

## Техногенное воздействие сточных вод на гидрохимический состав р. Ангары

©2022. В. И. Полетаева, к. г.-м. н., с. н. с., М. В. Пастухов, к. б. н., с. н. с.,  
Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН,  
664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1а,  
e-mail: alieva@igc.irk.ru

Многолетнее техногенное воздействие на р. Ангару, которая является основным источником питьевого и хозяйственного водоснабжения для проживающих на побережье людей, связано с поступлением в её экосистему сточных вод Усольской промышленной зоны. Особенности техногенных потоков рассеяния рассмотрены на основе изучения концентраций 21 микроэлемента в сточных водах и водах р. Ангары на разном удалении от техногенных источников. Результаты исследований показали, что сточные воды содержат высокие концентрации микроэлементов, большинство из которых благодаря интенсивному разбавлению значительно уменьшаются в р. Ангаре. Исключение составляют Li, As, V, Mo, B, Br, Ge, Hg, концентрации которых остаются выше условно фоновых значений в 5 км ниже от источников загрязнения и могут представлять потенциальный риск для водной флоры и фауны реки.

**Ключевые слова:** р. Ангара, сточные воды, загрязнение, миграция техногенных микроэлементов.

## Technogenic impact of wastewater on the hydrochemical composition of the Angara River

© 2022. V. I. Poletaeva ORCID: 0000-0002-3139-5864, M. V. Pastukhov ORCID: 0000-0003-1078-7145,  
Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS,  
1A, Favorskogo St., Irkutsk, Russia, 664033,  
e-mail: alieva@igc.irk.ru

The Angara River is a source of drinking water supply for the population of Irkutsk Oblast (Russia). The ecosystem of the river has been under anthropogenic impact from the large Usolie-Sibirsky industrial zone for several decades. The aim of the present study was to analyze the concentrations of trace elements in the wastewater entering the Angara River and to determine their impact on the river's hydrochemical composition. For this purpose, concentrations of 21 trace elements were measured in the wastewater and waters of Angara River at different distances from the technogenic sources. The results obtained show that wastewater contains high concentrations of a large range of trace elements. The intensity of anthropogenic impact was determined using a contamination factor (CF), which allowed to identify four groups of trace elements depending on their concentration exceeding the background level. The largest factors are determined for Sb (CF up to 123), B (CF up to 345), Ti (CF up to 651), Br (CF up to 913), Ge (CF up to 1093), Hg (CF up to 1991). The inflow of elements of anthropogenic origin is reflected in a negative change in the hydro-chemical composition of the Angara River at sites where waste- and river water are mixed. However, due to intensive dilution of wastewater by the Angara River, concentration of most trace elements in the river water at a distance of 5 km downstream of contamination sources are reduced to background levels. At the same time, elements (Li, As, V, Mo, B, Br, Ge, Hg) have been identified, whose concentrations in the water of the Angara River in this section remain above the background values. Increased concentrations of the observed trace elements can lead to negative consequences for hydrobionts, which are vulnerable even to minor changes in the chemical composition of the Angara River.

**Keywords:** Angara River, wastewater, pollution, migration of technogenic microelements.

В настоящее время значительное воздействие на водные экосистемы оказывают потенциально токсичные микроэлементы, поступающие в водные объекты со сточными водами городских и промышленных агломераций. Увеличение концентраций микроэлементов в водных объектах, в первую очередь, ухудшает

качество природных вод [1–3]. Изменение гидрохимического состава водной экосистемы и накопление микроэлементов в пищевых цепях в процессе биомагнификации оказывают негативное влияние на гидробионтов [4, 5].

Река Ангара – единственный поверхностный сток оз. Байкал, является основным

источником питьевого водоснабжения проживающего на её побережье населения Иркутской области. Вода истока реки, так же как и оз. Байкал, относится к наиболее чистым водам мира [6]. В то же время поступающие в р. Ангару промышленные стоки и продукты хозяйственной деятельности прибрежных городов изменяют её гидрохимический состав. Наиболее значимый вклад в техногенную эмиссию химических элементов в экосистему р. Ангары вносят сточные воды Усольской промышленной зоны (УПЗ), включающей предприятия химической, фармацевтической и соледобывающей промышленности, машиностроительный завод и ТЭЦ. Ранее определено, что производственные сточные воды УПЗ содержат значительные количества ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  [7]. Особая опасность для экосистемы реки связана с поступлением техногенной ртуты от закрытого в настоящее время предприятия «Усольхимпром», производившего хлор и каустическую соду методом ртутного электролиза [8, 9]. Несмотря на значительную степень загрязнения окружающей среды в районе УПЗ, микроэлементный состав её сточных вод (за исключением Hg) не изучен, хотя любые производственные процессы предопределяют поступление в окружающую среду различных техногенных веществ. В связи с этим, целью работы стало изучение содержания ряда микроэлементов в сточных водах УПЗ и определение их влияния на гидрохимический состав воды р. Ангары.

Особую актуальность исследованиям придаёт возможность использования полученных результатов для экологического мониторинга при проведении запланированных Правительством Российской Федерации работ по обезвреживанию и ликвидации высокозагрязнённых производственных объектов предприятия «Усольхимпром», в результате которых повышается риск поступления элементов техногенного происхождения в экосистему р. Ангары.

### Материалы и методы исследования

Исследуемый участок р. Ангары (рис.) входит в Байкальскую природную территорию, которая выделена в целях сохранения и предотвращения негативных воздействий хозяйственной деятельности на уникальную экологическую систему оз. Байкал. В период исследований в р. Ангару поступали сточные воды из канавы гидрозолоудаления (ГЗУ), выводящей воды ТЭЦ и других предприятий

г. Усолье-Сибирское, и дренажной канавы (ДК) – организованного промышленно-ливневого выпуска производственных объектов г. Усолье-Сибирское. Сточные воды ГЗУ и ДК являются также приёмниками поверхностного стока с территории предприятия «Усольхимпром». Сточные воды третьего источника загрязнения являются непосредственным выпуском предприятия (ВП) «Усольхимпром».

Для определения химического состава и протяжённости потоков рассеяния техногенных химических элементов отобраны пробы сточных вод УПЗ и вод р. Ангары в 50 м, 1,5 км и 5 км ниже по течению от источников загрязнения (рис.). Для оценки воздействия сточных вод отобраны пробы воды из р. Ангары в условно фоновой точке в районе пос. Железнодорожный, который расположен в 8 км выше по течению от источников загрязнения (рис.).

Химический анализ проб воды осуществлён в центре коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН (г. Иркутск, Россия). Определение в воде Li, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Br, Mo, Cd, Sb, Pb выполнено методом ICP-MS на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT-2. Определение концентраций Hg в воде проводили на атомно-абсорбционном анализаторе РА-915<sup>+</sup> с приставкой РП-91 методом «холодного пара». Точность анализа регулярно проверяли с использованием сертифицированных стандартов (ICP Multi Element Standard Solution-Sol X CertiPUR for Surface Water Testing (Германия), Combined Quality Control Standart IQC-026 (США), ГСО 8004-93 (Россия)). Измерения содержания элементов проводили с погрешностью не более 10%, за исключением Al, Mn и Ge (11%, 16% и 23% соответственно). Статистическую обработку данных проводили с помощью программного пакета Microsoft Excel 2007.

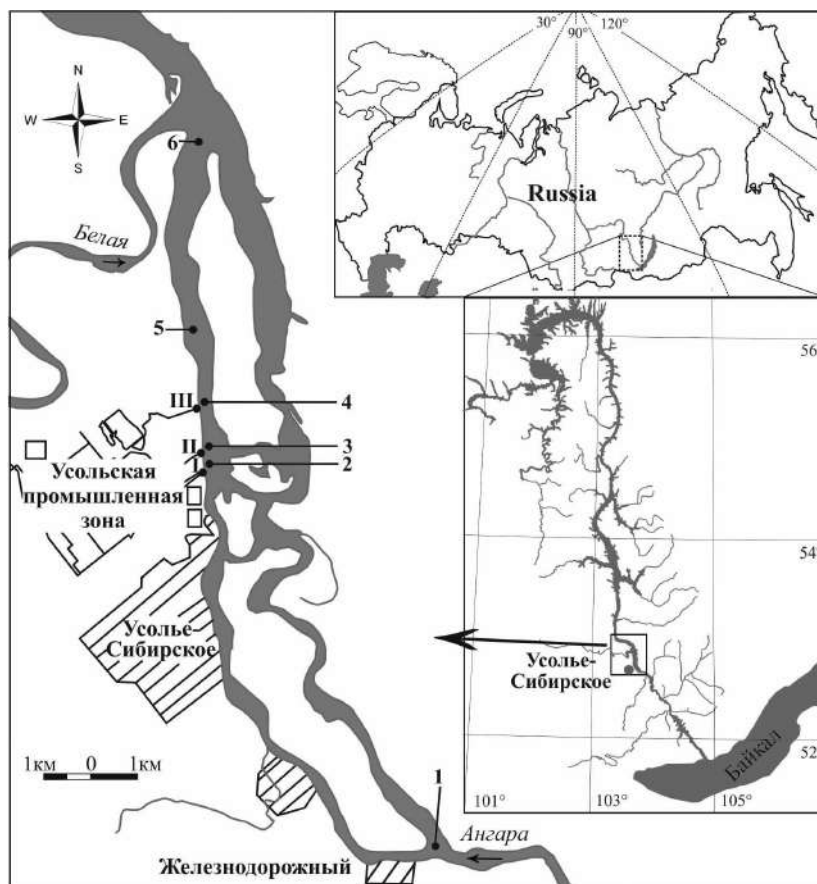
Интенсивность загрязнения воды оценивали по коэффициенту загрязнения (CF):

$$CF = C_i / C_f,$$

где  $C_i$  – тестируемая концентрация химического элемента,  $C_f$  – концентрация химического элемента в воде фонового участка.

### Результаты и обсуждение

Концентрации микроэлементов в воде условно фонового участка значительно ниже предельно допустимых концентраций (ПДК),



**Рис.** Карта-схема станций отбора проб воды в районе влияния Усольской промышленной зоны: I – ГЗУ; II – ВП; III – ДК; 1 – р. Ангара (фоновая станция); 2 – 50 м ниже ГЗУ; 3 – 50 м ниже ВП; 4 – 50 м ниже дренажной канавы; 5 – р. Ангара (1,5 км ниже выпусков); 6 – р. Ангара (5 км ниже выпусков)  
**Fig.** Map-scheme of water sampling stations in the area of influence of the Usolie industrial zone: I – hydro-ash removal (HAR); II – drainage effluent (DE); III – drainage ditch (DD); 1 – Angara River (background station); 2 – 50 m down HAR; 3 – 50 m down DE; 4 – 50 m down the DD; 5 – Angara River (1.5 km down discharge); 6 – Angara River (5 km down discharge sites)

регламентированных для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ГН 2.1.5.1315-03) и близки к концентрациям в воде истока р. Ангары (табл. 1).

По величине *CF* микроэлементы в сточных водах разделены на четыре группы (табл. 2). Близкие концентрации большинства микроэлементов в сточных водах ВП и ДК (табл. 1) и единый спектр поступающих в повышенных концентрациях в р. Ангару микроэлементов (табл. 2) свидетельствуют о том, что основным источником их поступления является предприятие «Усольехимпром». Характерной особенностью сточных вод ДК является дренирование ими ртутьсодержащих отходов шламохранилища предприятия, приводящее к увеличению в воде тонкодисперсной фракции шлама и насыщению вод Hg, As и Mn. Наибольший вклад в техногенное поступление потенциально токсичных элементов вносят

сточные воды ГЗУ (табл. 1). По данным [10], основным топливом ТЭЦ г. Усолье-Сибирское является бурый уголь Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна, зола которого обогащена большим количеством элементов-примесей, в том числе Cr, Co, Zn, As, Sb.

По данным ежемесячного мониторинга воды в период работы предприятия «Усольехимпром» в 2006–2008 гг. концентрация ртути в ГЗУ достигала 9,0 мкг/л, ДК – 2,5 мкг/л, ВП – 8,1 мкг/л [11]. Во время наших исследований концентрация токсиканта в сточных водах уменьшилась, составляя от 4,8 ПДК в воде ГЗУ до 4 ПДК в воде ДК (табл. 1). Такие результаты показывают, что закрытие предприятия не решило проблему эмиссии поллютантов в окружающую среду. Неконтролируемое поступление элементов техногенного происхождения после закрытия предприятия продолжается с поверхностным стоком (атмо-

Таблица 1 / Table 1

Микроэлементный состав сточных вод и вод р. Ангары (мкг/л) в районе Усольской промышленной зоны  
Trace element composition of wastewater and Angara River water (µg/L) around Usolie-Sibirskoye industrial zone

Станции отбора Sampling site	Li	B	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Br	Mo	Cd	Sb	Pb	Hg
1*	4,3	4	14	0,15	0,29	0,19	4,2	17	0,033	0,52	0,93	1,19	0,008	0,005	0,18	5	0,72	0,012	0,026	0,025	0,0012
ГЗУ / HAR	51,0	1435	587	98,89	4,77	5,47	198,5	204	2,090	33,02	3,84	16,36	0,403	4,867	1,47	4486	6,96	0,497	3,194	1,209	2,395
2	8,3	167	107	4,39	0,97	0,74	23,7	33	0,236	3,94	1,03	5,44	0,060	0,659	0,38	523	2,01	0,066	0,278	0,188	0,239
ВП / DE	25,6	128	266	27,10	1,02	11,07	1,2	60	0,142	0,53	0,44	10,74	0,178	0,395	0,61	2059	1,46	0,031	1,202	0,308	0,399
3	3,1	25	13	0,07	0,45	0,28	3,5	8	0,039	0,67	0,46	0,48	0,018	0,071	0,29	97	1,26	0,013	0,041	0,015	0,016
ДК / DT	16,3	102	168	24,49	1,31	6,17	23,3	28	0,289	0,76	0,29	1,24	0,173	0,294	2,14	1562	1,60	0,029	1,202	0,171	1,990
4	3,7	23	12	0,01	0,47	0,55	4,4	3	0,031	0,43	0,39	0,15	0,028	0,090	0,25	171	1,29	0,010	0,044	0,008	0,204
5	2,6	20	13	0,13	0,44	0,21	3,8	9	0,028	0,42	0,43	0,34	0,012	0,031	0,38	58	1,25	0,009	0,038	0,017	0,008
6	2,2	11	11	0,15	0,40	0,13	4,9	10	0,025	0,42	0,44	0,20	0,007	0,017	0,33	19	1,07	0,008	0,032	0,020	0,003
Источник р. Ангары** Angara River source	4,8	6	4	0,30	0,39	0,12	2,9	19	0,011	0,25	0,62	2,11	0,003	0,028	0,46	-	1,37	0,030	0,042	0,050	0,0010
ПДК*** MPC	30	500	200	100	100	50	100	300	100	20	-	1000	-	-	10	200	-	1	5	10	0,5

Примечание: прочерк обозначает отсутствие данных; \* – номера станций соответствуют станциям отбора проб на рисунке; \*\* – [6]; ПДК – предельно-допустимая концентрация.

Note: a strikethrough means absence of the data; \* – numbers of stations designate sampling stations in Figure; \*\* – [6]; MPC – maximum permissible concentrations.

Таблица 2 / Table 2

Спектры микроэлементов в сточных водах УПЗ, объединённые по коэффициенту загрязнения (CF)  
Trace element spectra in wastewater of Usolie-Sibirskoye industrial zone united according to pollution index (CF)

Группа Group	ГЗУ HAR	ВП DE	ДК DT
I (CF от 0 до 20)	Fe, Cu, Zn, As, Mo	Li, Al, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Pb	Li, Al, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Pb
II (CF от 21 до 99)	Li, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Ga, Cd, Pb	B, Cr, Ga, Ge, Sb	B, Cr, Ga, Ge, Sb
III (CF от 99 до 200)	Sb	Ti	Ti
IV (CF от 201 до 2000)	Ti, Br, B, Hg, Ge	Br, Hg	Br, Hg

сферные осадки, талые воды, поверхностный смыв) с высокозагрязнённой промплощадки «Усольехимпром».

В 50 м ниже выпусков, в первую очередь, за счёт разбавления и интенсивного перемешивания сточных вод большими объёмами воды р. Ангары значительно уменьшаются концентрации всех элементов техногенного происхождения (табл. 1). На участках смешения вод р. Ангары со сточными водами ГЗУ, ВП и ДК величина  $CF$  для Li, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Mo, Cd, Pb не превышает 8. При смешении речных и сточных вод величина  $CF$  более высокая для Sb (до 10,7), Ti (до 28,9), В (до 40,1), Br (до 106,5), Ge (до 148,0), Hg (до 199,2).

На участках, расположенных в 1,5 и 5 км ниже поступления сточных вод, концентрации Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, Pb в воде р. Ангары снижаются до фоновых концентраций (табл. 1). В 5 км ниже выпусков большое влияние на концентрацию элементов оказывает дополнительное разбавление загрязнённых вод водами второго рукава р. Ангары (рис.). Наибольшая миграционная способность характерна для Li, As, V и Mo (табл. 1). В работе [12] определено, что на водную миграцию V и Mo большое влияние оказывает рН среды, их относительная подвижность очень высокая в околонейтральной водной среде р. Ангары. As, V и Mo – элементы с сильновыраженными анионогенными свойствами [13]. В работе [14] эти элементы в воде притока оз. Байкал р. Селенге были выделены в общую мобильную группу элементов [14]. Миграция этих элементов в кислородсодержащих околонейтральных водах, вероятнее всего, осуществляется в виде продуктов диссоциации кислот рассматриваемых элементов в высшей степени их окисления (например,  $H_3AsO_4$ ,  $HVO_3$ ,  $H_2MoO_4$ ) [13].

В 5 км ниже выпусков сточных вод УПЗ концентрация Sb и Ti близки к фоновым (табл. 1). Концентрации В, Ge, Br и Hg последовательно снижаются вниз по течению реки, но даже через 5 км остаются выше фоновых концентраций. Результаты исследований основного ионного состава [7] показывают, что концентрации  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в воде р. Ангары в 1,5 км ниже по течению от выпусков близки к фоновым значениям, концентрации  $Cl^-$  и  $Na^+$  в 1,5 и 5 км ниже выпусков превышают фоновые значения в десятки раз. Миграционные характеристики В, Ge и Br могут быть объяснены двумя факторами: высоким содержанием элементов в хлоридно-натриевых рассолах, используемых в производстве,

и высокой степенью подвижности элементов в водах р. Ангары.

Из элементов, концентрации которых даже после разбавления остаются повышенными, наиболее опасными загрязнителями водной среды являются Hg и As. Повышенные концентрации Hg определяются способностью токсиканта переноситься на большие расстояния [15]. Изучение негативного воздействия предприятия «Усольехимпром» показало накопление Hg во всех абиотических и биотических компонентах р. Ангары [9, 11]. Миграционные потоки As, также как Ge, В и Br в экосистеме р. Ангары не изучены. Несмотря на то, что токсичность Ge, В и Br ниже, чем Hg и As, повышение концентраций этих элементов может привести к негативным последствиям для гидробионтов. В большей степени это относится к эндемичным видам оз. Байкал, обитающим в верхней части р. Ангары и являющимся наиболее чувствительными даже к незначительному изменению химического состава вод.

### Заключение

В результате проведённых гидрохимических исследований установлено, что со сточными водами УПЗ в р. Ангару поступают значительные количества разных микроэлементов, особенно Sb, Ti, В, Br, Ge, Hg. Высокие концентрации Hg в сточных водах в период остановки предприятия «Усольехимпром» указывают на значительное загрязнение грунтов промплощадки. Поступление в р. Ангару не только ртути, но и других накопленных за время работы предприятия микроэлементов, может привести к необратимым негативным последствиям для экосистемы реки. В связи с этим, планируемые работы по ликвидации экологического ущерба от деятельности предприятия должны проводиться с повышенными мерами предосторожности.

Функционирование крупного промышленного комплекса на побережье пресноводной р. Ангары приводит к изменению её гидрохимического состава. Несмотря на то, что результаты исследований показывают значительное уменьшение концентраций элементов техногенного происхождения в воде в 1,5 и 5 км ниже сброса сточных вод, многолетнее поступление этих элементов предопределяет их накопление в экосистеме реки. В связи с тем необходимы более детальные исследования миграционных особенностей токсичных элементов, направленные на изучение их сорбции и переноса на

взвешенных частицах, закрепления в донных отложениях и биоаккумуляции гидробионтами.

*Исследование проведено в рамках государственного задания по проекту № 0284-2021-0003.*

## References

1. Chappells H., Parker L., Fernandez C., Conrad C., Drage J., O'Toole G., Campbell N., Dummer T.J.B. Arsenic in private drinking water wells: an assessment of jurisdictional regulations and guidelines for risk remediation in North America // *Journal of Water and Health*. 2014. V. 12. No. 3. P. 372–392. doi: 10.2166/wh.2014.054
2. Vorobyevskaya E.L., Sedova N.B., Slipenchuk M.V., Cymbal M.N. Environmental situation in the central part of the Kola Peninsula // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 1. P. 64–70 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-064-070
3. Gul N., Shah M.T., Khan S., Khattak N.U., Muhammad S. Arsenic and heavy metals contamination, risk assessment and their source in drinking water of the Mardan District, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan // *Journal of Water and Health*. 2015. V. 13. No. 4. P. 1073–1084. doi: 10.2166/wh.2015.011
4. Onger D.M.K., Lalah J.O., Wandiga S.O., Schramm K.-W., Michalke B. Seasonal variability in cadmium, lead, copper, zinc and iron concentrations in the three major fish species, *Oreochromis niloticus*, *Lates niloticus* and *Rastrineobola argentea* in Winam Gulf, Lake Victoria: Impact of wash-off into the lake // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2012. V. 88. P. 166–171. doi: 10.1007/s00128-011-0472-z
5. Ciesielski T.M., Pastukhov M.V., Leeves S.A., Farkas J., Lierhagen S., Poletaeva V.I., Jenssen B.M. Differential bioaccumulation of potentially toxic elements in benthic and pelagic food chains in Lake Baikal // *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. V. 23. P. 15593–15604. doi: 10.1007/s11356-016-6634-0
6. Alieva V.I., Grebenshikova V.I., Zagorulko N.A. Long-term monitoring and modern methods of study of microelement composition of Angara River waters // *Inzhenernaya ekologiya*. 2011. No. 3. P. 24–34 (in Russian).
7. Alieva V.I., Pastukhov M.V. Hydrochemical characteristics of the Angara River in the influence area of the Usolie industrial center // *Geografiya i prirodnye resursy*. 2012. No. 1. P. 68–73 (in Russian).
8. Perrot V., Epov V.N., Pastukhov M.V., Grebenshchikova V.I., Zouiten C., Sonke J.E., Husted S., Donard O.F.X., Amouroux D. Tracing sources and bioaccumulation of mercury in fish of Lake Baikal – Angara River using Hg isotopic composition // *Environmental Science & Technology*. 2010. V. 44. No. 21. P. 8030–8037. doi: 10.1021/es101898e
9. Pastukhov M.V., Poletaeva V.I., Tirsikh E.N. Long-term dynamics of mercury pollution of the Bratsk reservoir bottom sediments, Baikal region, Russia // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019. V. 321. Article No. 012041. doi: 10.1088/1755-1315/321/1/012041
10. Ilenok S., Arbusov S. Metalliferous coals of the Azeyskoe deposit of Irkutsk coal basin // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2018. V. 329. No. 8. P. 132–144.
11. Alieva V.I., Butakov E.V., Pastukhov M.V., Andru-laitis L.D. Characteristics of anthropogenic contamination and mercury transformation forms in Bratsk Reservoir // *Geokologiya. Inzhenernaya geologiya. Hidrogeologiya. Geokriologiya*. 2011. No. 5. P. 431–438 (in Russian).
12. Brooks R.R. Pollution through trace elements // *Environmental chemistry / Ed. J. Bockris*. New York: Plenum Press, 1978. P. 429–476.
13. Perelman A.I., Kasimov N.S. Landscape Geochemistry. Moskva: Astreya-2000, 1999. 768 p. (in Russian).
14. Lychagin M., Chalov S., Kasimov N., Shinkareva G., Jarsjö J., Thorslund J. Surface water pathways and fluxes of metals under changing environmental conditions and human interventions in the Selenga River system // *Environmental Earth Sciences*. 2017. V. 76. No. 1. P. 1–14. doi: 10.1007/s12665-016-6304-z
15. Jewett S.C., Zhang X., Naidu A.S., Kelley J.J., Dasher D., Duffy L.K. Comparison of mercury and methylmercury in northern pike and Arctic grayling from western Alaska rivers // *Chemosphere*. 2003. V. 50. No. 3. P. 383–392. doi: 10.1016/s0045-6535(02)00421-6