lake surface water in the zone of influence of subaqual pipes for wastewaters discharge in the sectors of ~ 145 and ~ 190 m from water age, their geochemical fractions are the most important by Mn (5.3–23 %) and Ga (3–14%), less – by Ge (1.2–6.1 %), Cl (1.1–5.6 %), B (0.57–3.1 %), P (0.42–2.3 %), Rb (0.34–1.8 %), Cs (0.27–1.5 %), Cr (0.23–1.3 %), Si, K (0.23–1.2 %), Fe (0.2–1.1 %) and Na (0.19–1 %). Fractions of other elements are < 1 %. We found in waste waters from Baikalsk town WTF the normatives exceed by Fe (158 MAC), P (67 MAC), Cl (37 MAC), Al (13 MAC), Cr (7.4 MAC), K (6 MAC), Na (5.6 MAC), Ni (4.8 MAC), S (3.3 MAC), Pb (1.6 MAC), Mn (1.6 MAC) and Mo (1.3 MAC) established for wastewaters discharged directly into Lake Baikal. The proposed method may be recommended for the assessment of a degree of geochemical impact of local pollution sources onto aquatic objects and expanded to any other pollutants at their common determination.

Keywords: waste waters, chemical elements, ICP-MS, maximal allowable concentrations, Lake Baikal

Acknowledgments: the authors thank R/V “Vereshchagin” team and captain I.Yu. Barkhokov for their help in sampling.

Source of financing: the study was carried out under the state assignment of Limnological Institute of SB RAS with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (№ 121032300186-9).

For citation: Chebykin E.P., Kulikova N.N., Likhoshway Ye.V., Suturin A.N. (2025) Pollution of Lake Baikal littoral surface waters in the zone of influence of waste water from the Baikalsk town wastewater treatment facilities: assessment by geochemical method. *Geosfernye issledovaniya – Geosphere Research*. 1. pp. 165–182. (In Russian). doi: 10.17223/25421379/35/13

Введение

На побережье Байкала в последние годы активно проявляется экологический кризис: в литоральной зоне бурно развиваются нитчатые водоросли рода *Spirogyra*, гибнут эндемичные байкальские губки, водные лишайники и другие гидробионты [Грачёв, 2015; Сутурин и др., 2016; Ханаев и др., 2016]. Приуроченность интенсивных кризисных проявлений к местам хозяйственной деятельности человека и развития туристического бизнеса указывает на антропогенное влияние, которое может быть как непосредственной причиной кризиса, так и косвенно влиять на его развитие при неблагоприятных природно-климатических условиях. В связи с этим актуален расширенный и детальный поиск неблагоприятных факторов и оценка степени их влияния на литоральную зону Байкала.

В предыдущей нашей работе [Чебыкин и др., 2024] дан обзор литературы по некоторым неблагополучным участкам Байкальской природной территории (БПТ) и существующим методам оценки степени воздействия сточных вод различного генезиса на загрязняемые объекты. В той же работе [Чебыкин и др., 2024] нами был предложен новый геохимический метод для количественной оценки водных и геохимических вкладов локальных источников загрязнения в последовательно за-

грязняемые водные объекты (стоки–река–озеро) на примере г. Слюдянки, р. Похабиха и прилегающей литорали оз. Байкал. Применимость данного метода обусловлена широким спектром химических элементов, определяемых методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Для пресноводных объектов из 72 определяемых химических элементов информативными, как правило, оказываются около трех десятков, по которым в конечном итоге рассчитываются как индивидуальные, так и суммарные геохимические вклады от источников загрязнения с учётом возможных процессов на физико-химических и биогеохимических барьерах. Для определения водных вкладов источников смешения в объекты смешения используются контрастные консервативные и условно консервативные химические элементы, набор которых индивидуален и зависит от особенностей геохимического состава источников смешения. Важное преимущество предложенного нами геохимического метода состоит в том, что он позволяет быстро, дешево и надёжно определить водные вклады источников на каждом этапе смешения в любых сложных объектах на момент исследования, что невозможно сделать, опираясь на официальные справочные данные и (или) при использовании традиционных методов измерения расходов воды (например, при смешении разных типов вод в литорали озера).

Одним из проблемных участков побережья Байкала являются промплощадка Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) и промышленные полигоны, на которых хранятся твердые отходы (зола, шлам-лигнин), накопленные за период работы предприятия (1966–2013 гг.), в количестве более 6,2 млн м³ [Сутурин, 2012]. Солзанский полигон промотходов требует срочной рекультивации из-за высокой селеоопасности. Мощные сели в этом районе сходят регулярно с периодом приблизительно 40 лет [Сутурин и др., 2021]. Карты, в которых хранятся твердые отходы, заполнены надшламовой водой, геохимический состав которой зависит от истории их заполнения и эксплуатации [Чебыкин и др., 2020]. Концентрации многих химических элементов в надшламовых водах превышают нормативы, установленные для сточных вод, сбрасываемых в водные объекты в пределах центральной и буферной экологических зон БПТ. В летний период при интенсивных атмосферных осадках карты переполняются, надшламовые воды по временным водотокам поступают в оз. Байкал [Чебыкин и др., 2020].

На территории самой промплощадки БЦБК расположены жидкие отходы производства (щёлок и др.), которые потенциально опасны из-за возможности утечек. Кроме того, происходит площадной смыв загрязнителей, которые с грунтовым стоком поступают в литораль озера. Субаквальная разгрузка таких стоков регулярно фиксировалась нами в ходе выполнения научно-исследовательских работ по государственному заданию ЛИН СО РАН (2017–2020 гг.). Наиболее заметным является выход грунтовых вод в литорали Байкала напротив цеха № 1. Так, 22 июля 2017 г. при исследовании придонных вод на трансекте 0–100 м от берега обнаружено резкое изменение состава на глубине 60 см в 10 м от уреза. Концентрации большинства химических элементов здесь превышали фоновые (фотический слой Байкала 0–50 м в 2,6 км от берега): Sr, Hg, Cu, Ge, Tl, V, Re, Al – в 1,5–2 раза; Cd, Zn, Rb, Ca, Br, P, Mg, I, Se, Ta, Ti, B, Ba, Cr, Cs – в 2–5 раз; K, Hf – в 6–7 раз; Ni, Co, Nb, Cl, Na, Th, S, Si, Y – в 11–70 раз; Zr – в 225 раз; Fe – в 800 раз; Mn – 3000 раз, редкоземельные элементы (REE) – в 13–470 раз. Общая минерализация превышала фоновые значения в 4,6 раза.

На территории промплощадки БЦБК находится пруд-аэратор, куда поступали сточные воды с очистных сооружений БЦБК в период работы комбината, а в настоящее время сбрасываются стоки с канализационных очистных сооружений (КОС) г. Байкальска, которые затем через сливные колодцы по подземным трубам поступают в оз. Байкал. Согласно Приказу Минприроды РФ № 83 [Приказ..., 2020], сливные станции, находящиеся на коммунальных очистных сооружениях и (или) канализационных сетях, входят в «централизованную систему водоотведения поселений или городских округов». То есть сточные воды

КОС г. Байкальска попадают под категорию стоков, «сбрасываемых непосредственно в оз. Байкал», к которым предъявляются более высокие требования к качеству очистки.

Исследования сточных вод КОС г. Байкальска, проведенные нами в 2013, 2020 и 2021 гг., показали, что из 17 нормируемых химических элементов (Na, Al, P, S, Cl, K, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Cd, Hg и Pb) 13 превышали установленные нормативы: Na (6–10 ПДК), Al (13–105 ПДК), P (57–98 ПДК), S (4–11 ПДК), Cl (36–49 ПДК), K (6–7 ПДК), Cr (4–10 ПДК), Mn (2 ПДК), Fe (55–226 ПДК), Ni (5 ПДК), Cu (2–5 ПДК), Mo (1–2 ПДК), Pb (1–2 ПДК). Из числа рассматриваемых элементов мы исключаем ртуть ввиду ее ненадежного определения методом ИСП-МС.

Цель данного исследования – оценить степень влияния сточных вод КОС г. Байкальска на поверхностные воды прилегающей литорали оз. Байкал с помощью разработанного ранее геохимического метода, предложить более надежный способ расчёта водных вкладов источников смешения.

1. Материалы и методы

1.1. Описание района работ, отбор и фиксация проб

Город Байкальск расположен на восточном берегу южного Байкала (рис. 1). Это моногород, связанный в прошлом с деятельностью Байкальского целлюлозно-бумажного комбината, закрытого в 2013 г. В 2020 г. численность населения города составляла ~ 12,5 тыс. человек [Итоги..., 2020]. КОС г. Байкальска сбрасывают сточные воды в западную часть (ст. РА in) пруда-аэратора (330 × 50 м), который расположен на территории БЦБК в 120 м от уреза оз. Байкал (рис. 1). Отстоянные и частично разбавленные атмосферными осадками сточные воды через сливные колодцы в восточной части пруда-аэратора (ст. РА out) поступают по двум трубам в оз. Байкал и разгружаются в ~ 140 м от уреза через оголовки на глубинах 12, 24, 34 и 44 м. По данным водолазных исследований, основной выход стоков осуществляется через оголовок на глубине 34 м.

Отбор проб произведён 5 сентября 2022 г. в ходе осенней кругобайкальской экспедиции на НИС «Г.Ю. Верещагин». Координаты станций отбора проб представлены в табл. 1, местоположение станций показано на рис. 1. Пробы сточных вод КОС г. Байкальска были отобраны как на входе в пруд-аэратор (ст. РА in, из трубы) так и на его выходе, из сливных колодцев (ст. РА out). Прибрежная вода озера (ст. CW, ~ 1 м от уреза) и интерстициальная вода в заплесковой зоне (ст. h) были отобраны напротив восточного края пруда-аэратора. Поверхностные воды в литорали Байкала были отобраны с лодки непосредственно над подводной трубой сброса, в ~ 145 м от

уреза (ст. Т). С радиусом ~ 50 м от ст. Т отобраны 2 пробы в секторе ~ 145 м от уреза (ст. 50TL, 50 TR) и 3 пробы в секторе ~ 190 м от уреза (ст. 50, 50L, 50R). Фоновая проба байкальской воды была взята из фотического слоя (усреднённая с горизонтов 0, 5, 10, 15,

20 и 25 м) в 3 км от берега (ст. 3k). Пробы из фотического слоя отбирали с борта НИС «Г.Ю. Верещагин» пластиковыми (ПЭ-SDR-17 (21)) батометрами (6 л – OceanTest Equipment Inc., США, 12 л – «General Oceans Inc., США) и разливали в ПЭТ бутылки.

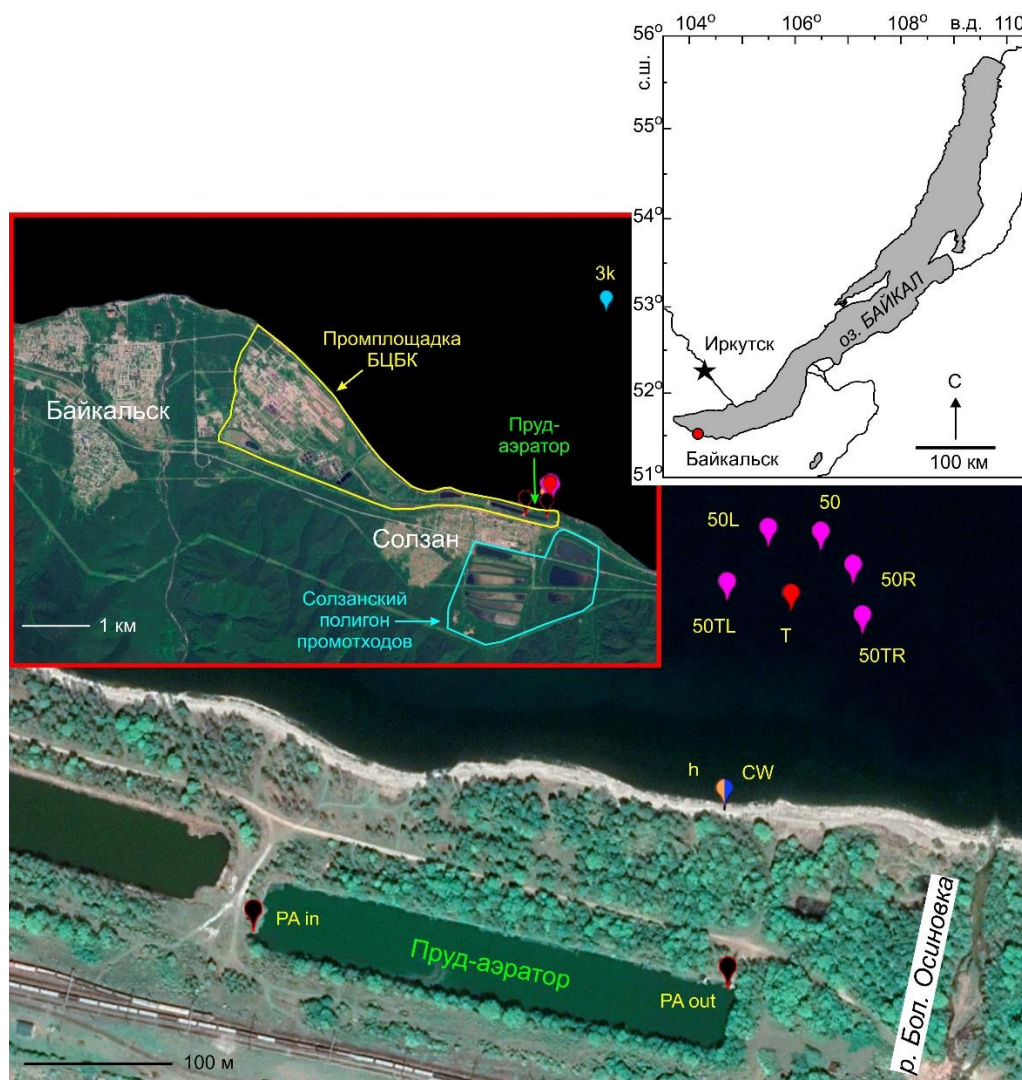


Рис. 1. Карта-схема оз. Байкал и космоснимки с указанием мест отбора проб в зоне влияния сточных вод КОС г. Байкальска

Космоснимки взяты из открытых источников (Googl Earth). Черными символами отмечены места отбора сточных вод на входе (ст. PA in) и выходе (ст. PA out) из пруда-аэратора, красным – поверхностная вода Байкала над подводной трубой сброса сточных вод (ст. Т, ~ 145 м от уреза), розовыми – поверхностная вода Байкала в радиусе ~ 50 м от ст. Т в секторе ~ 145 м от уреза (ст. 50TL, 50TR) и в секторе ~ 190 м от уреза (ст. 50, 50L, 50R), голубым – фоновая станция в 3 км от берега (ст. 3k). Напротив восточной части пруда-аэратора отобрана прибрежная вода Байкала (ст. CW, символ синего цвета) и интерстициальная вода в заплесковой зоне (ст. h, символ светло-коричневого цвета). Желтым и голубым контурами выделены промплощадка БЦБК и Солзанский полигон промотходов

Fig. 1. Schematic map of Lake Baikal and satellite images with sampling sites in the zone of the influence of wastewaters from Baikalsk town WTF

Satellite images are from open sources (Googl Earth). Black symbols are sampling sites of wastewaters at the entry (st. PA in) and exit (st. PA out) from Aerator Pond, red ones are Lake Baikal surface water above a subaqual pipe of wastewaters discharge (st. T, ~ 145 m from the water edge), pink ones are Lake Baikal surface water in the radius of ~ 50 m from station T in the sector of ~ 145 m from water edge (st. 50TL, 50TR) and in the sector of ~ 190 m from the water edge (st. 50, 50L, 50R), light blue ones is a background station in 3 km from the coast (st. 3k). Opposite to the eastern part of the Aerator Pond, we sampled coastal water from Lake Baikal (st. CW, a blue symbol) and interstitial water in an oversplash zone (st. h, a light brown symbol). Yellow and light blue outlines show BPPP industrial site and Solzan polygon for industrial wastes

Таблица 1

Описание и координаты точек отбора проб воды в зоне влияния КОС г. Байкальска

Table 1

Description and coordinates of the water sampling points in the zone of influence of Baikalsk Town WTF

Станция	Описание	С.Ш.	В.Д.
р.Б. Ос	р. Б. Осиновка, устье	51,5003°	104,2440°
PA in	Сточные воды КОС г. Байкальска на входе в пруд-аэратор	51,4998°	104,2366°
PA out	Сточные воды КОС г. Байкальска на выходе из пруда-аэлятора	51,4995°	104,2413°
h	Интерстициальная вода напротив восточной части пруда-аэлятора	51,5006°	104,2413°
CW	Байкал, прибрежная вода напротив восточной части пруда-аэлятора	51,5006°	104,2413°
T	Байкал, поверхностная вода над подводной трубой сброса из пруда-аэлятора	51,5018°	104,2419°
50TL	Байкал, поверхностная вода, 50 м влево от ст. Т	51,5019°	104,2413°
50TR	Байкал, поверхностная вода, 50 м вправо от ст. Т	51,5017°	104,2427°
50	Байкал, поверхностная вода, 50 м вперед по трансекте от ст. Т	51,5022°	104,2422°
50L	Байкал, поверхностная вода, 50 м под углом влево от ст. Т	51,5022°	104,2417°
50R	Байкал, поверхностная вода, 50 м под углом вправо от ст. Т	51,5020°	104,2426°
3k	Байкал, фотический слой (0–25 м), 3 км от уреза по трансекте от пруда-аэлятора	51,5271°	104,2541°

Для многоэлементного ИСП-МС анализа пробы воды отбирали одноразовыми стерильными медицинскими шприцами (10 мл) непосредственно из объектов исследования. В гидрохимической лаборатории на борту НИС «Г.Ю. Верещагин» отобранные пробы в количестве 2 мл фильтровали через одноразовые полистирольные стерильные шприц-насадки Minisart 16555-K (размер пор 0,45 мкм, ацетат целлюлозы, Sartorius Stedim Biotech GmbH, Германия) в предварительно взвешенные полипропиленовые пробирки Эппендорфа (2 мл, Axugen Scientific, Cat.-No. MCT-200-C, США, Мексика), содержащие 40 мкл консерванта. В качестве консерванта использовалась 70 %-я HNO_3 , дважды очищенная с помощью суббуйлинговой системы перегонки кислот (Saville DST-1000 sub-boiling distillation system, Япония), содержащая индий (1008 ppb) в качестве внутреннего стандарта. Консервант добавляли в пробирки Эппендорфа весовым методом. Пробирки с отобранными образцами воды взвешивали и рассчитывали точное содержание азотной кислоты (типично 2 %) и индия (типично 30 ppb). Все необходимые взвешивания проводились на аналитических весах Mettler Toledo AG104 (погрешность взвешивания $\pm 0,0003$ г).

Для определения гидрохимических и физико-химических параметров образцы воды отбирали в ПЭТ бутылки. Измерения pH проводили сразу же после отбора проб pH-метром testo 252 (Германия, точность определения $\pm 0,02$ pH).

1.2. Многоэлементный ИСП-МС анализ

Подготовленные пробы воды измеряли на квадрупольном ИСП-МС масс-спектрометре Agilent 7500 se

в ЦКП «Ультрамикроанализ» ЛИН СО РАН в соответствии с разработанными ранее подходами [Чебыкин и др., 2012]. Система ввода проб: боросиликатный распылитель MicroMist (режим подачи растворов – самораспыление), PFA распылительная камера, кварцевая горелка с системой ShieldTorch. Измерения проводили в режиме «горячая плазма» (мощность генератора плазмы 1580 Вт) без столкновительной ячейки.

Растворы измерялись в сканирующем режиме с дополнительным загрузлением сигналов в 30 раз для изотопов ^{23}Na , ^{27}Al , ^{28}Si , ^{39}K и ^{115}In (3 канала на массу, 0,05 с на канал, общее время сканирования масс-спектра – 62 с, промывка между пробами – 60 с).

Для калибровки масс-спектрометра использовали многоэлементные стандартные растворы ICP-MS-68A-A и ICP-MS-68A-B (HIGH-PURITY STANDARDS, Charleston, США), образец байкальской бутылированной воды (для Na, Mg, Si, S, Cl, K, Ca, [Suturin et al., 2003]), а также растворы катионов (Na, Mg, K, Ca, Fe, Hg) и анионов (Si, P, S, Cl, Br, I), приготовленные смешением одноэлементных ИСП-МС стандартных растворов компании Inorganic Ventures (США): Na (Cat. No. MSNA-100PPM), Mg (Cat. No. MSMG-100PPM), K (Cat. No. MSK-100PPM), Ca (Cat. No. CGCA1), Fe (Cat. No. MSFE-100ppm), Hg (Cat. No. MSHGN-10PPM), Si (Cat. No. MSSI-100PPM), P (Cat. No. MSP-100ppm), S (Cat. No. CGS1), Cl (Cat. No. CGICCL1), Br (Cat. No. CGICBR1), I (Cat. No. CGICI1).

Металлы и Si в стандартных растворах присутствовали в азотнокислой среде, S и P – в форме серной ортофосфорной кислот соответственно, галоген-

ниды – в водном растворе аммонийных солей. Концентрации элементов в рабочем стандартном растворе анионов и катионов готовили исходя из их типичных содержаний (кроме ртути и фосфора) в пресных природных водах: Na (3 ppm), Mg (3 ppm), K (1 ppm), Ca (16 ppm), Fe (0,3 ppm) и Hg (0,6 ppb), Si (2 ppm), P (1 ppm), S (5 ppm), Cl (4 ppm), Br (40 ppb) и I (20 ppb).

Корректировку на интерферирующие молекулярные ионы (MeO^+ , MeOH^+ , MeAr^+ , MeCl^+) проводили с использованием подхода, описанного в работе [Aries et al., 2000].

Ошибки измерения элементов оценивали по экспериментально установленной зависимости коэффициента вариации (**RSD %**) от величины аналитического сигнала (N , имп./с): **RSD %** = $125,71 \times N^{-0,33103}$, где $N = 20\text{--}20$ тыс. имп./с. Сигналы величиной более 20 000 имп./с характеризуются RSD 5 % и лучше, сигналы величиной менее 20 имп./с характеризуются RSD более 50 %. Типичные ошибки измерения (коэффициент вариации RSD), в зависимости от концентрации химических элементов, находятся в следующих диапазонах: $<0,001 \text{ мкг/дм}^3$ – RSD > 25 %; $0,001\text{--}0,1 \text{ мкг/дм}^3$ – RSD 25–10 %; $0,1\text{--}1 \text{ мкг/дм}^3$ – RSD 10–5 %; $>1 \text{ мкг/дм}^3$ – RSD 5 %.

1.3. Расчёт общей минерализации воды

Расчёт общей минерализации (ОМ) воды проводили по результатам многоэлементного ИСП-МС анализа с использованием баланса химических эквивалентов. При известных значениях pH рассчитывали соотношения равновесных форм угольной кислоты ($[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ и $[\text{CO}_2]$), в отсутствие данных о pH полагали, что в типичных природных водах доминируют её гидрокарбонатные формы (90–98 % в диапазоне 7,3–9,4 pH). При составлении баланса химических эквивалентов измеренные концентрации химических элементов переводили в молярные концентрации их типичных ионных форм: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . При содержании кремния менее 2 ммоль (56 мг/дм^3) полагали, что он находится в виде ортокремневой кислоты (H_4SiO_4 , слабодиссоциируемой при pH < 9), при более высоких концентрациях – в её полимерных формах, условно, в виде линейного полимера $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$ [Мышляева, Краснощек, 1972]. В расчёт были также включены условно следовые элементы в формах Li^+ , BO_3^{3-} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} , которые могут присутствовать в природных и техногенных водах в значимом количестве. Составленный баланс химических эквивалентов позволяет рассчитать суммарную концентрацию ионов, которые методом ИСП МС не определяются (HCO_3^- , CO_3^{2-} и NO_3^- , полагая, что концентрация NO_3^- в водах

значительно меньше суммарного содержания форм угольной кислоты) и оценить общую минерализацию воды по сумме всех ионов.

1.4. Расчёт ошибок результатов математических операций

Расчёт ошибок результатов математических операций в простых и сложных выражениях осуществлялся в соответствии с подходами, описанными в работе [Geyh, Schleicher, 1990].

1. Для результатов сложения и (или) вычитания.

Абсолютные ошибки:

$$t^* \pm \sigma^* = t_1 + t_2 - t_3 \pm \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2}, \quad (1)$$

где σ_1 , σ_2 и σ_3 – абсолютные ошибки измерения переменных t_1 , t_2 и t_3 .

Относительные ошибки:

$$\frac{\sigma^*}{t^*} = \frac{\sigma}{t} = \sqrt{\frac{(\sigma_1 \times t_1)^2 + (\sigma_2 \times t_2)^2 + (\sigma_3 \times t_3)^2}{t^*}}, \quad (2)$$

где $\bar{\sigma}_1$, $\bar{\sigma}_2$ и $\bar{\sigma}_3$ – относительные ошибки измерения переменных t_1 , t_2 и t_3 .

2. Для результатов умножения и (или) деления.

Абсолютные ошибки:

$$t^* \pm \sigma^* = \frac{t_1 \times t_2}{t_3} \pm t^* \times \sqrt{\left(\frac{\sigma_1}{t_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_2}{t_2}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_3}{t_3}\right)^2} =$$

$$= \frac{t_1 \times t_2}{t_3} \pm t^* \times \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{t_1^2} + \frac{\sigma_2^2}{t_2^2} + \frac{\sigma_3^2}{t_3^2}}. \quad (3)$$

Относительные ошибки:

$$\frac{\sigma^*}{t^*} = \frac{\sigma}{t} = \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{t_1^2} + \frac{\sigma_2^2}{t_2^2} + \frac{\sigma_3^2}{t_3^2}}. \quad (4)$$

2. Результаты и обсуждение

В исследуемых пробах были определены концентрации 72 химических элементов. Концентрации наиболее информативных элементов, использованных в работе, представлены в табл. 2.

Согласно полученным данным, сточные воды КОС г. Байкальска в исследуемый период превышают установленные нормативы [Приказ..., 2020] по 12 химическим элементам: Fe (158 ПДК), P (67 ПДК), Cl (37 ПДК), Al (13 ПДК), Cr (7,4 ПДК), K (6 ПДК), Na (5,6 ПДК), Ni (4,8 ПДК), S (3,3 ПДК), Pb (1,6 ПДК), Mn (1,6 ПДК) и Mo (1,3 ПДК), а концентрация Cu близка к предельно допустимым концентрациям (0,9 ПДК).

Тепловая карта геохимических различий сточных, речных, интерстициальных и поверхностных вод литорали Байкала в зоне влияния пруда-аэратора БЦБК относительно фоновой станции в 3 км от уреза (ст. 3к), представлена на рис. 2 и ранжирована по

убыванию геохимических различий для ст. РА out (вода на выходе из пруда-азатора). В число сравниваемых объектов добавлена р. Б. Осиновка, устье которой находится в 180 м восточнее прибрежной станции СW (см. рис. 1). Воду из этой речки необходимо включить в рассмотрение, поскольку анализ полученных данных показал, что прибрежная вода находится под ее большим влиянием. К сожалению, в данной экспедиции проба из р. Б. Осиновка не была отобрана, поэтому мы взяли её средний геохимический состав, полученный в ходе

предыдущих исследований в осенне-летний период 2013–2020 гг.

Первые данные о геохимическом составе воды р. Б. Осиновка были опубликованы ранее [Чебыкин и др., 2020].

Было установлено, что на всём протяжении реки на участке «выше карт-накопителей – устье» состав воды не меняется.

Далее регулярный мониторинг проводился в устье реки (см. табл. 1, рис. 1).

Таблица 2

Концентрация информативных химических элементов (мкг/дм³) и общая минерализация (ОМ, мг/дм³) в отобранных пробах воды в зоне влияния КОС г. Байкальска. В скобках указаны ошибки определения (отн. %)

Table 2

Concentration of informative chemical elements (μg/dm³) and total mineralization (ОМ, mg/dm³) in collected water samples in the zone of Baikalsk Town WTF influence. Determination errors are in brackets (rel. %)

Станция	Al	As	B	Ba	Br	Ca	Cl	Co	Cr	Cs	Fe
р. Б. Ос*	9,2 (5,0)	0,040 (16)	2,1 (5,0)	7,6 (5,0)	2,8 (7,1)	12 300 (5,0)	120 (6,4)	0,049 (7,4)	0,27 (8,6)	0,004 (15)	15 (5,0)
РА in	11,5 (5,0)	0,24 (11)	140 (5,0)	18,2 (5,0)	12 (4,9)	22 000 (5,0)	20 000 (5,0)	0,19 (5,4)	0,60 (7,5)	0,020 (10)	52 (5,0)
РА out	15,8 (5,0)	0,26 (10)	104 (5,0)	13,2 (5,0)	12,1 (4,9)	21 000 (5,0)	17 500 (5,0)	0,19 (5,3)	0,57 (7,6)	0,017 (11)	84 (5,0)
h	33 (5,0)	0,08 (15)	17,3 (5,0)	26 (5,0)	4,2 (7)	23 000 (5,0)	1 490 (5,0)	0,15 (5,8)	0,19 (11)	0,0058 (15)	38 (5,0)
CW	6,9 (5,0)	0,22 (11)	8,1 (5,0)	13,7 (5,0)	6,2 (6,1)	18 600 (5,0)	990 (5,0)	0,099 (6,7)	0,22 (10)	0,003 (19)	13,8 (5,0)
T	3,4 (5,0)	0,36 (9,2)	6,2 (5,0)	10,8 (5,0)	9,4 (5,3)	16 900 (5,0)	580 (5,0)	0,064 (7,7)	0,090 (14)	0,0022 (21)	9,7 (5,1)
50TL	3,5 (5,0)	0,34 (9,4)	6,1 (5,0)	10,8 (5,0)	9,1 (5,4)	16 900 (5,0)	580 (5,0)	0,068 (7,5)	0,090 (14)	0,0023 (21)	11,9 (5,0)
50TR	4,0 (5,0)	0,37 (9,1)	6,2 (5,0)	10,7 (5,0)	9,9 (5,2)	16 800 (5,0)	580 (5,0)	0,066 (7,6)	0,11 (13)	0,0018 (23)	11,8 (5,0)
50	3,4 (5,0)	0,37 (9,1)	6,1 (5,0)	10,8 (5,0)	9,4 (5,3)	16 800 (5,0)	580 (5,0)	0,067 (7,6)	0,070 (15)	0,0017 (23)	10,3 (5,0)
50L	3,3 (5,0)	0,36 (9,3)	6,2 (5,0)	10,8 (5,0)	9,7 (5,3)	16 800 (5,0)	590 (5,0)	0,063 (7,7)	0,080 (15)	0,0018 (23)	10,3 (5,0)
50R	3,4 (5,0)	0,35 (9,3)	6,1 (5,0)	10,8 (5,0)	9,4 (5,3)	16 800 (5,0)	560 (5,0)	0,063 (7,7)	0,15 (12)	0,0022 (21)	11,8 (5,0)
3k	3,6 (5,0)	0,33 (9,5)	6,2 (5,0)	10,9 (5,0)	9,9 (5,2)	16 800 (5,0)	560 (5,0)	0,064 (7,7)	0,080 (14)	0,0021 (22)	14,2 (5,0)

Продолжение табл. 2
Continuation of table 2

Станция	Ga	Ge	I	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P
р. Б. Ос	0,005 (19)	0,003 (19)	0,31 (14)	830 (5,0)	0,47 (5,0)	3 230 (5,0)	0,47 (5,0)	0,39 (5,5)	1 160 (5,0)	0,13 (8,6)	14,6 (12)
РА in	0,087 (8,5)	0,078 (11)	0,66 (6,8)	6 700 (5,0)	6,1 (5,0)	4 700 (5,0)	5,1 (5,0)	1,23 (5,0)	22 000 (5,0)	0,60 (5,9)	860 (5,0)
РА out	0,080 (8,8)	0,077 (11)	0,92 (6,1)	6 500 (5,0)	5,5 (5,0)	4 500 (5,0)	15,5 (5,0)	1,30 (5,0)	20 000 (5,0)	0,72 (5,6)	670 (5,0)
h	0,011 (17)	0,010 (22)	0,65 (6,8)	1 540 (5,0)	0,59 (5,0)	6 100 (5,0)	4,5 (5,0)	0,61 (5,3)	4 600 (5,0)	0,40 (6,8)	42 (5,0)
CW	0,0022 (29)	0,0080 (25)	1,51 (5,1)	1 110 (5,0)	1,43 (5,0)	4 200 (5,0)	0,53 (5,0)	0,93 (5,0)	3 300 (5,0)	0,26 (7,8)	46 (5,0)
T	0,0011 (36)	0,0026 (35)	2,4 (5,0)	990 (5,0)	2,2 (5,0)	3 200 (5,0)	0,093 (6,3)	1,34 (5,0)	3 500 (5,0)	0,25 (7,9)	18,6 (5,0)
50TL	0,0009 (38)	0,002 (50)	2,5 (5,0)	990 (5,0)	2,2 (5,0)	3 200 (5,0)	0,111 (5,9)	1,34 (5,0)	3 500 (5,0)	0,28 (7,6)	46 (5,0)
50TR	0,0017 (32)	0,002 (50)	2,3 (5,0)	990 (5,0)	2,2 (5,0)	3 200 (5,0)	0,118 (5,8)	1,35 (5,0)	3 500 (5,0)	0,28 (7,7)	28 (5,0)

Станция	Ga	Ge	I	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P
50	0,0022 (29)	0,0030 (34)	2,4 (5,0)	990 (5,0)	2,2 (5,0)	3 200 (5,0)	0,115 (5,9)	1,33 (5,0)	3 500 (5,0)	0,24 (8,0)	48 (5,0)
50L	0,0017 (31)	0,0026 (35)	2,5 (5,0)	990 (5,0)	2,2 (5,0)	3 200 (5,0)	0,111 (5,9)	1,36 (5,0)	3 500 (5,0)	0,26 (7,8)	24 (5,0)
50R	0,0018 (31)	0,0025 (35)	2,5 (5,0)	990 (5,0)	2,2 (5,0)	3 200 (5,0)	0,132 (5,6)	1,30 (5,0)	3 500 (5,0)	0,29 (7,5)	38 (5,0)
3k	0,0008 (40)	0,0022 (37)	2,3 (5,0)	990 (5,0)	2,2 (5,0)	3 200 (5,0)	0,087 (6,4)	1,37 (5,0)	3 600 (5,0)	0,25 (8,0)	54 (5,0)

Продолжение табл. 2
Continuation of table 2

Станция	Rb	S	Sb	Si	Sr	Ti	U	V	W	OM
р. Б. Ос	0,87 (5,0)	2 710 (5,0)	0,074 (8,4)	3 380 (5,0)	49 (5,0)	0,42 (8,8)	0,12 (5,1)	0,49 (5,0)	0,009 (16)	85 (3,0)
PA in	6,4 (5,0)	6 600 (5,0)	0,160 (8,4)	3 900 (5,0)	116 (5,0)	0,81 (8,4)	0,011 (11)	1,15 (5,0)	0,061 (9,7)	200 (2,2)
PA out	6,3 (5,0)	6 000 (5,0)	0,150 (8,5)	3 700 (5,0)	110 (5,0)	0,77 (8,6)	0,014 (10)	1,40 (5,0)	0,061 (9,7)	190 (2,2)
h	1,27 (5,0)	3 700 (5,0)	0,027 (15)	4 200 (5,0)	80 (5,0)	1,14 (7,5)	0,098 (5,2)	0,51 (5,0)	0,006 (21)	160 (2,8)
CW	0,7 (5,0)	2 900 (5,0)	0,023 (16)	2 300 (5,0)	94 (5,0)	0,34 (11)	0,34 (5,0)	0,40 (5,0)	0,026 (13)	120 (2,9)
T	0,62 (5,0)	2 200 (5,0)	0,031 (14)	510 (5,0)	109 (5,0)	0,23 (13)	0,54 (5,0)	0,39 (5,0)	0,047 (11)	100 (3,2)
50TL	0,61 (5,0)	2 100 (5,0)	0,031 (14)	490 (5,0)	109 (5,0)	0,21 (13)	0,53 (5,0)	0,38 (5,0)	0,049 (10)	100 (3,2)
50TR	0,61 (5,0)	2 100 (5,0)	0,034 (14)	510 (5,0)	109 (5,0)	0,21 (13)	0,54 (5,0)	0,39 (5,0)	0,046 (11)	100 (3,2)
50	0,61 (5,0)	2 600 (5,0)	0,028 (15)	490 (5,0)	109 (5,0)	0,22 (13)	0,55 (5,0)	0,37 (5,0)	0,049 (10)	100 (3,1)
50L	0,63 (5,0)	2 300 (5,0)	0,035 (14)	510 (5,0)	109 (5,0)	0,19 (13)	0,54 (5,0)	0,37 (5,0)	0,047 (11)	100 (3,1)
50R	0,61 (5,0)	2 100 (5,0)	0,033 (14)	520 (5,0)	108 (5,0)	0,19 (14)	0,54 (5,0)	0,38 (5,0)	0,050 (10)	100 (3,2)
3k	0,62 (5,0)	2 300 (5,0)	0,028 (15)	500 (5,0)	109 (5,0)	0,16 (14)	0,54 (5,0)	0,36 (5,0)	0,048 (11)	100 (3,1)

Примечание. * – усредненный состав р. Большая Осиновка по результатам мониторинга в осенне-летний сезон за период 2013–2020 гг.

Note. * – average composition of the Bolshaya Osinovka River based on monitoring results in the autumn-summer season for the period 2013–2020.

Из анализа рис. 2 следует, что влияние сточных вод на поверхностный слой литорали над оголовками сброса (сектор ~ 145 м от уреза) и в ~ 45 м далее (сектор ~ 190 м) по большинству элементов не обнаруживается, за исключением Mn и Ga. Концентрация этих элементов в сточных водах на два порядка, а в литорали в 1,3–2,8 раза больше, чем на фоновой станции, причём превышения концентраций в секторе ~ 190 м от уреза фиксируются на всех станциях и они чуть больше, чем над оголовками сброса. Сопоставимые с Mn и Ga превышения фоновых концентраций по Ti (в 1,3–1,4 раза) и эпизодически по Cr (1,4–1,9 раза), Al (1,1 раза) и Ni (1,2 раза), скорее всего, обусловлены поступлением тонкодисперсной терригенной взвеси с речным стоком и (или) вследствие абразии берегов. Поскольку концентрация этих элементов в сточных

водах превышает фоновые в 3–7 раз, в сопоставлении с Mn (178 раз) и Ga (100 раз), то вряд ли они могут свидетельствовать о влиянии сточных вод.

Mn и Ga, к сожалению, также не являются надёжными индикаторами. Марганец неконсервативный элемент, сильно чувствительный к редокс-потенциалу. К тому же он может поступать в литоральную зону с подземными водами, которые, как правило, обеднены кислородом и содержат большое количество растворённого Mn. Это может скомпрометировать влияние сточных вод. Концентрация Ga в водах литорали очень низка (<0,01 мкг/дм³), чтобы с уверенностью говорить об эффектах влияния. Эффекты влияния по Mn и Ge нуждаются в дополнительной проверке на основе оценки водных вкладов сточных вод.

p.Б. Ос	PA in	PA out	h	Элемент	CW	T	50TL	50TR	50	50L	50 R
					Прибреж. зона	Сектор ~ 145 м от уреза (над трубой сброса)			Сектор ~ 190 м от уреза		
5,5	59	178	52	Mn	6,1	1,07	1,3	1,4	1,3	1,3	1,5
6,4	109	100	14	Ga	2,8	1,4	1,1	2,1	2,8	2,1	2,3
1,4	35	35	4,5	Ge	3,6	1,2	0,91	0,91	1,4	1,2	1,1
0,21	36	31	2,7	Cl	1,8	1,04	1,04	1,04	1,04	1,05	1,00
0,34	23	17	2,8	B	1,3	1,00	0,98	1,00	0,98	1,00	0,98
0,27	16	12	0,78	P	0,85	0,34	0,85	0,52	0,89	0,44	0,70
1,4	10	10	2,0	Rb	1,1	1,00	0,98	0,98	0,98	1,02	0,98
1,8	9,5	8,1	2,8	Cs	1,4	1,05	1,10	0,86	0,81	0,86	1,05
6,8	7,8	7,4	8,4	Si	4,6	1,02	0,98	1,02	0,98	1,02	1,04
3,4	7,5	7,1	2,4	Cr	2,8	1,1	1,1	1,4	0,88	1,00	1,9
0,84	6,8	6,6	1,6	K	1,1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1,07	3,7	5,9	2,7	Fe	0,97	0,68	0,84	0,83	0,73	0,73	0,83
0,32	6,1	5,6	1,3	Na	0,92	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97
2,7	5,7	5,4	0,96	Sb	0,82	1,1	1,1	1,2	1,00	1,3	1,2
2,6	5,1	4,8	7,1	Ti	2,1	1,4	1,3	1,3	1,4	1,2	1,2
2,6	3,2	4,4	9,2	Al	1,9	0,94	0,97	1,1	0,94	0,92	0,94
1,3	3,2	3,9	1,4	V	1,1	1,08	1,06	1,08	1,03	1,03	1,06
0,77	3,0	3,0	2,4	Co	1,5	1,00	1,06	1,03	1,05	0,98	0,98
0,50	2,4	2,9	1,6	Ni	1,04	1,00	1,1	1,1	0,96	1,04	1,2
1,2	2,9	2,6	1,6	S	1,3	0,96	0,91	0,91	1,1	1,00	0,91
0,21	2,8	2,5	0,27	Li	0,65	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,85	2,0	1,9	1,6	OM	1,2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1,01	1,5	1,4	1,9	Mg	1,3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,19	1,3	1,3	0,13	W	0,54	0,98	1,02	0,96	1,02	0,98	1,04
0,73	1,3	1,3	1,4	Ca	1,1	1,01	1,01	1,00	1,00	1,00	1,00
0,28	1,2	1,2	0,42	Br	0,63	0,95	0,92	1,00	0,95	0,98	0,95
0,69	1,7	1,2	2,4	Ba	1,3	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99
0,45	1,06	1,01	0,73	Sr	0,86	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
0,28	0,90	0,95	0,45	Mo	0,68	0,98	0,98	0,99	0,97	0,99	0,95
0,12	0,73	0,79	0,24	As	0,67	1,09	1,03	1,1	1,1	1,09	1,06
0,13	0,29	0,40	0,28	I	0,66	1,04	1,09	1,00	1,04	1,09	1,09
0,23	0,02	0,03	0,18	U	0,63	1,00	0,98	1,00	1,02	1,00	1,00

Ранг различий	Ранг различий
(14) >100 раз	(0) <0,01 раз
(13) 30–100 раз	(1) 0,01–0,033 раз
(12) 10–30 раз	(2) 0,033–0,1 раз
(11) 5–10 раз	(3) 0,1–0,2 раз
(10) 3–5 раз	(4) 0,2–0,33 раз
(9) 2–3 раза	(5) 0,33–0,5 раз
(8) 1,1–2 раз	(6) 0,5–0,91 раз
(7) 0,91–1,1 раз (7*) 0,91–1,1 раз – нет достоверных отличий	(7*) ≤0,91 или ≥1,1 раз – нет достоверных отличий (перекрывание доверительных интервалов)

Рис. 2. Тепловая карта геохимических различий (кол-во раз) относительно фотического слоя в 3 км от уреза сточных, речных, интерстициальных и поверхностных вод литорали в зоне влияния сточных вод КОС г. Байкальска

ОМ – общая минерализация

Fig. 2. Heat map of geochemical differences (in times) related to a photic layer in 3 km from water edge) of waste, riverine, interstitial and surface waters of the littoral in the zone of influence of wastewaters from Baikalsk town WTF

OM – total mineralization

Анализируя рис. 2, можно видеть, что прибрежная вода в зоне влияния пруда-аэратора формируется путем смешения как минимум байкальских, речных и сточных вод. Последние, скорее всего, попадают в подземные горизонты из-за нарушения целостности конструкции и субаквально разгружаются в литорали.

Используя концентрации консервативных и условно консервативных элементов, можно рассчитать вклад каждого источника в формирование состава прибрежных вод:

$$C_{i_расчет} = Part_riv \times C_{i_riv} + Part_ww \times C_{i_ww} + Part_bw \times C_{i_bw}, \quad (5)$$

$$Part_riv + Part_ww + Part_bw = 1, \quad (6)$$

$$Part_riv \geq 0; Part_ww \geq 0; Part_bw \geq 0, \quad (7)$$

$$\Delta = \sqrt{\frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{C_{i_расчет} - C_i}{C_i} \right) \times 100 \right]^2} \rightarrow 0, \quad (8)$$

где $C_{i_расчет}$ и C_i – расчётная и измеренная концентрация элемента i в объекте смешения (в прибрежной воде) соответственно; C_{i_riv} , C_{i_ww} , C_{i_bw} – измеренные концентрации элемента i в речной, сточной и байкальской (фоновая станция) воде соответственно, а $Part_riv$, $Part_ww$, $Part_bw$ – массовые (или объёмные) доли соответствующих вод; Δ – среднеквадратичное расхождение расчётных и измеренных концентраций элементов в объекте смешения (в %).

Решение системы уравнений (5)–(8) являлось задачей на оптимизацию переменных (долей $Part_riv$, $Part_ww$, $Part_bw$) при поиске глобального минимума по параметру Δ и осуществлялось численными методами с помощью модуля «Поиск решения» в ПО Excel 2003.

Для того чтобы определиться, какие элементы из рис. 2 можно брать в расчёт, их разбили на категории: по степени контрастности, консервативности, надёжности определения и выполнимости граничных условий (рис. 3).

Очевидно, что при одинаковых концентрациях элемента во всех источниках смешения определить их вклады по данному элементу невозможно, и наоборот, чем больше источники смешения отличаются друг от друга по концентрации одного и того же элемента, тем более надёжным и устойчивым должен быть результат расчёта. Для оценки элементов в этой категории использовался фактор контрастности (FC):

$$FC = P/\Phi + C/\Phi + C/P, \quad (9)$$

где P/Φ , C/Φ и C/P – отношения концентраций (R) элементов в источниках смешения: P – р. Б. Осинка, C – сточные воды (РА out), Φ – байкальская вода на фоновой станции (3к). Для $R < 1$ взяты обратные величины.

На рис. 3 элементы ранжированы по убыванию фактора контрастности FC . Условно элементы разделены на **ВКт** – высококонтрастные ($FC > 50$), **ЧВКт** –

частично высококонтрастные ($FC > 50$, $R < 2$), **Кт** – контрастные ($FC = 10–50$), **ЧКт** – частично контрастные ($FC = 10–50$, $R < 2$), **СКт** – средне контрастные ($FC = 5–10$), **НКт** – низко контрастные ($FC < 5$).

По степени консервативности элементы разделены на **ТК** – типично консервативные главные элементы, которые мигрируют в растворённой форме, при смешении вод не участвуют в физико-химических процессах и слабо поглощаются гидробионтами (Na, Cl); **К** – консервативные, которые в пресных водоёмах мигрируют в основном в растворённой форме и слабо вовлечены в физико-химические и биогеохимические процессы (B, I, Cs, Rb, Li, W, Br, Co, Mo, S, Sr, Ba, Ca, Mg, общая минерализация); **УК** – условно консервативные, которые преимущественно мигрируют в растворённой форме, но могут в определённых условиях утилизироваться в твёрдую фазу (осаждение, сорбция – Ga, U, Ge, Sb, Ni) или дополнительно поступать из осадков в процессе диагенеза (д) (As, V), частично поглощаться гидробионтами (**К** – частично биогенный (**чб**)), или частично мигрировать в составе мелкодисперсной терригенной взвеси (**взв**) (Al, Cr, Ti); **НК** – неконсервативные, которые в водной среде легко меняют форму нахождения (растворённая/нерастворённая) при изменении окислительно-восстановительного потенциала (**о/в**) (Mn, Fe), или могут быть в значительной степени утилизированы гидробионтами (P, Si – биогенные (**б**)). По надёжности определения элементы разделены на **НО** – надёжно определяемые во всех объектах, **ОНК** – очень низкие концентрации ($< 0,01$ мкг/дм³, для Sb $< 0,05$ мкг/дм³): *Пр* – в прибрежной воде, *Р* – в реке, *С* – в сточных водах, *Ф* – в байкальской воде на фоновой станции.

Ещё один параметр, по которому необходимо разделить элементы, это случаи, когда концентрация элемента в объекте смешения (прибрежной воде) ниже или выше, чем в предполагаемых источниках смешения (реке, сточных водах и байкальской воде на фоновой станции), что делает процедуру определения их долей математически некорректной. Такая ситуация может указывать на наличие ещё одного источника или неконсервативных процессов. В данном случае найдено два элемента – Sb (наименьшая концентрация в *Пр*) и Ba (наибольшая концентрация в *Пр*). Сурьма довольно контрастный элемент ($FC = 10$), но её концентрации низкие в сточных водах (0,15 мкг/дм³) и реке (0,07 мкг/дм³) и очень низкие в интерстициальной, прибрежной и байкальской воде ($< 0,03$ мкг/дм³, в рамках ошибок определения неразличимы, табл. 2). Если не принимать во внимание низкую надёжность определения, то данная картина распределения может означать, что Sb активно поглощается в грунтово-почвенных горизонтах и (или) сорбируется взвесью в прибрежной зоне.

Элемент	P/Φ	C/Φ	C/P	FC	Контрастность	Консервативность	НО	ОНизК	TK & BKт, Kт & HO	BKт, Kт & HO	BKт & Kт	Все HO**	Все допустимые
Mn	5,5	178	33	216	BKт	HK(о/в)	HO		Red/Ox зависимый				
Cl	4,7*	31	146	182	BKт	TK	HO		1	1	1	1	1
Ga	6,4	100	16	122	BKт	YK		P, Пр, Φ					
B	2,9*	17	49	69	BKт	K	HO			1	1	1	1
P	3,7*	12	46	62	BKт	HK(б)			Биогенный				
Ge	1,4	35	24	61	ЧBKт	YK		P, Φ					
U	4,4*	39*	8,8*	52	BKт	YK	HO			1	1	1	1
Na	3,1*	5,6	17	26	Kт	TK	HO		1	1	1	1	1
Li	4,7*	2,5	12	19	Kт	K	HO			1	1	1	1
Rb	1,4	10	7,3	19	ЧKт	K	HO					1	1
As	8,4*	1,3*	6,6	16	ЧKт	YK(д)							1
K	1,2*	6,6	7,9	16	ЧKт	YK(чб)	HO					1	1
Si	6,8	7,4	1,1	15	ЧKт	HK(б)			Биогенный				
Cs	1,8	8,1	4,4	14	ЧKт	K		P, Пр, Φ	Концентрации в C – низкая (0.02 ppb)				
W	5,3*	1,3	6,8	13	ЧKт	K							1
I	7,5*	2,5*	3,0	13	Kт	K				1			1
Cr	3,4	7,1	2,1	13	Kт	YK(взв)			Может мигрировать в составе взвеси				
Fe	1,1	5,9	5,5	13	ЧKт	HK(о/в)			Red/Ox зависимый				
Ni	2,0*	2,9	5,8	11	Kт	YK				1			1
Sb	2,7	5,4	2,0	10	Kт	YK		Пр, Φ	Концентрация в Пр < P, C, Φ				
Ti	2,6	4,8	1,8	9,3	CKт	YK(взв)			Может мигрировать в составе взвеси				
Br	3,5*	1,2	4,3	9,1	CKт	K							1
Al	2,6	4,4	1,7	8,7	CKт	YK(взв)	HO		Может мигрировать в составе взвеси				
Co	1,3*	3,0	3,9	8,1	CKт	K							1
V	1,3	3,9	2,9	8,1	CKт	YK(д)	HO					1	1
Mo	3,5*	1,1*	3,4	7,9	CKт	K	HO					1	1
S	1,2	2,6	2,2	6,0	CKт	K							1
Sr	2,2*	1,0	2,2	5,4	CKт	K	HO					1	1
OM	1,2*	1,9	2,2	5,3	CKт	K							1
Ba	1,4*	1,2	1,7	4,4	HKт	K	HO		Концентрация в Пр > P, C, Φ				
Ca	1,4*	1,3	1,7	4,3	HKт	K	HO		Максимум в интерстициальной воде				
Mg	1,0	1,4	1,4	3,8	HKт	K	HO		Максимум в интерстициальной воде				
N									2	5	7	10	18
Part_riv, %									36	46	41	39	42
Part_ww, %									3.5	3.8	3.7	3.0	3.3
Part_bw, %									61	50	55	58	54
Δ, %									0	4	8	11	16

Рис. 3 Вклады речных (*Part_riv*), сточных (*Part_ww*) и байкальских вод (*Part_bw*) в формирование состава прибрежных вод в зоне влияния пруда-аэратора БЦБК по результатам расчётов с различными комбинациями химических элементов в зависимости от степени их контрастности, консервативности и надёжности определения («1» в группах – включённый в расчёт элемент)

P/Φ , C/Φ и C/P – отношение концентраций (R) элементов в источниках смешения: P – р. Б. Осиновка, C – сточные воды (2-PA out), Φ – байкальская вода на фоновой станции (ст. 3к) [* – для отношений <1 взяты обратные величины]. $FC = P/\Phi + C/\Phi + C/P$ – фактор контрастности. N – количество элементов в группе; Контрастность: **BKт** – высококонтрастный ($FC > 50$), **ЧBKт** – частично высококонтрастный ($FC > 50$, $R < 2$), **Kт** – контрастный ($FC = 10–50$), **ЧKт** – частично контрастный ($FC = 10–50$, $R < 2$), **CKт** – средне контрастный ($FC = 5–10$), **HKт** – низко контрастный ($FC < 5$). Консервативность: **TK** – типично консервативный, **K** – консервативный, **YK** – условно консервативный, **HK** – неконсервативный, **(о/в)** – Red/Ox зависимый, **(б)** – биогенный, **(д)** – может быть диагенетического происхождения из осадков, **(взв)** – частично мигрирующий в составе тонкодисперсной взвеси. Надёжность определения: **HO** – надёжно определяется во всех объектах, **ОНизК** – очень низкие концентрации (<0,01 мкг/дм³, для Sb < 0,05 мкг/дм³): *Пр* – в прибрежной воде, *P* – в реке, *C* – в сточных водах, *Φ* – в байкальской воде на фоновой станции. ** – все надёжно определяемые элементы за исключением неконсервативных элементов, низко контрастных элементов и элементов, не удовлетворяющих граничным условиям (см. текст). Δ , % – среднеквадратичное отклонение расчётных и измеренных концентраций элементов в объекте смешения, показывает качество расчёта вкладов (чем меньше, тем лучше)

Fig. 3. Fractions of riverine (*Part_riv*), waste (*Part_ww*) and Baikalian waters (*Part_bw*) in the formation of coastal waters composition in the zone of influence of an Aerator Pond of BPPP by results of calculations with various combinations of chemical elements depending on the degree of their contrast, conservativeness and determination reliability ("1" in the groups is an elements included in a calculation)

P/Φ , C/Φ and C/P – ratio of elements concentrations (R) in the mixing sources: P – the Bol'shaya Osinovka R., C – wastewaters (2-PA out), Φ – Baikalian water at background station (st. 3k) [* – for ratios <1 the reversal values are taken]. $FC = P/\Phi + C/\Phi + C/P$ – contrast factor. N – number of elements in a group. Contrast: **BKт** – highly contrast ($FC > 50$), **ЧBKт** – partly highly contrast ($FC > 50$, $R < 2$), **Kт** – contrast ($FC = 10–50$), **ЧKт** – partly contrast ($FC = 10–50$, $R < 2$), **CKт** – medium contrast ($FC = 5–10$), **HKт** – lowly contrast ($FC < 5$). Conservativeness: **TK** – typically conservative, **K** – conservative, **YK** – conventionally conservative, **HK** – non-conservative, **(о/в)** – Red/Ox dependent, **(б)** – biogenic, **(д)** – may be of diagenetic origin from sediments, **(взв)** – partly migrating as a part of a finely dispersed suspension. Determination reliability: **HO** – reliably determined in all objects, **ОНизК** – very low concentrations (<0.01 µg/dm³, for Sb < 0.05 µg/dm³): *Пр* – in coastal water, *P* – in a river, *C* – in wastewaters, Φ – in Baikalian water at the background station. ** – all reliably determinable elements except non-conservative ones, lowly contrast ones and ones not meeting boundary conditions (see text) Δ , % – standard deviation of calculated and measured concentration of elements in a mixing object, it shows the quality of fractions calculation (the less, the better)

В отличие от сурьмы, барий надёжно определяется во всех объектах и, по нашим многочисленным данным, в большинстве случаев является хорошим маркером подземных вод. Концентрация Ba в интерстициальной воде максимальная, и она почти в 2 раза больше, чем в сточных водах и прибрежной воде (табл. 2). Поскольку в прибрежной воде концентрация Ba наибольшая среди предполагаемых источников смешения (река, сточные воды, байкальская вода на фоновой станции), это означает, что Ba маркирует поступление грунтовых вод, не связанных с протечками от пруда-аэратора. Такие воды могут формироваться, в том числе, и локально при взаимодействии вода – горные породы. Об этом свидетельствуют максимальные концентрации в интерстициальной воде породообразующих элементов Al, Si, Ca, Mg, а также терригенных, мигрирующих в составе тонкодисперсной взвеси (Al, Ti, Y, REE). К сожалению, мы не можем идентифицировать геохимический состав данного источника грунтовых вод и включить его в расчёт. Состав интерстициальных вод для этого непригоден, поскольку сам является результатом сложного смешения. Лишь по отдельным элементам, указанным выше, мы видим, что такой источник имеется. Полагаем, что его вклад в формирование прибрежных вод небольшой по сравнению с тремя основными источниками, но для надёжного расчёта их вкладов указанные выше элементы следует исключить. Ba, Ca и Mg, к тому же, являются самыми низко контрастными ($FC = 4,4\text{--}3,8$, рис. 3), что будет понижать точность расчёта.

Таким образом, из допустимых к расчёту элементов мы исключили биогенные (P, Si), неконсервативные (Mn, Fe), условно консервативные терригенные, которые могут частично мигрировать в составе тонкодисперсной взвеси (Al, Cr, Ti), удовлетворяющие условию наименьших/наибольших концентраций в объекте смешения по сравнению с источниками смешения (Sb, Ba), а также низко контрастные Ca, Mg, концентрация которых максимальна в интерстициальной воде. Из расчёта также исключены элементы с очень низкими концентрациями в источниках и или объектах смешения (Ga и Ge $< 0,01$ мкг/дм³).

Расчёт долей предполагаемых источников в формирование состава прибрежной воды в зоне влияния пруда-аэратора осуществлялся по пяти группам элементов (см. рис. 3). В первой группе {TK & BKT, Kt & HO} использовались два типично консервативных элемента (Na, Cl), которые надёжно определяются во всех объектах и являются высококонтрастными или контрастными. При любых исходных комбинациях переменных (долей $Part_{riv}$, $Part_{ww}$, $Part_{bw}$ при условиях (6) и (7)) «Поиск решения» приходил к единственному результату соотношения

долей $Part_{riv} = 36\%$, $Part_{ww} = 3,5\%$, $Part_{bw} = 61\%$ с глобальным минимумом $\Delta = 0\%$.

Во второй группе {BKT, Kt & HO} использовались все высококонтрастные, контрастные и надёжно определяемые элементы (Cl, B, U, Na и Li). При любых исходных комбинациях переменных «Поиск решения» приходил к единственному результату соотношения долей $Part_{riv} = 46\%$, $Part_{ww} = 3,8\%$, $Part_{bw} = 50\%$ с глобальным минимумом $\Delta = 4\%$.

В третьей группе {BKT & Kt} использовались все высококонтрастные и контрастные элементы (Cl, B, U, Na, Li, I и Ni – 7 элементов). При любых исходных комбинациях переменных «Поиск решения» приходил к единственному результату соотношения долей $Part_{riv} = 41\%$, $Part_{ww} = 3,7\%$, $Part_{bw} = 55\%$ с глобальным минимумом $\Delta = 8\%$.

В четвёртой группе (Все HO**) использовались все надёжно определяемые элементы (Cl, B, U, Na, Li, Rb, K, V, Mo и Sr – 10 элементов) за исключением Ca и Mg. При любых исходных комбинациях переменных «Поиск решения» приходил к единственному результату соотношения долей $Part_{riv} = 39\%$, $Part_{ww} = 3,0\%$, $Part_{bw} = 58\%$ с глобальным минимумом $\Delta = 11\%$.

В пятой группе использовались все допустимые элементы (Cl, B, U, Na, Li, Rb, As, K, W, I, Ni, Br, Co, V, Mo, S, Sr, OM – 18 компонентов). При любых исходных комбинациях переменных «Поиск решения» приходил к единственному результату соотношения долей $Part_{riv} = 42\%$, $Part_{ww} = 3,3\%$, $Part_{bw} = 54\%$ с глобальным минимумом $\Delta = 16\%$.

Таким образом, расчёты по всем пяти группам элементов дают близкие результаты и свидетельствуют о том, что основными источниками формирования прибрежных вод Байкала в зоне влияния пруда-аэратора БЦБК являются байкальская вода ($50\text{--}61\%$, в среднем $56 \pm 4\%$) и р. Б. Осинка ($36\text{--}46\%$, в среднем $41 \pm 4\%$), доля сточных вод КОС г. Байкальска составляет $3,0\text{--}3,8\%$, в среднем $3,4 \pm 0,3\%$.

Используя данный подход, были рассчитаны доли речных, байкальских и сточных вод в поверхностных водах литорали Байкала в секторе ~ 145 м от уреза (над подводными трубами сброса стоков из пруда-аэратора) и в ~ 45 м далее (сектор ~ 190 м от уреза) (табл. 3). По осреднённым данным, полученным в расчётах по пяти группам элементов, доля байкальской воды составляет $\sim 98\%$ на всех станциях, доля речной воды варьирует в интервале $1,7\text{--}2,1\%$. Доля сточных вод в секторе ~ 145 м от уреза составляет $0,13\text{--}0,14\%$, в секторе ~ 190 м от уреза она меняется от минимальных значений $0,034\%$ на ст. 50R до максимальных значений $0,19\%$ на ст. 50L, т.е. субпараллельно берегу в западном направлении, что не совпадает с направлением геострофических течений [Верболов, 1996] и, вероятно, обусловлено локальной циркуляцией под воздействием ветра.

Очевидно, что геохимические вклады ($ГХВ$) по отдельным компонентам сточных вод могут быть как больше, так и меньше, чем водный вклад сточных вод. Это зависит от степени загрязнённости сточных вод относительно объектов смешения. *Геохимический вклад* представляет собой долю химического элемента сточных вод от общего содержания данного элемента в объекте смешения и рассчитыва-

ется с учётом возможного неконсервативного поведения элементов на физико-химических и биогеохимических барьерах [Чебыкин и др., 2024]:

$$ГХВ = Part_ww \times C_{i_ww} / C_{i_расчет}, \quad (10)$$

где $C_{i_расчет}$ – концентрация элемента i в объекте смешения, рассчитанная по (5) с учётом полученных ранее водных вкладов от основных источников смешения (табл. 3).

Таблица 3

Вклады речных ($Part_riv$), байкальских ($Part_bw$) и сточных ($Part_ww$) вод в прибрежные и поверхностные воды литорали Байкала в зоне влияния пруда-аэратора и субаквального сброса сточных вод КОС г. Байкальска

Table 3

Fractions of riverine ($Part_riv$), Baikalian ($Part_bw$) and waste waters ($Part_ww$) in coastal and surface waters of Lake Baikal littoral in the zone of influence of the Aerator Pond and subaquial discharge of waste waters from Baikalsk town WTF

Группа*	Параметры и результаты расчёта	2-1 CW	2-T	2-50 T L	2-50 T R	2-50	2-50 L	2-50 R
		Прибрежная	Сектор ~ 145 м от уреза (над трубой сброса)			Сектор ~ 190 м от уреза		
{1} {ТК & ВКТ, КТ & НО}: Cl, Na	N	2	2	2	2	2	2	2
	$Part_riv$ {1}, %	36	5,9	5,9	5,9	5,9	6,4	5,0
	$Part_ww$ {1}, %	3,5	0,27	0,27	0,27	0,27	0,34	0,13
	$Part_bw$ {1}, %	61	94	94	94	94	93	95
	Δ , %	0	0	0	0	0	0	0
{2} {ВКТ, КТ & НО}: Cl, B, U, Na, Li	N	5	5	5	5	5	5	5
	$Part_riv$ {2}, %	46	1,4	2,5	1,4	0,7	1,6	1,2
	$Part_ww$ {2}, %	3,8	0,12	0,14	0,12	0,07	0,17	0,004
	$Part_bw$ {2}, %	50	98	97	98	99	98	99
	Δ , %	4	1	2	1	2	2	1
{3} {ВКТ & КТ}: Cl, B, U, Na, Li, I, Ni	N	7	7	7	7	7	7	7
	$Part_riv$ {3}, %	41	0	0	0	0	0	0
	$Part_ww$ {3}, %	3,7	0,08	0,07	0,09	0,04	0,12	0
	$Part_bw$ {3}, %	55	100	100	100	100	100	100
	Δ , %	8	2	5	4	3	4	6
{4} {Все НО**}: Cl, B, U, Na, Li, Rb, K, V, Mo, Sr	N	10	10	10	10	10	10	10
	$Part_riv$ {4}, %	39	2,1	2,1	1,6	1,0	1,5	2,5
	$Part_ww$ {4}, %	3,0	0,14	0,10	0,11	0,07	0,16	0,04
	$Part_bw$ {4}, %	58	98	98	98	99	98	97
	Δ , %	11	2	2	3	2	1	2
{5} {Все***}: Cl, B, U, Na, Li, Rb, As, K, W, I, Ni, Br, Co, V, Mo, S, Sr, OM	N	18	18	18	18	18	18	18
	$Part_riv$ {5}, %	42	0,1	0	0	0	0	0
	$Part_ww$ {5}, %	3,3	0,08	0,05	0,08	0,05	0,12	0
	$Part_bw$ {5}, %	54	100	100	100	100	100	100
	Δ , %	16	3	5	5	5	3	5
Среднее по группам	$Part_riv$ (aver), %	<u>41</u>	<u>1,9</u>	<u>2,1</u>	<u>1,8</u>	<u>1,5</u>	<u>1,9</u>	<u>1,7</u>
	$Part_ww$ (aver), %	<u>3,4</u>	<u>0,14</u>	<u>0,13</u>	<u>0,14</u>	<u>0,10</u>	<u>0,19</u>	<u>0,034</u>
	$Part_bw$ (aver), %	<u>56</u>	<u>98</u>	<u>98</u>	<u>98</u>	<u>98</u>	<u>98</u>	<u>98</u>
Точность оценки, RSD%	Error_ $Part_riv$ (aver)	9	126	115	137	165	139	120
	Error_ $Part_ww$ (aver)	9	58	69	58	95	49	164
	Error_ $Part_bw$ (aver)	7	3	3	3	3	3	2

*Примечание.** – формирование групп элементов описано в тексте и показано на рис. 3; N – количество элементов в группе; Δ , % – среднеквадратичное отклонение расчётных и измеренных концентраций элементов в объекте смешения, показывает качество расчёта вкладов источников смешения $Part_riv$, $Part_ww$, $Part_bw$ (чем меньше, тем лучше); ** – все надёжно определяемые элементы за исключением неконсервативных элементов, низко контрастных элементов и элементов, не удовлетворяющих граничным условиям (см. текст); *** – все допустимые элементы.

*Note.** – the formation of elements groups is described in the text and is shown in the Fig. 3; N is elements number in a group; Δ , % is standard deviation of calculated and measured elements concentrations in a mixing object, it shows the quality of calculation of fraction of mixing sources $Part_riv$, $Part_ww$, $Part_bw$ (the less, the better); ** – all reliably determinable elements except non-conservative ones, low contrast ones and ones not meeting boundary conditions (see text); *** – all allowable elements

Геохимические вклады сточных вод г. Байкальска в состав прибрежных и поверхностных вод литорали Байкала в зоне влияния пруда-аэратора, рассчитанные по (10), представлены на рис. 4 в виде тепловой карты и ранжированы по убыванию вкладов элементов в секторе ~ 145 м от уреза.

Из полученных данных следует, что максимальное влияние сточных вод в прибрежной зоне проявляется по Mn, Cl, Ga и Ge (69–51 %), рангом ниже следуют В (45 %) и Р (39 %), затем Rb (24 %), Na (22 %) и К (24 %), после Cs, Fe, Li, Ni, Cr, V, Co и Sb (18–10 %). Вклады по остальным элементам составляют менее 10 %.

В поверхностной воде в секторе ~ 145 м от уреза (над оголовками подводных труб сброса из пруда-аэратора) наибольшее влияние сточных вод обнаруживается по Mn (17–18 %) и Ga (10–11 %), в меньшей степени по Ge и Cl (3,9–4,6 %), В (2,1–2,3 %), Р, Rb, Cs (1–1,7 %). Это почти тот же топовый набор элементов, что и для прибрежных вод. Вклады по остальным элементам составляют менее 1 %.

Поверхностная вода в секторе ~ 190 м от уреза по распределению геохимических вкладов сточных вод близка к сектору ~ 145 м от уреза, за исключением того, что восточная станция (ст. 50R) имеет более низкие, а западная станция (ст. 50L) более высокие значения вкладов, которые различаются между собой примерно в 5 раз, отражая соответствующее соотношение между водными вкладами сточных вод.

На рис. 4 также показаны суммарные геохимические вклады сточных вод г. Байкальска по всем информативным элементам (СГХВ) (31 элемент) и элементам, нормируемым Приказом № 83 Минприроды [Приказ..., 2020] (СГХВ Пр. № 83). Из числа 17 нормативных элементов (см. выше) были исключены малоинформативные элементы (Fe, Zn, Cd, Pb) и элементы, сложности определения которых связаны с контаминацией прибора (Cu) или с недостаточно низкими пределами обнаружения (Hg).

СГХВ в прибрежной воде Байкала напротив пруда-аэратора составляет 561 %, что на порядок больше, чем в поверхностной воде над оголовками подводных труб сброса (50–55 %) и в секторе 190 м от уреза (14–71 %). Основной вклад в первые ~ 80% СГХВ вносят: в прибрежной воде – Mn (12 %), Cl (11 %), Ga (9 %), Ge (9 %), В (8 %), Р (7 %), Rb (4,2 %), Na (3,9 %), К (3,6 %), Cs (3,2 %), Fe (3 %), Li (2,1 %), Ni (2,1 %) и Cr (2 %); в поверхностной воде литорали Байкала в секторах 145 и 190 м от уреза – Mn (33–37 %), Ga (20–21 %), Ge (8–8,5 %), Cl (7,3–7,8 %), В (3,9–4,3 %), Р (2,9–3,2 %) и Rb (2,3–2,6 %).

СГХВ Пр. № 83 в прибрежной воде Байкала напротив пруда-аэратора составляет 261 %, что на порядок больше, чем в поверхностной воде над оголовками подводных труб сброса (26–29 %) и в секторе 190 м

от уреза (8–37 %). Основной вклад в первые ~ 80% СГХВ Пр. № 83 вносят: в прибрежной воде – Mn (26 %), Cl (24 %), Р (15 %), Na (8,4 %) и К (7,7 %); в поверхностной воде литорали Байкала в секторах 145 и 190 м от уреза – Mn (63–68 %), Cl (14–15 %) и Р (5,4–6,2 %).

Заключение

Разработан численный метод расчёта водных вкладов источников на примере литорали оз. Байкал в зоне влияния сточных вод канализационных очистных сооружений г. Байкальска. Метод базируется на использовании широкого спектра химических элементов, измеренных в источниках (сточные, речные и байкальские воды) и объектах смешения (литоральные воды) и является первым этапом разработанного ранее геохимического метода для оценки влияния локальных источников загрязнения на водные объекты.

Расчет водных вкладов источников ведется по нескольким группам контрастных консервативных и условно консервативных химических элементов с помощью итерационных процедур, минимизирующих среднеквадратичное отклонение измеренных концентраций химических элементов в объектах смешения от расчётных.

На втором этапе рассчитываются геохимические вклады от источников загрязнения с учетом возможного неконсервативного поведения химических элементов на физико-химических и биогеохимических барьерах.

Установлено, что водный вклад сточных вод КОС г. Байкальска в прибрежной воде озера в зоне влияния пруда-аэратора БЦБК (накопителя сточных вод) составляет $3,4 \pm 0,3$ %, что указывает на грунтовые протечки (вероятно, из-за нарушения целостности конструкции). Основными источниками формирования прибрежных вод являются байкальская вода (56 ± 4 %) и р. Б. Осиновка (41 ± 4 %), устье которой находится в 180 м восточнее пруда-аэратора. В поверхностных водах литорали Байкала в зоне влияния подводных труб сброса сточных вод в секторах ~ 145 и ~ 190 м от уреза водные вклады сточных вод составляют 0,034–0,19 %, речных вод – 1,7–2,1 %, байкальских вод ~ 98 %.

Из исследованных объектов наибольшему геохимическому влиянию сточных вод КОС г. Байкальска подвержена прибрежная вода Байкала напротив пруда-аэратора – суммарный геохимический вклад сточных вод, рассчитанный как сумма вкладов по 31 информативному химическому элементу, здесь составляет 561 %, что на порядок больше, чем в поверхностной воде над оголовками подводных труб сброса в секторе ~ 145 м от уреза (50–55 %) и в более удалённом секторе ~ 190 м от уреза (14–71 %).

Зона	Прибрежная	Сектор ~ 145 м от уреза (над трубой сброса)			Сектор ~ 190 м от уреза		
Станция	CW	T	50TL	50TR	50	50L	50R
Ошибка ГХВ ± отн. %	11–20	58–68	69–78	58–68	96–103	50–61	164–168
Part_ww (aver), %	3,4	0,14	0,13	0,14	0,10	0,19	0,034
Mn	69	18	17	18	14	23	5,3
Ga	52	11	10	11	8,5	14	3,0
Ge	51	4,6	4,2	4,5	3,4	6,1	1,2
Cl	63	4,2	3,9	4,1	3,1	5,6	1,1
B	45	2,3	2,1	2,3	1,7	3,1	0,57
P	39	1,7	1,6	1,7	1,3	2,3	0,42
Rb	24	1,4	1,3	1,4	1,0	1,8	0,34
Cs	18	1,1	1,00	1,1	0,80	1,5	0,27
Cr	11	0,93	0,85	0,92	0,69	1,3	0,23
Si	7,1	0,91	0,83	0,90	0,68	1,2	0,23
K	20	0,90	0,83	0,89	0,66	1,2	0,22
Fe	17	0,81	0,74	0,80	0,59	1,1	0,20
Na	22	0,77	0,71	0,76	0,56	1,0	0,19
Sb	10	0,71	0,65	0,70	0,53	0,96	0,18
Ti	9,2	0,64	0,59	0,63	0,47	0,86	0,16
Al	8,6	0,59	0,54	0,58	0,43	0,79	0,14
V	11	0,53	0,49	0,52	0,39	0,71	0,13
Co	11	0,41	0,38	0,40	0,30	0,55	0,10
Ni	12	0,40	0,37	0,39	0,29	0,54	0,098
S	8,0	0,36	0,33	0,35	0,26	0,48	0,088
Li	12	0,35	0,32	0,34	0,25	0,47	0,085
OM	6,8	0,26	0,24	0,26	0,19	0,35	0,064
Mg	4,8	0,19	0,18	0,19	0,14	0,26	0,047
W	6,5	0,18	0,16	0,18	0,13	0,24	0,043
Ca	4,8	0,17	0,16	0,17	0,13	0,23	0,042
Br	5,9	0,17	0,16	0,17	0,12	0,23	0,042
Ba	4,7	0,17	0,15	0,17	0,12	0,23	0,041
Sr	4,5	0,14	0,13	0,14	0,10	0,19	0,034
Mo	4,6	0,13	0,12	0,13	0,097	0,18	0,032
As	4,3	0,11	0,10	0,11	0,081	0,15	0,027
I	2,2	0,056	0,052	0,055	0,041	0,075	0,014
U	0,14	0,004	0,003	0,004	0,003	0,005	0,001
СГХВ, %	561	55	50	54	41	71	14
Ошибка СГХВ, ± отн. %	3,7	26	31	26	42	22	73
СГХВ Пр. № 83, %	261	29	26	28	22	37	8
Ошибка СГХВ Пр. № 83, ± отн. %	5,1	40	48	40	66	34	114

ГХВ сточных вод	
> 50 %	1–2 %
30–50 %	0,5–1 %
20–30 %	0,3–0,5 %
10–20 %	0,2–0,3 %
5–10 %	0,1–0,2 %
3–5 %	0,01–0,1 %
2–3 %	< 0,01 %

Рис. 4. Тепловая карта геохимических вкладов (ГХВ, %) сточных вод г. Байкальска в состав прибрежных и поверхностных вод литорали Байкала в зоне влияния пруда-аэратора в сопоставлении с водными вкладами сточных вод (Part_ww)

СГХВ – суммарные геохимические вклады по всем компонентам, СГХВ Пр. № 83 – суммарные геохимические вклады по элементам, нормируемым Приказом № 83 Минприроды [Приказ..., 2020]. OM – общая минерализация

Fig. 4. Heat map of geochemical fractions (ГХВ, %) of Baikalsk town wastewaters in the composition of coastal and surface waters of Lake Baikal littoral in the zone of influence of Aerator Pond compared to water fractions of wastewaters (Part_ww)

СГХВ – summary geochemical contributions by all components, СГХВ Пр. № 83 – summary geochemical contributions by elements according to the Order No 83 of Ministry of Natural Resources [Order..., 2020]. OM – total mineralization

Аналогичные характеристики, рассчитанные по 12 нормативным химическим элементам [Приказ..., 2020], составляют 261, 26–29 и 8–37 % соответственно.

В прибрежной воде Байкала наиболее значимы геохимические вклады сточных вод по Mn, Cl, Ga и Ge (69–51 %), рангом ниже следуют В (45 %) и Р (39 %), затем Rb (24 %), Na (22 %) и К (24 %), после Cs, Fe, Li, Ni, Cr, V, Co и Sb (18–10 %). Вклады по остальным элементам составляют менее 10 %. В поверхностной воде озера в зоне влияния подводных труб сброса сточных вод в секторах ~ 145 и ~ 190 м от уреза их геохимические вклады наиболее значимы по Mn (5,3–23 %) и Ga (3–14%), в меньшей степени по Ge (1,2–6,1 %), Cl (1,1–5,6 %), В (0,57–3,1 %), Р (0,42–2,3 %), Rb (0,34–1,8 %), Cs

(0,27–1,5 %), Cr (0,23–1,3 %), Si, К (0,23–1,2 %), Fe (0,2–1,1 %) и Na (0,19–1 %). Вклады по остальным элементам составляют менее 1 %.

В сточных водах КОС г. Байкальска обнаружено превышение нормативов по Fe (158 ПДК), Р (67 ПДК), Cl (37 ПДК), Al (13 ПДК), Cr (7,4 ПДК), К (6 ПДК), Na (5,6 ПДК), Ni (4,8 ПДК), S (3,3 ПДК), Pb (1,6 ПДК), Mn (1,6 ПДК) и Mo (1,3 ПДК), установленных для сточных вод, сбрасываемых непосредственно в оз. Байкал

Предложенный метод может быть рекомендован для оценки степени геохимического влияния локальных источников загрязнения на водные объекты и расширен на любые другие загрязняющие вещества при их совместном определении.

Список источников

- Верболов В.И. Течения и водообмен в Байкале // Водные ресурсы. 1996. Т. 23, № 4. С. 413–423.
- Грачёв М.А. Что грозит Байкалу? // В мире науки. 2015. № 1. С. 4–15.
- Итоги Всероссийской переписи населения 2020 года. Федеральная служба государственной статистики РФ. URL: https://rosstat.gov.ru/vpn_popul (дата обращения: 12.05.2023).
- Мышляева Л.В., Краснощёков В.В. Аналитическая химия кремния (серия «Аналитическая химия элементов»). М.: Наука, 1972. 212 с.
- Приказ Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации № 83 от 21.02.2020 г. Об утверждении нормативов предельно допустимых воздействий на уникальную экологическую систему озера Байкал и перечня вредных веществ, в том числе веществ, относящихся к категориям особо опасных, высокоопасных, опасных и умеренно опасных для уникальной экологической системы озера Байкал. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202004230027> (дата обращения: 08.07.2020).
- Сутурин А.Н. Экосистема Байкала может быть уничтожена техногенными отходами // Экология и жизнь. 2012. № 2. С. 82–85.
- Сутурин А.Н., Чебыкин Е.П., Мальник В.В., Ханаев И.В., Минаев А.В., Минаев В.В. Роль антропогенных факторов в развитии экологического стресса в литорали оз. Байкал (акватория пос. Листвянка) // География и природные ресурсы. 2016. № 6. С. 43–54.
- Сутурин А.Н., Гончаров А.И., Дамбинов Ю.А., Куликова Н.Н., Мальник В.В., Дамбинова Е.Л., Чебыкин Е.П. Ремедиация Солзанского полигона промтоходов Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) // Экология и промышленность России. 2021. Т. 25, № 2. С. 41–47.
- Ханаев И.В., Дзюба Е.В., Кравцова Л.С., Грачёв М.А. Влияние массового развития зеленых нитчатых водорослей на воспроизводство желтокрылки *Cottocomephorus grewinkii* (Dybowski, 1874) (Cottidae) в условиях экологического кризиса озера Байкал // Доклады РАН. 2016. Т. 467, № 1. С. 119–121.
- Чебыкин Е.П., Сорокикова Л.М., Томберг И.В., Воднева Е.Н., Рассказов С.В., Ходжер Т.В., Грачёв М.А. Современное состояние вод р. Селенги на территории России по главным компонентам и следовым элементам // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20, № 5. С. 613–631.
- Чебыкин Е.П., Дамбинов Ю.А., Сутурин А.Н. Многоэлементный анализ надшламовых вод карт-накопителей Байкальского целлюлозно-бумажного комбината для выбора стратегии ремедиации территории // Вода и экология: проблемы и решения. 2020. Т. 84, № 4. С. 67–80.
- Чебыкин Е.П., Куликова Н.Н., Лихошвай Е.В., Сутурин А.Н. Геохимический метод оценки влияния загрязнённых стоков на водные объекты на примере г. Слюдянка, р. Похабиха и Южного Байкала // Геосферные исследования. 2024. № 4. С. 107–136.
- Aries S., Valladon M., Polve M., Dupre B. A Routine Method for Oxide and Hydroxide Interference Corrections in ICP-MS Chemical Analysis of Environmental and Geological Samples // Geostandards Newsletter. 2000. V. 24, No. 1. P. 19–31.
- Geyh M.A., Schleicher H. Absolute Age Determination: Physical and Chemical Dating Methods and Their Application. Heidelberg: Springer Berlin, 1990. 503 pp.
- Suturin A.N., Paradina L.F., Epov V.N., Semenov A.R., Lozhkin V.I., Petrov L.L. Preparation and assessment of a candidate reference sample of Lake Baikal deep water // Spectrochimica Acta Part B. 2003. V. 58. P. 277–288.

References

- Verbolov V.I. *Techeniya i vodoobmen v Baykale* [Currents and Water Exchange in Lake Baikal] // *Vodnye resursy* [Water Resources]. 1996. 23(4). pp. 381–391.
- Grachev M.A. *Chto grozit Baykalu?* [What threatens Baikal?] // *V mire nauki* [In the World of Science]. 2015. 1. pp. 4–15. In Russian
- Itogi Vserossiyskoy perepisi naseleniya 2020 goda* [Results of the All - Russian Population Census 2020] [Electronic resource]: Federal State Statistics Service of the Russian Federation. URL: https://rosstat.gov.ru/vpn_popul (Date of accessed: 12.05.2023). In Russian

Myshlyayeva L.V., Krasnoshchekov V.V. *Analiticheskaya khimiya kremniya (seriya "Analiticheskaya khimiya elementov")* [Analytical chemistry of silicon (series "Analytical chemistry of elements")]. Moscow: Publishing house "Nauka". 1972. 212 p. In Russian
Prikaz Ministerstva prirodnnykh resursov i ekologii Rossiyskoy Federatsii № 83 ot 21.02.2020 g. Ob utverzhdenii normativov predel'no dopustimyykh vozdeystviy na unikal'nyuyu ekologicheskuyu sistemu ozera Baykal i perechnyya vrednykh veshchestv, v tom chisle veshchestv, otnosyashchikhsya k kategoriyam osobo opasnykh, vysokoopasnykh, opasnykh i umerenno opasnykh dlya unikal'noy ekologicheskoy sistemy ozera Baykal. [Order of the Ministry of Natural Resources and Ecology of the Russian Federation No. 83 dated 02.21.2020 On Approval of the Standards of maximum permissible impacts on the Unique Ecological system of Lake Baikal and the List of harmful Substances, including substances belonging to the categories of especially dangerous, highly dangerous, dangerous and moderately dangerous for the unique ecological system of Lake Baikal]. [Electronic resource]: URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202004230027>. (Date of accessed: 08.07.2020). In Russian

Suturin A.N. *Ekosistema Baykala mozhnet byt' unichtozhena tekhnogennymi otkhodami* [The Baikal ecosystem can be destroyed by man-made waste] // *Ekologiya i zhizn'* [Ecology and Life]. 2. 2012. pp. 82–85. In Russian

Suturin A.N., Chebykin E.P., Mal'nik V.V., Khanaev I.V., Minaev A.V., Minaev V.V. *Rol' antropogennykh faktorov v razvitiy ekologicheskogo stressa v litorali oz. Baykal (akvatoriya pos. Listvyanka)* [The role of anthropogenic factors in the development of ecological stress in Lake Baikal littoral (the Listvyanka settlement lakescape)]. *Geografiya i prirodnye resursy - Geography and Natural Resources*. 2016. 6. pp. 43–54. In Russian. doi: 10.21782/GIPR0206-1619-2016-6(43-54)

Suturin A.N., Goncharov A.I., Dambinov Yu.A., Kulikova N.N., Mal'nik V.V., Dambinova E.L., Chebykin E.P. *Remeditsiya Solzanskogo poligona promotkhodov Baykal'skogo tsellyulozno-bumazhnogo kombinata (BTsBK)* [Remediation of the Solzan Industrial Waste Landfill at the Baikal Pulp and Paper Mill (BPPM)]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii – Ecology and Industry of Russia*. 2021. 25(2). pp. 41–47. In Russian. doi: 10.18412/1816-0395-2021-2-41-47

Khanaev I.V., Dzyuba E.V., Kravtsova L.S., Grachev M.A. *Vliyaniye massovogo razvitiya zelenykh nitchatykh vodorosley na vosproizvodstvo zheltokrylki Cottocomephorus grewingkii (Dybowski, 1874) (Cottidae) v usloviyakh ekologicheskogo krizisa ozera Baykal* [The effect of bloom of filamentous green algae on the reproduction of yellowfin sculpin *Cottocomephorus grewingkii* (Dybowski, 1874) (Cottidae) during ecological crisis in Lake Baikal] // *Doklady RAN [Doklady Biological Sciences]*. 2016. 467 (1). pp. 63–641. doi: 10.7868/S0869565216070306

Chebykin E.P., Sorokovikova L.M., Tomberg I.V., Vodneva E.N., Rasskazov S.V., Khodzher T.V., Grachev M.A. *Sovremennoe sostoyaniye vod r. Selengi na territorii Rossii po glavnym komponentam i sledovym elementam* [Modern state of water in the Selenga river at the territory of Russia over major components and trace elements] // *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development]. 2012. 20 (5). pp. 613–631. In Russian

Chebykin E.P., Dambinov Yu.A., Suturin A.N. *Mnogoelementnyy analiz nadshlamovykh vod kart-nakopiteley Baykal'skogo tsellyulozno-bumazhnogo kombinata dlya vybora strategii remeditsii territorii* [Multielemental analysis of above slime waters in the accumulation cells of Baikalsk Pulp and Paper Plant for the choice of territory remediation strategy] // *Voda i ekologiya: problemy i resheniya* [Water and ecology]. 2020. 84 (4). pp. 67–80. In Russian. doi: 10.23968/2305-3488.2020.25.4.67-80

Chebykin E.P., Kulikova N.N., Likhoshway Ye.V., Suturin A.N. *Geokhimicheskiy metod otsenki vliyaniya zagryaznennykh stokov na vodnye ob"ekty na primere g. Slyudyanka, r. Pokhabikha i Yuzhnogo Baykala* [Geochemical method of assessment of the impact of polluted drains onto water bodies illustrated by Slyudyanka City, the Pokhabikha River and South Baikal] // *Geosfernye issledovaniya* [Geosphere Research]. 2024. 4. pp. 107–136. In Russian. doi: 10.17223/25421379/33/7

Aries S., Valladon M., Polve M., Dupre B. A Routine Method for Oxide and Hydroxide Interference Corrections in ICP-MS Chemical Analysis of Environmental and Geological Samples. *Geostandards Newsletter*. 2000. 24(1). pp. 19–31. doi: 10.1111/j.1751-908X.2000.tb00583.x

Geyh M.A., Schleicher H. *Absolute Age Determination: Physical and Chemical Dating Methods and Their Application*. Heidelberg: Springer Berlin. 1990. 503 pp.

Suturin A.N., Paradina L.F., Epov V.N., Semenov A.R., Lozhkin V.I., Petrov L.L. Preparation and assessment of a candidate reference sample of Lake Baikal deep water. *Spectrochimica Acta Part B*. 2003. 58. pp. 277–288. doi: 10.1016/S0584-8547(02)00157-X

Информация об авторах:

Чебыкин Е.П., кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория биогеохимии, Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, Россия.

E-mail: epcheb@yandex.ru

Куликова Н.Н., кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, лаборатория биогеохимии, Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, Россия.

E-mail: kulikova@lin.irk.ru

Лихошвай Е.В., доктор биологических наук, профессор, заведующая Отделом ультраструктуры клетки, Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, Россия.

E-mail: likhoshway@mail.ru

Сутурин А.Н., кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией биогеохимии, Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, Россия.

E-mail: san@lin.irk.ru

Вклад авторов:

Чебыкин Е.П. – отбор и многоэлементный ИСП-МС анализ проб воды; сбор и анализ научных публикаций; разработка геохимического метода для решения поставленных задач; подготовка графического материала и написание манускрипта, итоговые выводы.

Куликова Н. Н. – полевые работы; развитие концепции биогеохимических исследований; написание отдельных частей манускрипта.

Лихошвай Е.В. – научное руководство; постановка задач; организация экспедиции; редактирование манускрипта; итоговые выводы

Сутурин А.Н. – научное руководство; концепция исследований; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Chebykin E.P., Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of biogeochemistry, Limnological Institute, SB RAS, Irkutsk, Russia.

E-mail: epcheb@yandex.ru

Kulikova N.N., Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher, Laboratory of biogeochemistry, Limnological Institute, SB RAS, Irkutsk, Russia.

E-mail: kulikova@lin.irk.ru

Likhoshway Ye.V., Dr. Sci. (Biology), Professor, Head of Department of Cell Ultrastructure, Limnological Institute, SB RAS, Irkutsk, Russia.

E-mail: likhoshway@mail.ru

Suturin A.N., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Head of Laboratory of biogeochemistry, Limnological Institute, SB RAS, Irkutsk, Russia.

E-mail: san@lin.irk.ru

Contribution of the authors:

Chebykin E.P. – sampling and multi-element ICP-MS analysis of water samples; search and analysis of scientific publications; development of a geochemical method for solving the tasks set; preparation of graphic material and writing of the manuscript, final conclusions.

Kulikova N.N. – field work; development of the concept of biogeochemical research; writing individual parts of the manuscript.

Likhoshway Ye.V. – scientific management; problem statement; organization of the expedition; editing the manuscript; final conclusions.

Suturin A.N. – scientific management; research concept; conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 05.02.2024; одобрена после рецензирования 26.07.2024; принята к публикации 02.06.2025

The article was submitted 05.02.2024; approved after reviewing 26.07.2024; accepted for publication 02.06.2025