

КОЛМЫКОВА ЛЮДМИЛА ИГОРЕВНА

**ОСОБЕННОСТИ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ ЙОДА И СЕЛЕНА В
ГЕОХИМИЧЕСКИ КОНТРАСТНЫХ ЛАНДШАФТАХ БРЯНСКОЙ ОБЛАСТИ**

Специальность:

25.00.09 — геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва - 2017

Работа выполнена в лаборатории биогеохимии окружающей среды Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Научные руководители:

Коробова Елена Михайловна
Доктор геолого-минералогических наук,
кандидат географических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник
лаборатории биогеохимии окружающей среды,
ученый секретарь ГЕОХИ РАН.
Рыженко Борис Николаевич
Доктор химических наук,
кандидат геолого-минералогических наук,
главный научный сотрудник ГЕОХИ РАН.

Официальные оппоненты:

Галицкая Ирина Васильевна
Доктор геолого-минералогических наук,
заведующая лабораторией гидрогеоэкологии ФГБУН
Института Геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН.
Лапицкий Сергей Анатольевич
Кандидат геолого-минералогических наук,
доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории
охраны геологической среды и взаимосвязи
поверхностных и подземных вод
геологического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова.

Ведущая организация:

ФГБУН Институт водных проблем РАН.

Защита состоится « » 2018 года в « » часов на заседании диссертационного совета Д 002.109.02 при Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина, 19 (тел. (495) 939-70-17, факс (495) 938-20-54).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) и на сайте www.geokhi.ru в разделе Диссертации.

Автореферат разослан « » 2018 г.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью учреждения, просим направлять по адресу ГЕОХИ РАН ученому секретарю диссертационного совета Д 002.109.002 Наталье Александровне Мигдисовой. Пожалуйста, продублируйте отсканированный вариант отзыва с печатью и подписью по электронной почте dissovetal@geokhi.ru не позднее, чем за 14 дней до даты защиты диссертации. В отзыве необходимо указать: ФИО лица, предоставившего отзыв, рабочий почтовый адрес, рабочий (контактный) телефон, адрес электронной почты, наименование организации, работником которой является указанное лицо, структурное подразделение и должность в этой организации.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 002.109.002
Кандидат геол.-мин. наук

Н.А. Мигдисова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Йод входит в состав гормонов щитовидной железы (ЩЖ) и играет важную роль в функционировании всего организма. Дефицит этого микроэлемента рассматривается в качестве основного фактора возникновения различных патологических состояний ЩЖ, в частности эндемического зоба (Виноградов, 1927, 1946; Николаев, 1955; Ковальский, Блохина, 1974; Антонов, 1978). В то же время, значительное влияние на развитие данной патологии может оказывать недостаток селена (Дедов и др., 1992; Скальный, 2004; Денисова, 2011).

В структуре питания на долю поступления йода с питьевой водой приходится не более 5-10% (Сухинина, 1995; Fuge, 2005). При этом водные компоненты имеют более высокую физиологическую ценность, чем поступающие с продуктами питания (Кондратьев, 1970). Существуют прямые указания на наличие тесной связи между химическим составом природных вод, в частности содержанием йода, и распространенностью эндемических заболеваний (Шипачев, 1932; Карпова, 1957; Гуревич, 1968).

Для России проблема йод-дефицитных заболеваний (ЙДЗ) на сегодняшний день сохраняет актуальность, что обусловлено, прежде всего, принадлежностью большей части ее территории к природным биогеохимическим провинциям с низким содержанием йода и селена (Вернадский, 1965; Ковальский, Блохина, 1974; Дедов и др., 1992).

Согласно системе биогеохимического районирования, Брянская область входит в состав нечерноземного субрегиона, который характеризуется низким содержанием йода в окружающей среде (Прошин, 2005; Коробова и др., 2011, 2013). Вместе с тем, территория области отличается значительной геохимической контрастностью, что объясняется разными условиями миграции химических элементов в системе вода-порода-почва. Помимо этого, данный регион относится к наиболее пострадавшим в результате аварии на Чернобыльской АЭС (1986 г.), которая привела к поступлению в окружающую среду значительного количества техногенных радиоизотопов йода (Израэль, 2006; Василенко, 2004). Дефицит стабильного йода в организме обусловил повышенное накопление радиоактивного йода в тканях ЩЖ у значительного числа жителей области, что спровоцировало так называемый «йодный удар» и стало фактором дополнительного риска развития рака ЩЖ, особенно среди женского и детского населения области (Shakhtarin et al., 2003; Cardis et al., 2005). Зафиксированный рост числа заболеваний ЩЖ явился следствием сочетанного воздействия как природных (дефицит I и Se), так и антропогенных факторов (загрязнение радиоактивным йодом).

Изучение особенностей водной миграции I и Se в природных водах разных зон формирования, выявление геохимических условий, определяющих процессы обогащения вод этими элементами, необходимы для понимания особенностей поведения стабильных и

радиоактивных изотопов этих элементов в системе почва-вода-растение, а также для обоснованного планирования мероприятий по устранению природного йодного дефицита, особенно на территориях, подвергшихся радиоактивному загрязнению.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы являлось изучение особенностей водной миграции и выявление закономерностей пространственного распределения йода и селена в природных водах Брянской области для эколого-геохимической оценки обеспеченности питьевых вод данными элементами.

Достижение указанной цели требовало решения следующих задач:

- 1) определение гидрогеологических факторов миграции йода и селена в водной среде и изучение особенностей их распределения в природных водах разных зон формирования;
- 2) выявление закономерностей распределения I и Se в природных водах геохимически контрастных ландшафтов;
- 3) исследование сезонного варьирования концентраций йода и селена в поверхностных и подземных водах;
- 4) оценка форм нахождения йода и селена в природных водах разного происхождения с анализом сорбции йода на минеральной твердой фазе;
- 5) установление форм миграции йода с частицами разной размерности и особенностей их сезонной изменчивости (весна-лето-осень);
- 6) эколого-геохимическая оценка качества питьевых вод Брянской области разных зон формирования.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были выбраны источники централизованного и децентрализованного водоснабжения, используемые местным населением для питьевых и хозяйственных нужд, расположенные в 71 населенном пункте (НП) различных районов Брянской области, а также поверхностные водоемы и водотоки, сформированные в геохимически контрастных условиях. За период проведения исследования (2013-2016 гг.) были проанализированы 204 водных источника, среди которых колодцы (55), скважины общего пользования (56), частные колонки (41), водопровод (27), реки (10) и озера (15).

Сезонная динамика уровней содержания йода и селена, а также распределение I между фракциями природных вод, содержащими частицы и молекулы разной размерности, изучены на примере 14 тестовых источников, представленных колодцами (3), частными скважинами (6), поверхностными водами (5).

Данные по химическому составу 130 водных проб использованы для оценки форм нахождения йода и селена в природных водах.

Научная новизна. Впервые проведен комплексный анализ химического состава природных вод, характеризующих поверхностные водоемы и водотоки, а также грунтовые и

глубокие подземные воды Брянской области, используемые для питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения в городах и сельских НП, при этом установлено влияние генезиса водовмещающих пород и класса водной миграции химических элементов на уровень содержания йода и селена в природных водах области. Показано относительное обогащение I и Se природных вод, приуроченных к области распространения лессовидных суглинков с кальциевым и переходным классами водной миграции химических элементов.

Впервые методом термодинамического моделирования оценена роль природных сорбентов йода (гидроксида железа и оксида марганца (IV)) в его удалении из раствора, а для селена показана возможность фиксации в виде FeSe.

Методом мембранной фильтрации изучено распределение йода по разноразмерным фракциям взвеси в природных водах и установлено, что до 90% йода находится в растворе с частицами, диаметр которых не превышает 0.45 мкм, при этом около 51% микроэлемента в водных системах ассоциировано с частицами, размером более 0.1 мкм.

Для территории Брянской области выявлены особенности сезонной динамики концентраций йода и селена в природных водах разных гидрогеологических комплексов и типов ландшафтов.

Впервые проведена оценка обеспеченности йодом и селеном питьевых вод централизованных и децентрализованных источников водоснабжения по отдельным районам и НП Брянской области, а также произведен анализ соответствия качества питьевых вод гигиеническим нормативам по концентрациям ряда химических элементов и ионов. Доказана большая обеспеченность йодом питьевых вод районов, расположенных в пределах Московского артезианского бассейна (Жуковский р-н, Рогнединский р-н, Брасовский р-н). В ходе исследования установлено несколько большее содержание селена в питьевых водах Выгоничского, Клетнянского и Брянского районов области.

В части отобранных вод ряда районов выявлено превышение уровней предельно допустимых концентраций (ПДК) по Mn, Fe, Si и Sr относительно существующих нормативов (СанПиН 2.1.4.1074-01; СанПиН 2.1.4.1175-02). Обнаружена приуроченность повышенных концентраций указанных химических элементов к девонским, меловым и палеогеновым гидрогеологическим комплексам.

Личный вклад автора. На протяжении трех полевых сезонов (2013-2015 гг.) автором было отобрано 205 проб природных вод из разных типов источников. Одновременно с опробованием осуществлялось определение pH, Eh и электропроводности водных растворов. В камеральных условиях автором выполнено количественное определение концентраций йода в 247 водных пробах (в т.ч. за 2016 г.) с помощью ускоренного варианта кинетического

роданидно-нитритного метода. Кроме того, в 42 пробах автором определено содержание органического вещества с помощью метода окситермографии (ГЕОХИ РАН).

Методом термодинамического моделирования автором определены и проанализированы формы нахождения I и Se в поверхностных и подземных водах. Распределение истинно растворенных и взвешенно-коллоидных форм йода в водных системах изучено автором методом последовательной мембранной фильтрации.

Полученные данные статистически обработаны лично автором (в т.ч. выполнены: дискриминантный анализ с расчетом расстояний Махаланобиса, кластерный анализ методом k-средних, факторный анализ).

Практическая значимость. Результаты исследования закономерностей распределения йода и селена в природных водах могут быть использованы при планировании и последующем контроле мероприятий по устранению природного йодного дефицита на территории Брянской области. Информация об особенностях водной миграции йода, о формах его нахождения, сезонной динамике, условиях концентрирования и рассеяния может быть полезной при разработке и планировании профилактики микроэлементозов.

Апробация результатов и публикации. Результаты исследования, проводившегося в рамках данной диссертационной работы, были представлены на следующих российских и международных конференциях: III Международной научно-практической конференции «Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы» (Воронеж, 2013); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы экологии и природопользования» (Москва, 2013); Четвертой научной молодежной школе «Новое в познании процессов рудообразования» (Москва, 2014; диплом Оргкомитета за лучший стендовый доклад); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы экологии и природопользования» (Москва, 2014); XVII Биогеохимических чтениях памяти В.В. Ковальского (Москва, 2014); IX Международной биогеохимической школе «Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии» (Барнаул, 2015); Генеральных ассамблеях Европейского союза наук о Земле (EGU) (Вена, 2015, 2017; по грантам Оргкомитета); Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2016); XX Международных биогеохимических чтениях памяти В.В. Ковальского «Современные тенденции развития биогеохимии в условиях техногенеза биосферы» (Москва, 2016); 32^й Международной конференции по геохимии окружающей среды и здоровью (Брюссель, 2016; грант Оргкомитета); Всероссийской научной конференции «Проблемы экологического мониторинга» (Москва, 2017); XX Международной биогеохимической школе «Современные проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы» (Москва, 2017).

Всего по теме диссертационной работы опубликовано 20 научных работ, среди которых 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобразования РФ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 179 страницах, состоит из 6 глав, введения, заключения и приложений, содержит 33 рисунка и 31 таблицу. Список литературы включает 290 наименований (из них 192 отечественных и 98 иностранных).

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность за оказание помощи в организации и проведении полевых исследований на территории Брянской области, а также в интерпретации полученных в ходе анализов результатов и подготовке данной диссертационной работы научному руководителю - д.г.-м.н., доценту по геоэкологии Коробовой Е.М. Особую признательность за научные консультации по теме исследования, особенно по вопросам термодинамического моделирования, а также за значимые рекомендации и замечания в процессе написания диссертационной работы, автор выражает второму научному руководителю – д.х.н. Рыженко Б.Н. За консультации по вопросам мембранной фильтрации автор благодарит д.х.н. Шкинева В.М. Автор признателен за ценные рекомендации д.б.н., профессору Ермакову В.В., д.б.н., член-корр. РАН, профессору Моисеенко Т.И., д.г.н. Гашкиной Н.А., к.г.-м.н., доценту Березкину В.Ю. Автор выражает благодарность за проведение химических анализов к.х.н. Хушвахтовой С.Д., Даниловой В.Н., д.с.-х.н. Голубкиной Н.А., к.х.н. Корсаковой Н.А., Громяк И.Н., Сараевой А.Е., а также за проведение термодинамического анализа и консультирование по вопросам использования комплекса программ HCh - Черкасовой Е.В., за помощь в графической визуализации данных и статистической обработке результатов - Баранчукову В.С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №13-05-00823

Результаты работы сформулированы в виде следующих защищаемых положений:

1) Природные воды Брянской области характеризуются значительным варьированием содержания йода и селена, которое обусловлено геохимическими условиями их формирования (типом и химическим составом вмещающих пород) и сопряжено с общей минерализацией вод, а также содержанием в них типоморфных элементов.

2) Более высокое содержание йода и селена в серых лесных почвах опольных ландшафтов и кальциевый класс водной миграции химических элементов определяет большую обеспеченность природных вод этих территорий данными микроэлементами по сравнению с ландшафтами полесий.

3) Концентрация йода и селена в природных водах Брянской области подвержена сезонной изменчивости, которая в наибольшей степени проявляется в зоне активного водообмена, при этом максимальное содержание йода в этой зоне имеет место в осенний период, селена - в весенний.

4) Преобладающей формой нахождения йода в природных водах Брянской области является йодид-ион, при этом с типоморфными ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} йод образует неорганические комплексы, что способствует, с одной стороны, обогащению вод этими комплексами при контакте с породами, содержащими указанные катионы, а с другой - фиксации в почвах на карбонатном барьере. Доминирующей формой нахождения селена в природных водах является гидроселенид-ион. В присутствии значительного количества железа этот микроэлемент может образовывать с ним минеральную фазу FeSe и фиксироваться на восстановительном барьере.

5) Основная доля йода (более 74%) в природных водах присутствует в растворенном состоянии и в составе взвеси с диаметром частиц <0.45 мкм, при этом в раствор, содержащий частицы <0.1 мкм, переходит до 49% микроэлемента. В летний период наблюдается увеличение процентного содержания этого микроэлемента в крупнодисперсной фракции, что в наибольшей степени проявляется в поверхностных водах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Основные закономерности распределения йода и селена в природных водах и роль этих микроэлементов в распространенности заболеваний щитовидной железы (литературный обзор)

Источники йода и селена, формы и условия их миграции. Низкое содержание йода в литосфере определяет его рассеянное состояние, а высокая растворимость и образование летучих форм - активное поведение в различных геохимических обстановках, интенсивную водную и воздушную миграцию (Перельман, 1972, 1979). Основные источники I в гидросфере - атмосферные выпадения, водовмещающие породы, а также почвы, депонирующие микроэлемент, поступающий из атмосферы (Виноградов, 1927; Fuge, Johnson, 1986; Johnson et al., 2002). Содержание и характер поведения йода в водной среде зависят от ее физико-химических параметров, общей суммы растворенных солей, макро- и микрокомпонентного состава (Мун и др., 1964; Щербаков, 1968; Motojima, 1971; Щербаков и др., 1974; Кудельский, 1976; Питьева, 1978; Комракова, Лукашев, 1985), содержания органического углерода (Zhang et al., 2011), рельефа местности (Савченко, 1956; Комракова, Лукашев, 1985). Миграция I в гидрохимических системах осуществляется, главным образом, в ионной (йодиды, йодаты) и молекулярной формах, а также в виде йодорганических соединений, в т.ч. с веществами гумусового происхождения разной молекулярной массы (Кудельский, 1976; Gilfedder et al., 2008; Kaplan et al., 2000).

Селен относится к группе халькофильных элементов (по классификации В.М. Гольдшмидта). В материковых кислородных водах его миграция отличается значительной интенсивностью, в почвенном покрове он малоподвижен. Поступление селена в природные

воды обеспечивается процессами его выщелачивания с атмосферными осадками и грунтовыми водами из почвенного покрова водосборных площадей и вмещающих пород, некоторая часть может поступать с сухими и влажными атмосферными выпадениями (Elrashidi et al., 1987). Уровень содержания селена в водных системах контролируется их окислительно-восстановительным потенциалом (Крайнов и др., 1983) и кислотнo-щелочными условиями (Zhang, 2014), сопряжен с общей минерализацией и химическим составом: обогащенностью вод органическими веществами и минеральными сорбентами, в частности оксидами и гидроксидами некоторых металлов (Neal, Sposito 1989; Belzile et al. 2000; Бородулина и др., 2015). Водорастворимые формы Se представлены селенитами, селенатами, селенидами и селенорганическими соединениями (Oyamada, Ishizaty, 1986). Имеются сведения о его ассоциации с коллоидами (Cutter, 1982; Cutter, Bruland, 1984). Молекулярный селен, вследствие своей низкой растворимости, составляет незначительную часть от общего содержания элемента в водной фазе.

Проблема йодного дефицита. Йод необходим для обеспечения полноценного развития и функционирования организма человека (Ковальский, 1972; Aggett, 1985; Платонова, 2015). Его недостаточное поступление в организм приводит к последовательным приспособительным реакциям, направленным на поддержание нормальной секреции йодсодержащих гормонов. При длительном дефиците йода происходит срыв механизмов адаптации и возникновение йод-дефицитных заболеваний (Герасимов и др., 2002). В настоящее время имеются многочисленные данные о роли селена в функционировании ЩЖ, секреции ее гормонов (Groppe et al., 1990; Arthur, Beckett, 1994; Ermakov, 2001; Хохлова, 2003; Холодова и др., 2006; Шабалина и др., 2010; Громова и др., 2011) и проявлении ЙДЗ (Fordyce et al., 2000; Шахтарин и др., 2003). Несмотря на то, что с питьевыми водами удовлетворяется не более 25% суточной потребности в химических веществах, водные компоненты имеют более высокую физиологическую ценность (Кондратьев, 1970). Рядом исследований доказано, что химический состав вод может играть важную роль в развитии ЙДЗ (Платонова, 2010; Салихов и др., 2014). Кроме того, уровень содержания йода в природных поверхностных и грунтовых водах используется в качестве интегрального показателя обеспеченности этим элементом конкретного региона (Савченко, 1961; Гильманова, 1964; Кашин, 1987; Свириденко, 1999 и др.).

Несмотря на успехи в профилактике дефицита йода, проблема заболеваний, связанных с его недостаточным поступлением с продуктами питания и питьевыми водами, сохраняет свою актуальность во всем мире. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) около 2 миллиардов людей проживают в йод-дефицитных районах (Benoist et al., 2003), при этом проявления ЙДЗ отмечены у 740 миллионов, а около 50 миллионов человек в той или иной степени страдают от расстройств умственной деятельности, вызванных йодной недостаточностью. Важность проблемы ЙДЗ для Российской Федерации связана с ее внутриконтинентальным положением и низким содержанием микроэлемента в почвах, водах и

материнских породах (Виноградов, 1935; Вернадский, 1965). Кроме того, для большей части территории страны характерен также дефицит селена (Ковальский, 1982; Ermakov, 2001).

Эндемичными по ЙДЗ является ряд регионов РФ, пострадавших в результате аварии на ЧАЭС 1986 г. (Брянская, Тульская, Калужская, Орловская области). Наибольшая степень загрязнения техногенными радионуклидами, в т.ч. йода, отмечена в Брянской области, которая характеризуется также значительной распространенностью патологий ЩЖ (Прошин, Дорошенко, 2005). Техногенная катастрофа на ЧАЭС привела к увеличению в 2.7 раза встречаемости тиреоидной патологии на данной территории (Трошин, 2009).

Глава 2. Материалы и методы исследования

Методика отбора водных проб. Отбор водного материала производился сотрудниками лаборатории биогеохимии окружающей среды ГЕОХИ РАН, включая самого автора на протяжении четырех полевых сезонов (2013-2016 гг.) из водных источников, приуроченных к водовмещающим породам разного возраста, используемых для питьевого водоснабжения сельских НП, а также водоемов и водотоков, расположенных в области развития геохимических ландшафтов с разным классом водной миграции. Опробование осуществлялось по стандартным методикам (ГОСТ Р 51592-2000; ГОСТ 31861-2012), пробы помещались в две пластиковые емкости, в которые они заливались «под крышку» для исключения окисления воды при хранении. В каждой точке отбора одна из пары проб подвергалась процедуре фильтрации с применением стандартного фильтра (0.45 мкм), вторая оставалась без изменений. Для последующего определения содержания органического вещества (ОВ) и катионов в отдельные пробирки отбирались по 10-50 мл, пробы на ОВ замораживались, на катионы - консервировались 4% азотной кислотой для предотвращения осаждения микроэлементов на стенках посуды. Непосредственно при отборе с помощью портативных приборов (рН-метр типа «рНер» HANNA, ОВП-метр (ORP) HANNA, кондуктометр серии Dist 4 HANNA) измерялись величины рН, Eh, электропроводности и температуры. Отобранный материал хранился в темном месте при низких температурах.

Отбор проб для изучения сезонной динамики химического состава вод осуществлялся сотрудниками лаборатории биогеохимии окружающей среды, совместно с сотрудниками «Геоцентр-Брянск» филиала ОАО «Московский научно-производственный центр геолого-экологических исследований и использования недр «Геоцентр-Москва» в рамках гранта РФФИ 13-05-00823.

Метод мембранной фильтрации. Для детального изучения распределения йода между частицами природных вод разной размерности, применялась методика последовательной мембранной фильтрации вод в полевых условиях через мембраны с размером пор 0.45 мкм, 0.22 мкм и 0.10 мкм. Использование данной техники позволяет разделять фракции микроэлементов определенного размера в их неорганической и биоорганической составляющих (Линник,

Набиванец, 1986). Фильтрация осуществлялась с помощью фильтродержателя Swinnex (Millipore) через мембранные фильтры из ацетат целлюлозы (Millipore, Владисарт).

Методы лабораторных исследований. Определение катионогенных элементов (Ca, Mg, Sr, K, Na, Mn, Zn, Fe, Al, B, Co, Cu, Ni, Si, Ba) осуществлялось методом ИСП-АЭС на модернизированном полихроматоре ICAP-9000 (Thermo Jarell Ash, США) и плазменном Эшелле-спектрометре высокого разрешения ICAP-6500 Duo (Thermo Scientific, Англия). Аналитики – к.х.н. Седых И.М. и Громьяк И.Н. (лаборатория методов исследования и анализа вещества и материалов ГЕОХИ РАН). Определение анионов (HCO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-}) производилось потенциометрическим методом с использованием твердофазных ионоселективных электродов посредством pH meter OP-208/1 (Radelkis, Венгрия) и спектрофотометрическим методом на фотоколориметре КФК-3 (ЗОМЗ, Россия). Аналитик – к.х.н. Корсакова Н.В. (лаборатория геохимии и аналитической химии благородных металлов ГЕОХИ РАН). Общее содержание органического вещества оценивалось разработанным в лаборатории химических сенсоров и определения газообразующих примесей ГЕОХИ РАН методом окситермографии (Зуев, 1998; 2004; Филоненко, 2003; Зуев, Моржухина, 2009). Полученный в результате показатель, аналогичный значению химического потребления кислорода впоследствии пересчитывался в $\text{C}_{\text{орг}}$. Аналитик – Сараева А.Е. (лаборатория химических сенсоров и определения газообразующих примесей ГЕОХИ РАН). Часть проб, отобранных в экспедиции 2015 г. (42 пробы), проанализирована на содержание ОВ автором работы лично.

Количественное определение содержания йода в природных водах осуществлялось автором посредством ускоренного варианта высокочувствительного кинетического роданидно-нитридного метода (Яцимирский, 1967; Проскурякова и др., 1973, 1976; Проскурякова, 1974) на фотоколориметрах КФК 3-01 и КФК-3 (ЗОМЗ, Россия). Важным достоинством указанного метода, наряду с его высокой чувствительностью (1 нг/мл) и точностью определения (2-4%), является высокая селективность по отношению к йодид-иону и слабое влияние содержащихся в пробах макрокомпонентов на результат измерений (Резников, 1970). Определение селена в водных пробах выполнялось флуориметрически (Ермаков, 1987; МУК 4.033.11-95) на спектрофлуориметре MPFS-2A фирмы Hitachi (Япония). Чувствительность метода 1 нг/мл, при воспроизводимости 7%. Аналитики – к.х.н. Хушвахтова С.Д., Данилова В.Н. (лаборатория биогеохимии окружающей среды ГЕОХИ РАН); д.с-х.н. Голубкина Н.А. (испытательный центр ФГБНУ Всероссийского НИИ селекции и семеноводства овощных культур).

Метод термодинамического моделирования. Оценка форм нахождения йода и селена в природных водах Брянской области проводилась методом термодинамического моделирования (Гричук, 2000; Рыженко, 2008) с использованием оригинальных экспериментальных данных по 130 водным пробам, отобранным на территории Брянской области в период 2013-2014 гг.

Расчет осуществлялся посредством программного комплекса HCh (GIBBS) (разработчик - к.г.-м.н. Шваров Ю.В., МГУ).

Моделирование поведения системы вода-порода проводилось для условий: $T=20^{\circ}\text{C}$ (поверхностные воды) и 10°C (подземные воды), общее давление $P_{\text{общ}}=1$ атм. Источником величин констант образования растворенных форм и минеральных комплексов химических элементов служила база данных UNITHERM (кафедра геохимии МГУ им. М.В. Ломоносова). Термодинамически открытая по кислороду и углекислому газу многокомпонентная гетерогенная система вода-порода включала в себя водный раствор, индивидуальные твердые фазы и фазы-сорбенты: гидроксид железа ($\text{FeO}(\text{OH})$) и диоксид марганца (MnO_2). Она состояла из 20 независимых (18 химических элементов и 2 квазиэлементов (гуминовая кислота Hu и фульвокислота Fu в соотношении 1:10)) и 149 зависимых компонентов (132 частиц раствора и 17 твердых фаз). По йоду рассчитывались концентрации для 14 форм (CaI^+ , CaI_2 , I , I_3^- , HI , IO^- , IO_3^- , HIO_3 , KI , MgI^+ , MgI_2 , NaI , SrI^+ , SrI_2), по селену - для 7 форм (HSe^- , H_2Se , SeO_3^{2-} , HSeO_3^- , H_2SeO_3 , SeO_4^{2-} , HSeO_4^-).

Статистическая обработка полученных данных химического анализа выполнялась с помощью стандартных функций программ MS Excel 2010 и STATISTICA 10.0, в том числе были использованы методы непараметрической статистики (ранговая корреляция Спирмена) и многомерный анализ (дискриминантный анализ с расчетом квадратов расстояний Махаланобиса, кластерный анализ с использованием иерархической классификации, кластеризация методом k-средних, факторный анализ).

Глава 3. Природные условия и специфика питьевого водоснабжения Брянской области

Геологическое строение и почвенный покров района исследований. Брянская область расположена в центральной части Восточно-Европейской платформы, в зоне сочленения Воронежской антеклизы, Московской и Днепровско-Донецкой синеклиз. В ее пределах кристаллический фундамент, сложенный дислоцированными образованиями архея и нижнего протерозоя, в петрографическом отношении представленный изверженными, метаморфическими, осадочными и вулканогенными породами (гнейсами, сланцами, амфиболитами, гранитами, кварцитами, перидотитами и др.) перекрыт осадочным чехлом из отложений верхнего протерозоя, палеозоя, мезозоя и кайнозоя (морских и континентальных глин, алевроитов, песков, песчаников, известняков, мергелей, писчего мела, горючих сланцев, углей, соленосных образований и др.).

Район исследований входит в состав Нечерноземной зоны, почти полностью располагаясь в подзоне южной тайги (Добровольский, Урусевская, 1984). На территории региона встречаются разнообразные типы почв: от дерново-слабоподзолистых, дерново-подзолистых до серых лесных и черноземов (Государственная..., 1953). Основными почвообразующими породами региона являются образования голоценового (современный

период), верхне- и среднечетвертичного возраста (Просянных и др., 1989). Из коренных пород непосредственно в почвообразовании участвуют в отдельных местах меловые отложения (мергели, опоки, глауконитовые пески) и палеогеновые глины. К выходам карбонатных пород приурочено локальное формирование дерново- и перегнойно-карбонатных почв. Наибольшее распространение на территории области получили дерново-подзолистые почвы с разной степенью оподзоленности, развитые в основном на ледниковых и водноледниковых отложениях, и серые лесные почвы (Государственная..., 1953), которые распространены в центральной и восточной частях области, где в составе пород доминируют лессовидные карбонатные суглинки. Интразональные гидроморфные разности почв (дерново-подзолистые глеевые, болотные и аллювиальные) распространены повсеместно в пониженных элементах рельефа и древним ложбинам стока (Волкова, 1989; Воробьев, 1993).

Ландшафтно-геохимические условия водной миграции химических элементов. Разнообразие состава четвертичных отложений при выраженном рельефе определяют значительную геохимическую дифференциацию ландшафтов Брянской области по условиям водной миграции (Коробова и др., 2014). Наибольшей контрастностью водной миграции по А.И. Перельману (1975) характеризуются полесские ландшафты, сформированные на флювиогляциальных отложениях с кислым и кислым глеевым классами водной миграции (H^+ , $H^+ - Fe^{2+}$) и опольные ландшафты, развитые на карбонатных породах с кальциевым (Ca^{2+}) и переходным классами водной миграции ($H^{2+}-Ca^{2+}$, $Ca^{2+} - Fe^{2+}$).

Гидрогеологические условия и специфика питьевого водоснабжения населенных пунктов Брянской области. В гидрогеологическом отношении территория Брянской области расположена в зоне сочленения двух крупных артезианских бассейнов: Московского (юго-западный борт) и Днепровского (северо-восточный борт). Распространенные на большей части территории келловейские глины обуславливают изоляцию надкелловейской водной системы, которая объединяет меловые и четвертичные водоносные горизонты, от нижележащей подкелловейской с водоносными горизонтами девонских и докембрийских образований.

Наличие двух крупных гидрогеологических структур определяет формирование двух гидрогеологических районов. Для района, приуроченного к Московскому артезианскому бассейну, характерно распространение верхнедевонских водоносных горизонтов, перекрытых верхнеюрским региональным водоупором. Артезианские воды девонского горизонта используются в качестве основного источника централизованного питьевого водоснабжения в северо-восточной части области. Другой гидрогеологический район относится к Днепровскому артезианскому бассейну и охватывает юго-западные части области. Централизованное водоснабжение этих районов базируется, главным образом, на водоносных горизонтах нижнего и верхнего отделов меловой системы (турон-маастрихтского терригенно-карбонатного и альб-сеноманского терригенного комплекса). Для децентрализованного индивидуального

водоснабжения всей области повсеместно используются грунтовые воды четвертичных отложений, вскрываемые неглубокими скважинами и колодцами.

Хозяйственно-питьевое водоснабжение Брянской области обеспечивается, главным образом, за счет эксплуатации подземных источников (Государственный..., 2012).

Глава 4. Исследование особенностей распределения йода и селена в природных водах Брянской области

Общая характеристика химического состава и геохимических показателей природных вод. Анализ химического состава проб природных вод показал, что все отобранные воды относятся к гидрокарбонатно-кальциевому классу, за исключением артезианских вод верхнедевонского гидрогеологического комплекса, в катионном составе которых преобладали ионы магния (табл.1). Окислительно-восстановительные условия речных и озерных вод характеризовались положительными значениями E_h от 27 до 308 мВ, показатель рН при этом находился в диапазоне от 6.5 до 9.2. Редокс-потенциал подземных вод варьировал от -129 до 295 мВ, величина рН этих вод изменялась в интервале от 6.1 до 9.4. Среднее содержание растворенного органического вещества для всех типов вод составляло 21.5 ± 3 мгО/л (диапазон варьирования от 1.8 до 120.3 мгО/л), максимальные значения этого показателя (102 и 120 мгО/л) отмечены в запруженных сегментах рек. Средняя минерализация для всех вод составила 414.8 ± 21 мг/л (диапазон варьирования от 41.2 до 1466 мг/л), при этом относительно повышенное среднее содержание растворенных солей было установлено для подземных вод четвертичных (508 ± 36 мг/л) и верхнедевонских (463 ± 42 мг/л) отложений, при минимальном среднем значении для озерных вод (189 ± 15 мг/л).

Таблица 1. Характеристика химического состава природных вод Брянской области (по формуле Курлова, 1928)

Тип водного источника	Формула основных компонентов химического состава воды (%экв)
Реки	$M_{0.41} \frac{HCO_3 79}{Ca 73 Mg 20}$
Озера	$M_{0.19} \frac{HCO_3 69 Cl 19 SO_4 11}{Ca 66 Na 13 Mg 12}$
Подземные воды четвертичных отложений (грунтовые воды)	$M_{0.51} \frac{HCO_3 62 Cl 20 SO_4 14}{Ca 60 Mg 17 Na 17}$
Глубокие подземные воды: Палеогеновые отложения	$M_{0.27} \frac{HCO_3 65 Cl 14 SO_4 13}{Ca 69 Mg 17}$

Верхнемеловые отложения	$M_{0.39} \quad \frac{HCO_3 82}{Ca 73 \quad Mg 16}$
Верхнедевонские отложения	$M_{0.46} \quad \frac{HCO_3 76 \quad SO_4 12}{Mg 51 \quad Ca 38}$

Примечания: 1. В формулах указаны ионы, содержание которых превышает 10 %экв. 2. Значение общей минерализации указано в г/л.

Для оценки значимости различия химического состава природных вод был проведен дискриминантный анализ и расчет квадратов расстояний Махаланобиса. В качестве дискриминирующего параметра использована принадлежность природных вод к отложениям разного возраста. Наиболее существенные различия по химическому составу установлены между водами палеогеновых и девонских отложений (табл.2). Решающее значение в дифференциации вод по химическому составу имеет варьирование концентраций таких элементов как Ca, Mg, Sr, Fe, Mn.

Таблица 2. Оценка дифференциации вод по возрасту и типу водовмещающих пород (квадраты расстояний Махаланобиса, рассчитанные на основании 29 параметров химического состава)

Водовмещающие породы	<i>K</i>	<i>D</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>	<i>S</i>
<i>K</i>	0				
<i>D</i>	24.6	0			
<i>P</i>	6.1	34.4	0		
<i>Q</i>	3.3	23.8	8.3	0	
<i>S</i>	8.6	23.4	16.3	8.5	0

Примечание: *S*-поверхностные воды, *K*-воды меловых отложений, *D*-воды девонских отложений, *P*-воды палеогеновых отложений, *Q*-воды четвертичных отложений.

Установлено, что подземные воды первого водоносного горизонта, сформированного в области распространения опольных ландшафтов на лессовидных и покровных суглинках, отличаются большим содержанием растворенных солей, а также щелочных и щелочно-земельных металлов по сравнению с аналогичным типом вод полесских ландшафтов. Для речных вод ополей отмечены также максимальные содержания марганца, достигающие 0.3 мг/л. Грунтовые воды подчиненных ландшафтов полесий характеризуются наибольшим содержанием растворенного железа, средняя концентрация которого составила 0.64 мг/л. В опольях данный тип вод обеднен железом, что связано с наличием сильного коагулянта (Ca^{2+}), в

то время, как слабоокислительная и часто восстановительная обстановка полесий обеспечивает благоприятные условия для активной водной миграции многих металлов, включая железо, в том числе в комплексах с органическими лигандами.

Концентрации кремния и алюминия в природных водах изменялись незначительно. Существенные колебания содержаний этих элементов наблюдались в водах поверхностных водоемов и водотоков. Наиболее высокие уровни указанных элементов обнаружены в водах ландшафтов, развитых на карбонатных породах.

Содержание и особенности распределения йода и селена в природных водах в зависимости от типа водовмещающих пород. Содержание йода в природных водах Брянской области изменялось в диапазоне от 0.07 до 44.1 мкг/л, при медианной концентрации равной 5.61 мкг/л ($n=247$). Полученные данные согласуются с имеющейся в литературе информацией, согласно которой средняя концентрация йода в водах пресноводных экосистем варьирует от 1.7 до 95 мкг/л (Никаноров, 2001). Наибольшими концентрациями микроэлемента характеризуются речные ($Me=8.9$ мкг/л) и артезианские воды верхнедевонского гидрогеологического комплекса ($Me=8.15$ мкг/л), а самыми низкими - подземные воды палеогенового гидрогеологического комплекса ($Me=4.75$ мкг/л). Подобное распределение может быть обусловлено степенью насыщенности вод щелочными и щелочноземельными металлами, которые, как было показано для речных и артезианских вод, способствуют удержанию йода в растворе (Кашин, 1987) за счет образования минеральных комплексов CaI^+ , MgI^+ (Коробова и др., 2014). Проведенный корреляционный анализ (ранговая корреляция Спирмена) выявил статистически значимую тенденцию связи между содержанием йода и такими параметрами вод, как содержание магния, гидрокарбонат-иона и величиной общей минерализации ($r_{0.05}=0.49$, $r_{0.05}=0.39$, $r_{0.05}=0.41$ для речных вод; $r_{0.05}=0.41$, $r_{0.05}=0.42$, $r_{0.05}=0.41$ для артезианских вод соответственно). Повышенные концентрации I в водах карбонатных отложений девонского возраста могут быть связаны с генезисом этих пород. Обводненные породы верхнедевонского водоносного комплекса представлены карбонатными отложениями морского происхождения (известняки, доломиты, мергели и песчаники) с высоким содержанием органических остатков, являющихся основными источниками элемента в подземной гидросфере.

Селен в исследованных водах содержался в чрезвычайно малых количествах: медианная концентрация составила 0.24 мкг/л, при диапазоне варьирования от 0.001 до 6.2 мкг/л ($n=132$), что соответствует литературным данным, указывающим на низкую обеспеченность этим химическим элементом природных вод многих регионов мира (Селен..., 1989; Бородулина и др., 2015 и др.). Относительно повышенное содержание селена установлено для подземных вод первого от поверхности водоносного горизонта ($Me=0.49$ мкг/л), минимальное - для глубоких подземных вод верхнедевонского возраста ($Me=0.09$ мкг/л). Общая низкая обеспеченность

подземных вод района исследований Se связана с невысокими концентрациями этого элемента во вмещающих породах и его прочной фиксацией в восстановительных условиях, особенно в присутствии железа, что обсуждается в главе 5. Отметим, что изученные артезианские воды отличались повышенным содержанием железа ($Me=0.31$ мг/л против $Me=0.01$ мг/л в водах верхнечетвертичных отложений и $Me=0.22$ мг/л в водах меловых отложений).

Факторный анализ экспериментальных данных показал, что от 73% до 92% общей дисперсии параметров химического состава вод, pH и общей минерализации может быть сведено к трем факторам. Для вод палеогеновых отложений наибольшие факторные нагрузки по йоду (-0.96) отмечены в первом факторе наряду с Ca (-0.72), Mg (-0.75), Na (-0.96) и Cl^- (-0.86). Содержание йода в данном случае ассоциировано с показателем щелочности (0.76) и общей минерализации (0.74), процент объясняемой дисперсии по первому фактору составил 51%. Сходные результаты получены для вод четвертичных отложений, где наибольшая факторная нагрузка по йоду также была обнаружена по первому фактору и составила значение -0.57 (процент объясняемой дисперсии 50%) в ассоциации с Ca (-0.91), Na (-0.77) и HCO_3^- (-0.88). Согласно расчетам влияние данного фактора обусловлено параметром общей минерализации (-0.98). Для подземных вод меловых отложений наибольшая факторная нагрузка по йоду (0.57) наблюдалась во втором факторе, процент объясняемой дисперсии при этом составил 16%. Основное влияние на формирование химического состава вод, согласно полученным данным, в рассматриваемом типе вод оказывает щелочность среды (0.64). Наибольшая факторная нагрузка по йоду (0.67) в водах девонских отложений была отмечена во втором факторе (процент объясняемой дисперсии 23%), в котором значимо высокие нагрузки имели также Mg (0.77), F^- (0.71), SO_4^{2-} (0.50).

Содержание и особенности распределения йода и селена в природных водах геохимически контрастных ландшафтов. Анализ распределения йода в поверхностных и подземных водах преимущественно первого от поверхности водоносного горизонта, вскрываемыми колонками и частными скважинами, формирование которых происходило в различных ландшафтно-геохимических условиях, подтвердил обогащение микроэлементом природных вод ополей по сравнению с полесьями. Медиана концентрации йода в поверхностных водоемах и водотоках, а также в грунтовых водах опольных ландшафтов достигала 16.6 и 10.1 мкг/л соответственно (рис.1А). Обращает на себя внимание более узкий диапазон варьирования концентраций микроэлемента в пределах ополей, что может свидетельствовать об однотипности условий, обеспечивающих фиксацию и накопление элемента в этих ландшафтах. Известна общая большая обеспеченность I серых лесных почв по сравнению с дерново-подзолистыми, что связано с их большей насыщенностью органическим веществом и кальцием (Ковда и др., 1959; Лозовский, 1971; Коробова и др., 2014).

Анализ наших экспериментальных данных выявил тенденцию связи между общей концентрацией йода в грунтовых водах ополей и содержанием в них ионов кальция и магния ($r_{0,05}=0.35$ и $r_{0,05}=0.41$), что отражает геохимическую специфику водной миграции химических элементов в этих ландшафтах.

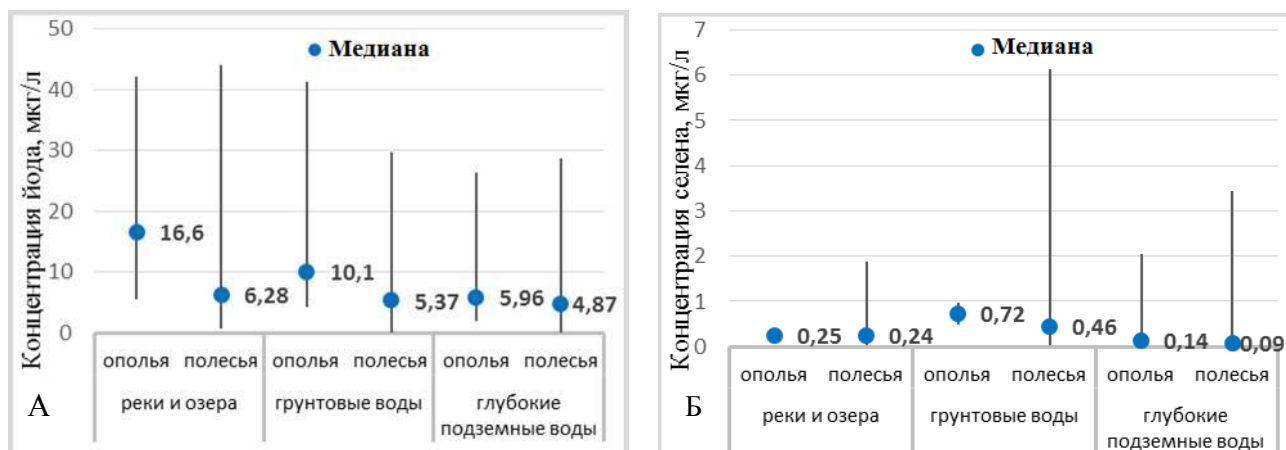


Рисунок 1. Распределение йода (А) и селена (Б) в изученных природных водах геохимически контрастных ландшафтов Брянской области

Содержание селена в природных водах как ополей, так и полесий, в целом низкое, причем для первого типа ландшафтов диапазон варьирования составил от 0.1 до 2.05 мкг/л, а для второго значения концентраций изменялись значительно шире – от 0.03 до 6.21 мкг/л, что, как и в случае с йодом, свидетельствует о большей контрастности условий водной миграции в элементарных полесских ландшафтах. При этом наибольшим медианным содержанием Se характеризовались грунтовые воды ополей ($Me=0.72$ мкг/л) (рис.1Б), что объясняется более активной водной миграцией селена в окислительных условиях в виде подвижного селената и селенорганических соединений при общем более высоком содержании элемента в породах и почвах ополей.

Сезонная динамика йода и селена в природных водах разных зон формирования. Наибольшие сезонные колебания йода наблюдаются в зоне активного водообмена, вскрываемой колодцами (размах варьирования 5.10-8.07 мкг/л), в то время как подземные воды более глубоких горизонтов, отобранные из частных скважин и колонок, характеризовались значительно более узким диапазоном сезонной изменчивости (размах варьирования 4.31-5.64 мкг/л) (рис. 2А).

В водах открытых водоемов и водах первого от поверхности постоянного водоносного горизонта наибольшая концентрация йода наблюдается в октябре ($Me=5.12$ мкг/л, при $n=10$ для рек и озер и $Me=8.07$ мкг/л, при $n=6$ для грунтовых вод, среднее за 2 года) (рис. 2А) за счет

активного выщелачивания микроэлемента атмосферными осадками из почв, обогащенных органическими остатками, накопленными за период вегетации, поскольку органически связанный йод легче высвобождается из органо-минеральных комплексов на более поздних сроках их разложения, которые соответствуют концу вегетационного периода. В подземных водах более глубокого залегания при общем малом варьировании содержания йода его максимальная величина отмечена в летний период ($M_e=5.6$ мкг/л, при $n=12$) (рис. 2А).

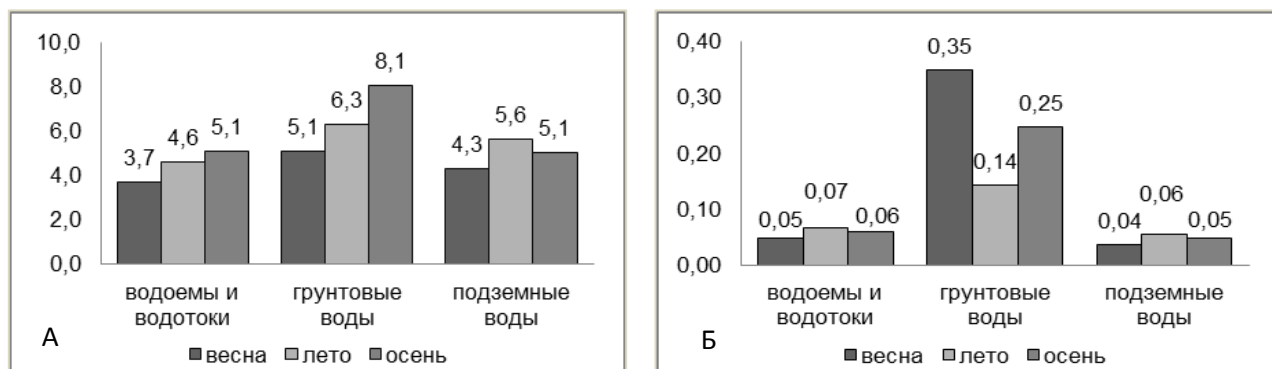


Рисунок 2. Сезонная динамика концентраций йода (А) и селена (Б) (мкг/л) в природных водах разных типов (Коробова и др., 2016)

Сезонная вариабельность концентраций Se также наиболее ярко проявлена в неглубоких грунтовых водах (0.143-0.350 мкг/л), при этом, в отличие от йода, максимум концентрации селена в водах этого типа приходится на весенний период (рис.2Б), что может быть связано с известной относительной насыщенностью весенних вод кислородом и железом, способствующих окислению и переносу элемента с водными массами в этот период. В глубоких подземных водах (скважины), а также в водах водоемов и водотоков концентрация селена варьирует в небольшом диапазоне, повышаясь в июле до 0.067 мкг/л в скважинных водах ($n=12$) и до 0.056 мкг/л в речных и озерных водах ($n=10$) (Коробова и др., 2016).

Глава 5. Формы нахождения йода и селена в природных водах Брянской области

Оценка форм нахождения йода и селена в различных типах вод методом термодинамического моделирования. Моделирование форм нахождения йода и селена в изученных природных водах, выполненное на основе оригинальных экспериментальных данных по 130 водным пробам, отобранным на территории Брянской области в период 2013-2014 гг., показало, что большинство рассмотренных вод равновесны с карбонатными минералами (кальцит, доломит), кварцем, апатитом и др., что соответствует реальному минеральному составу вмещающих пород (Колмыкова и др., 2016; Korobova et al., 2018). Преобладающей формой миграции йода в условиях, отвечающих естественным, является

йодид-ион, доля которого может достигать 97.2% (Колмыкова и др., 2016) (рис.3). Высокая подвижность йода в исследованных природных водах обеспечивается его присутствием не только в форме простых ионов (I^- , IO_3^-), но и в виде комплексных водорастворимых соединений, как органических, так и минеральных в виде CaI^+ и MgI^+ (1.7% и 0.93% соответственно) (рис.3) (Коробова и др., 2014; Korobova et al., 2018). Увеличение содержания минеральных комплексов MgI^+ (2.15%) в подземных водах района исследований связано с повышенным содержанием ионов магния в водах данного типа по сравнению с поверхностными и грунтовыми водными источниками.

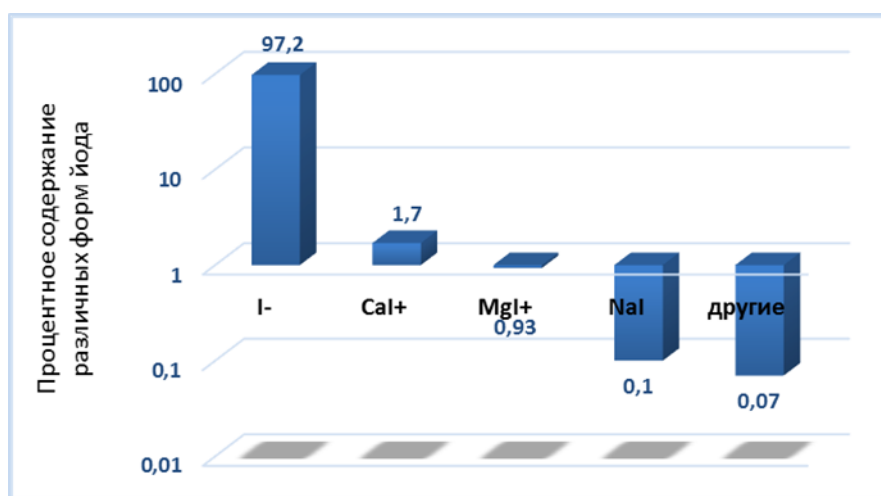


Рисунок 3. Процентное содержание рассчитанных неорганических форм йода в природных водах

В 2014 г. в моделируемую систему были дополнительно включены потенциальные сорбенты йода с целью оценки роли сорбции микроэлемента на твердой фазе, представленной в естественных условиях гетитом и пиролюзитом. Моделирование показало, что гидроокись железа играет большую роль в удалении ионов йода из раствора, чем двуокись марганца (Колмыкова и др., 2016). Вклад данного природного сорбента уменьшается в ряду: водопроводные воды > частные колонки и скважины > колодцы (Колмыкова и др., 2015; Korobova et al., 2018).

Селен, согласно расчетам, присутствует, главным образом, в виде гидроселенид-аниона (HSe^-), продукта первой стадии диссоциации селеносодержащих кислот (рис.4). Доля этой формы микроэлемента достигает 99.8% (рис.4). Полученные результаты отвечают литературным данным (Кривовичев и др., 2007) о преобладании HSe^- в природных водах с восстановительной обстановкой.

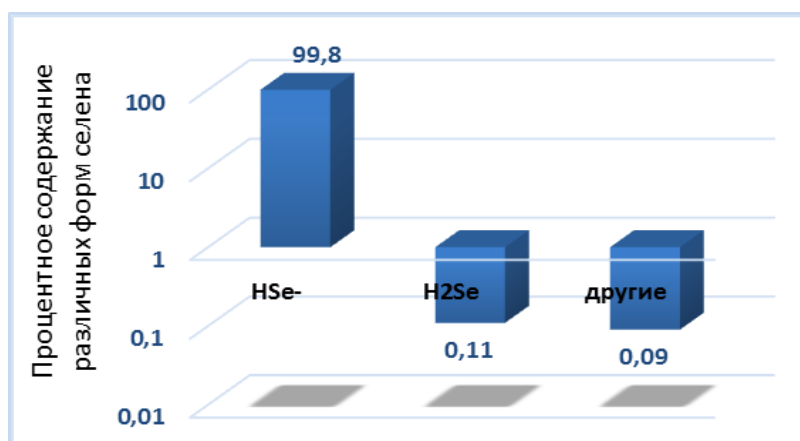


Рисунок 4. Процентное содержание рассчитанных неорганических форм селена в природных водах

Соотношение форм нахождения йода и селена в геохимически контрастных условиях. Доля йода в форме неорганических комплексных соединений повышается в автономных ландшафтах кальциевого и кальциевого глеевого класса водной миграции. Образование комплексных ионов йода с кальцием и магнием, с одной стороны, способствуют активной водной миграции микроэлемента, а с другой стороны - провоцирует осаждение йода вместе с кальцием на карбонатном барьере. В ходе дальнейшего моделирования с включением сорбентов установлено, что падение концентрации йода в водах, отобранных в подчиненных гидроморфных ландшафтах, может объясняться присутствием в породах и почвах природного сорбента (гётита). В аналогичной системе при наличии значительного количества железа возможно формирование минеральной фазы FeSe, которая, образуя частицы разной размерности, может также депонироваться в почвах подчиненных гидроморфных ландшафтов и способствовать понижению содержания Se в водной фазе.

Экспериментальное изучение форм миграции йода в природных водах. Фильтрация проб через стандартный мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм показала, что доля йода, ассоциированного со взвешенным веществом, имеющим диаметр более 0.45 мкм, не превышает в среднем 15%, возрастая до 26% только в поверхностных водах (рис.5). Последнее может объясняться регулярным поступлением с площадей водосбора крупных глинистых минеральных частиц и органического детрита, способных удерживать йод в виде органо-минеральных комплексных соединений. По абсолютной величине содержание йода после фильтрации через фильтр с размером пор 0.45 мкм изменялось незначительно: максимальная разница между концентрацией I в исходном растворе и в фильтрате составила 1.3 мкг/л. При этом природные воды опольных ландшафтов характеризовались относительно повышенной по сравнению с водами полесий долей йода во взвеси крупнее 0.45 мкм (в среднем 25% против

22%), что объясняется более благоприятными условиями формирования грубодисперсного материала в ландшафтах первого типа (Колмыкова и др., 2017).

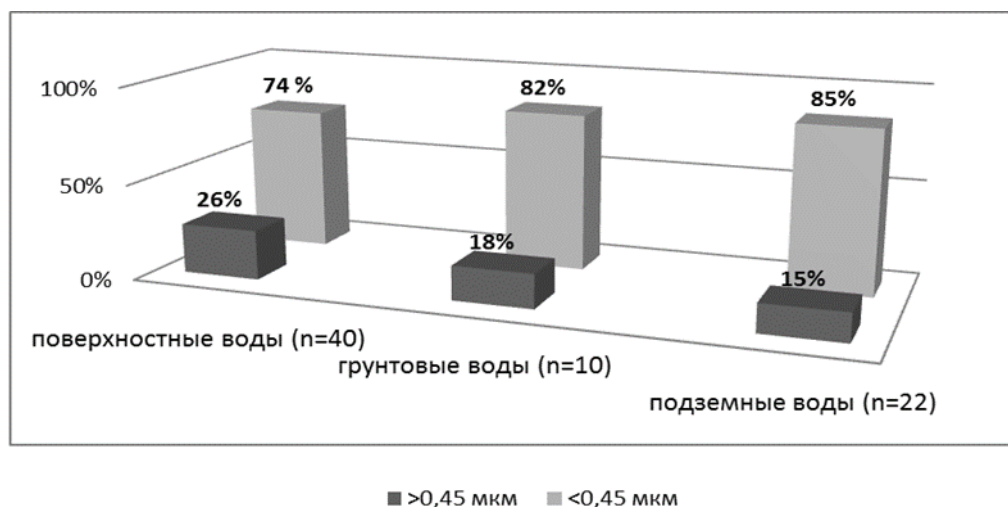


Рисунок 5. Соотношение содержания йода в составе разноразмерных фракций взвеси (Колмыкова и др., 2017)

Поскольку во фракции менее 0.45 мкм помимо растворенных минеральных комплексов может содержаться йод, связанный с коллоидами органической и органо-минеральной природы, была проведена дополнительная фильтрация через фильтры с размером пор 0.22 и 0.10 мкм. Показано, что содержание йода в последовательно полученных фильтратах закономерно уменьшается. Наибольший процент микроэлемента практически во всех проанализированных пробах задерживался первой мембраной с размером пор 0.45 мкм (среднее по всем водам 29%) (рис.6). Соответственно, в фильтрате оставалось от 71% до 90%, а после использования мембраны с размером пор 0.1 мкм - около 49% йода, что свидетельствует о значительной доле микроэлемента, присутствующей в водах в истинном растворе или в формах, ассоциированных с частицами, размеры которых не превышают 0.1 мкм. В поверхностных и подземных водах соотношение форм йода, связанных с тонкодисперсными частицами различается. Так, для подземных вод характерно увеличение доли микроэлемента во фракции менее 0.1 мкм (до 80%), что объясняется отсутствием в составе этих вод грубодисперсных сорбентов и органических коллоидов, способных фиксировать элемент и осаждаться на фильтрах.



Рисунок 6. Доля йода в растворе до и после процедуры последовательной фильтрации (в расчете за 100% принимался уровень йода в фильтруемом растворе) (Колмыкова и др., 2017)

Сезонная динамика распределения йода по разноразмерным фракциям взвеси. Изучение динамики содержания йода в исходном растворе и фильтрате, полученном после пропускания отобранных вод через мембрану с размером пор 0.45 мкм, выявило слабую зависимость перехода микроэлемента в крупную взвесь в зависимости от сезона года (от 16 до 25%) (рис.7). Наибольшее содержание I в растворе с частицами, имеющими диаметр менее 0.45 мкм, наблюдается в осенний период (84%). Принимая во внимание обнаружение максимальных медианных концентраций микроэлемента именно в этот сезон, можно предположить, что это связано с ростом вклада водорастворимых йодорганических соединений, в то время как в летний период в среднем 25% йода может находиться в водной среде в составе более крупной взвеси (>0.45 мкм) (рис.7).

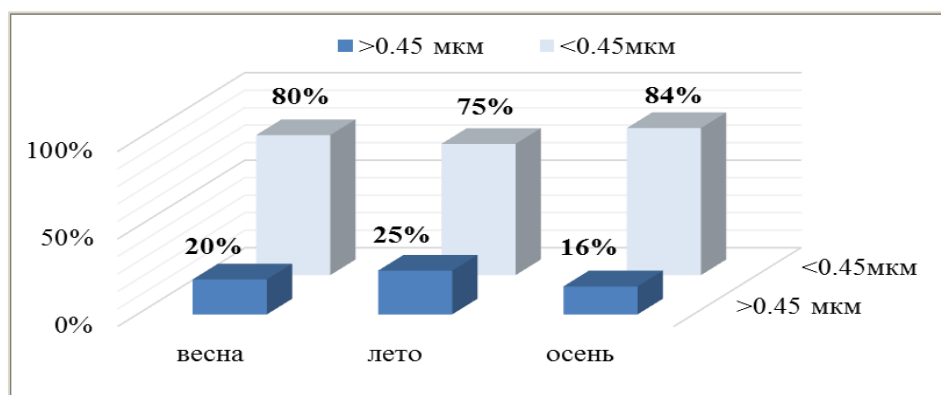


Рисунок 7. Сезонная изменчивость содержания йода в составе разноразмерных фракций взвеси

Более детальное рассмотрение распределения йода по разноразмерным фракциям взвеси в природных водах, отобранных из разных типов источников, показало, что в подземных водах доля йода в растворе с частицами менее 0.45 мкм практически не зависит от сезона в силу отсутствия в них постоянного источника крупнодисперсного органического и минерального материала.

Глава 6. Эколого-геохимическая оценка качества питьевых вод Брянской области

В рамках диссертационной работы проведена общая эколого-геохимическая оценка природных вод, используемых для централизованного и децентрализованного питьевого водоснабжения сельских НП Брянской области.

По содержанию йода только в 19% от общего числа обследованных НП питьевые воды удовлетворяют нижней границе норматива физиологической полноценности равной 10 мкг/л. В ходе детального анализа экспериментальных данных обнаружено, что относительно повышенное содержание йода характерно не только для артезианских вод девонских отложений, наиболее распространенных на севере (Жуковский р-н, Рогнединский р-н) и северо-востоке (Брасовский р-н) области, но и для питьевых вод меловых отложений юго-западной (Гордеевский р-н) и северной частей региона (Клетнянский р-н). Содержание селена в питьевых водах как централизованного, так и нецентрализованного водоснабжения, ни в одном из общего числа обследованных источников не достигает оптимального значения (2.5-3.3 мкг/л) (по Никитиной и др., 1995).

Оценено соответствие отобранных вод разных зон формирования существующим гигиеническим нормативам качества (СанПиН 2.1.4. 1074-01; СанПиН 2.1.4. 1175-02). Во всех водных пробах содержание основных макрокомпонентов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^-) находилось в пределах физиологической полноценности (СанПиН 2.1.4. 1116-02), в ряде проб выявлено превышение санитарно-гигиенических нормативов по марганцу (до 8 ПДК), железу (до 26 ПДК), кремнию (до 2 ПДК) и стронцию (до 1.8 ПДК). Повышенные концентрации указанных элементов имели четкую приуроченность к определенным гидрогеологическим комплексам с характерными особенностями химического состава вмещающих пород, а в случае с железом - и с техническим состоянием водораспределительной системы. Наиболее неблагоприятными в отношении качества питьевых вод по химическому оказались северо-восточные, южные и юго-западные районы области, что согласуется с данными о проявлении на этих территориях естественных геохимических аномалий природных вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы были решены все поставленные задачи и получены новые данные, характеризующие варьирование химического состава вод питьевого и хозяйственно-бытового назначения для более чем 70 сельских пунктов, расположенных практически во всех районах области.

Впервые для территории Брянской области всесторонне изучено содержание и распределение йода и селена в грунтовых и поверхностных водах, сформированных в областях распространения водовмещающих пород разных типов и в ландшафтах с разным классом водной миграции, что являлось основной целью данной работы.

Таким образом был внесен вклад в методологию гидрогеохимических исследований питьевых вод, который состоит в выявлении связи содержания биологически важных микроэлементов – йода и селена с классом водной миграции, модельными оценками теоретически возможных форм нахождения химических элементов в системе порода - почва - вода и с сорбционной способностью этих элементов взаимодействию с частицами взвеси разной размерности.

Используемый в работе комплексный подход позволил автору выявить пространственные закономерности распределения и миграции йода и селена в природных водах Брянской области, а отслеживание сезонных колебаний содержания этих элементов дало возможность получить представление об основных особенностях их временной динамики.

Впервые была разработана и использована модель термодинамического расчета форм нахождения селена и йода в системе вода – порода с учетом возможности изменения соотношения между минеральной и водной фазами нахождения (гидроксид железа и оксид марганца (IV)), что позволило количественно оценить их вклад в удаление йода и селена из водного раствора.

Выполненная работа имеет важное экологическое значение, поскольку исследованиями автора было обнаружено, что для большинства районов Брянской области содержание йода и селена в питьевых водах не достигает физиологически оптимального уровня (10 мкг/л для йода и 2.5-3.3 мкг/л для селена). Кроме того, было установлено, что повышенные концентрации марганца, железа и кремния, иногда отмечающиеся в местных питьевых водах, могут являться дополнительными факторами риска возникновения ряда эндемических заболеваний.

Полученные результаты имеют особое значение для Брянской области в связи с тем, что при аварии на Чернобыльской АЭС 1986 г. значительная часть ее территории подверглась загрязнению радиоактивным йодом-131. Установленные параметры распределения йода и селена в водах позволяют учесть особенности поступления этих, необходимых для щитовидной железы, микроэлементов в рацион человека и животных и таким образом оценить вклад естественно-природной составляющей в распространенность эндемических заболеваний щитовидной железы среди местного населения.

Список опубликованных работ по теме диссертации:

Статьи в журналах, входящих в перечень ВАК

1. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Рыженко Б.Н., Березкин В.Ю., Шкинев В.М., Громяк И.Н. Особенности дифференциации йода в природных водах по фракциям разной размерности // Геохимия. - 2017. - №5. - С. 470-476.
2. Берёзкин В.Ю., Коробова Е.М., Колмыкова Л.И., Корсакова Н.В., Кригман Л.В. Дефицит йода в агроландшафтах Брянской области // Вестник Российского Университета Дружбы Народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. - 2016. - №3. - С. 57-65.
3. Korobova Elena, Kolmykova Lyudmila, Ryzhenko Boris, Makarova Elena, Shkinev Valery, Cherkasova Elena, Nadezhda Korsakova, Gromyak Irina, Berezkin Victor, Baranchukov Vladimir. Distribution and speciation of iodine in drinking waters from geochemically different areas of Bryansk region contaminated after the chernobyl accident in relation to health and remediation aspects // Journal of Geochemical Exploration. - 2018. - Vol. 184. - Part:B. - P.311-317.

Публикации в других изданиях, включая сборники и материалы конференций

1. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Берёзкин В.Ю., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д. Оценка содержания йода и селена в водах питьевого назначения Брянской области // Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы (Молодые в науке). Воронеж, 2013. - С. 93-96.
2. Коробова Е.М., Березкин В.Ю., Колмыкова Л.И., Корсакова Н.В. Изучение содержания йода в почвах пастбищ и пастбищной растительности геохимически контрастных ландшафтов в связи с оценкой йодного статуса территории Брянской области // Вестник РУДН. Серия Экология и безопасность жизнедеятельности. - 2013. - №4. - С. 60-67.
3. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Корсакова Н.В., Берёзкин В.Ю., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Седых Э.М. Оценка содержания йода и селена в водах питьевого назначения Брянской области в зависимости от водовмещающих пород и условий миграции Актуальные проблемы экологии и природопользования, Вып. 16 М.: РУДН. 2014. С. 140-143.
4. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Кригман Л.В., Березкин В.Ю., Седых Э.М. Особенности водной миграции йода и селена в геохимически контрастных ландшафтах Брянской области, подвергшихся техногенному радионуклидному загрязнению // Тезисы докладов Четвёртой Российской молодёжной научно-практической Школы с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования», ИГЕМ РАН: ООО «Формула печати», 2014. - С. 157-159.
5. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Рыженко Б.Н., Березкин В.Ю., Черкасова Е.В., Сараева А.Е., Громяк И.Н. Термодинамическое моделирование форм нахождения йода и селена в системе вода-порода и его ландшафтно-геохимическая интерпретация. Тезисы докладов IX международной биогеохимической школы «Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии», Барнаул, 2015. - Том II. - С.158-161.
6. Kolmykova Lyudmila, Korobova Elena, Ryzhenko Boris. Chemical composition of drinking water as a possible environment-specific factor modifying the thyroid risk in the areas subjected to radioiodine contamination. Vol. 17, EGU2015-1029, EGU General Assembly 2015.
7. Коробова Е.М., Шкинев В.М., Колмыкова Л.И., Макарова Е.М., Седых И.М., Громяк И.Н., Корсакова Н.В. Изучение форм нахождения и миграции химических элементов в природных водах методом мембранной фильтрации // Тезисы докладов IX международной биогеохимической школы «Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии», Москва, 2015. - Том II. - С.162-165.

8. Берёзкин В.Ю., Коробова Е.М., Колмыкова Л.И., Корсакова Н.В., Кригман Л.В. Оценка обеспеченности йодом агроландшафтов Брянской области // Тезисы докладов IX международной биогеохимической школы «Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии, Барнаул, 2015. - Том II. - С.127-131.

9. Korobova Elena, Kolmykova Liudmila, Ryzhenko Boris, Berezkin Viktor, Saraeva Anastasiya. Seasonal variability of iodine and selenium in surface and groundwater as a factor that may contribute to iodine isotope balance in the thyroid gland and its irradiation in case of radioiodine contamination during accidents at the NPP . Geophysical Research Abstracts. Vol. 18. EGU2016-14799, 2016.

10. Kolmykova L., Korobova E., Ryzhenko B. Iodine in natural waters within geochemically different areas contaminated after the Chernobyl accident. 32nd International Conference on Environmental Geochemistry and Health. 4-8 July 2016. Brussels. Belgium. 102556.

11. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М. Содержание йода и селена в природных водах как фактор риска возникновения эндемических заболеваний щитовидной железы (обзор) // Труды биогеохимической лаборатории. Современные тенденции развития биогеохимии, Москва: ГЕОХИ РАН, 2016. - Т.25. - С.231-236.

12. Коробова Е.М., Колмыкова Л.И., Громяк И.Н., Корсакова Н.В., Макарова Е.М., Голубкина Н.А. О сезонной динамике концентрации йода и селена в природных водах разных зон формирования // Труды Всероссийского Ежегодного Семинара по Экспериментальной Минералогии, Петрологии и Геохимии. ВЕСЭМПГ-2016 – 054. М.: ГЕОХИ РАН. Москва 19-20 апреля 2016. - С. 159-160.

13. Берёзкин В.Ю., Коробова Е.М., Колмыкова Л.И., Корсакова Н.В., Кригман Л.В. Особенности распределения йода в системе почва – картофель в агроландшафтах Брянской области. Материалы VII съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева, Белгород, 2016. - С. 404-406.

14. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Рыженко Б.Н. Содержание и особенности распределения йода в природных водах Брянской области // Вестник Тюменского государственного университета. Серия экология и природопользование. - 2016. - Том 2. - №1. - С.8-19.

15. Kolmykova L., Korobova E. Iodine distribution in natural waters of different chemical composition in relation to water-bearing soils and rocks and water fractions in areas subjected to radioiodine contamination. Geophysical Research Abstracts. Vol. 19, EGU2017-1610. 2017.

16. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Березкин В.Ю. Изучение распределения йода и некоторых других химических элементов в природных водах антропогенно-нарушенных территорий России и Белоруссии // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Мониторинг состояния и загрязнения окружающей среды. Основные результаты и пути развития». Москва, 20-22 марта 2017 г. - С.431-432.

17. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Романов С.Л., Берёзкин В.Ю., Баранчуков В.С. Гидрогеохимические особенности природных вод Брянской области в связи с распространением эндемических заболеваний щитовидной железы после аварии на ЧАЭС // Тезисы докладов XX международной биогеохимической школы «Современные проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы» Москва, 2017. - Том 26. - С.269-275.