

УДК 502.51(28):504.5:669

**Оценка эколого-геохимического состояния древесных растений в
горнопромышленных ландшафтах (г. Закаменск, Республика Бурятия)**
**Environmental and geochemical assessment of woody plants in the nonferrous
mining landscape (Zakamensk, Buryat Republic)**

И. В. Тимофеев, Н. Е. Кошелева

I. V. Timofeev, N. E. Kosheleva

Географический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Российская Федерация, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 119991
E-mail: vano-timofeev@yandex.ru, natalk@mail.ru

Реферат. По результатам биогеохимических исследований 2013 г. установлена степень техногенной нарушенности в микроэлементном составе хвои и коры лиственницы сибирской *Lárix sibirica* и листьев и коры березы плосколистной *Bétula platyphýlla* в зоне воздействия Джидинского W-Мо комбината в г. Закаменске (Республика Бурятия). Средняя величина суммарного коэффициента биогеохимической трансформации Z_v в целом по городу для ассимилирующих органов лиственницы и березы составляет 95 и 46 соответственно, а для многолетних – 30 и 25, что обусловлено бионакоплением по сравнению с местным фоном W, Mo, V, Pb, Bi, Cd и Co. Наиболее сильно трансформирован состав хвои лиственницы ($Z_v=320$) в промышленной зоне – вблизи хвостохранилищ комбината, завода «Литейщик» и ТЭЦ. Эколого-геохимическая оценка состояния древесных растений показала, что органы исследуемых пород отличаются избыточное содержание Pb и Fe и дефицит Mn, что указывает на нарушения в протекании фотосинтеза в условиях антропогенной нагрузки. Для листьев березы характерны очень низкие значения отношения Cu/Zn, что свидетельствует о дисбалансе в обеспечении этими элементами ферментосинтеза.

Summary. The results of the biogeochemical survey of 2013 revealed the anthropogenic transformation assessment of the trace element concentrations in needles and bark of *Lárix sibirica* and in leaves and bark of *Bétula platyphýlla* growing in the impact area of Dzhida W-Mo combine in the Zakamensk city (Buryat Republic). The average of biogeochemical transformation coefficient Z_v across the city for larch and birch assimilative organs is 95 and 46 accordingly, for longstanding organs is 30 and 25. This is because of bioaccumulation of W, Mo, V, Pb, Bi, Cd and Co. The maximum anthropogenic transformation of larch needles was revealed in industrial area ($Z_v=320$) near tail storage of combine, “Liteishchik” plant and thermal power plant. Ecological-geochemical assessment of woody plants showed that the organs were characterized by excessive content of Pb and Fe and Mn deficiency which indicated violations in the photosynthesis processes. Cu/Zn ratio values in birch leaves are very low. This demonstrates the imbalance in the supplies of these biogenic metals for enzyme synthesis.

Введение

Разработка месторождений цветных металлов оказывает значительное влияние на состояние окружающей среды и способствует возникновению городов-рудников и городов-заводов, которые находятся под воздействием высоких концентраций поллютантов. Включаясь в биогеохимический круговорот, они поступают через почву, гидросферу и атмосферу в растения. Получая микроэлементы (МЭ) из почвы и атмосферы, растения характеризуют загрязнение окружающей среды, поэтому биогеохимический мониторинг стал широко применяться в последние годы (Markert, 1993; Weiss et al., 2003; Fujiwara et al., 2011). Древесные растения играют роль специфичных «фильтров», аккумулирующих и инактивирующие многие токсичные компоненты техногенных выбросов (Beckett et al., 2000; Черенькова, 2002). Их ассимилирующие органы (хвоя и листья) наиболее богаты зольными элементами и чрезвычайно чувствительны к изменению окружающих условий (Копчик с соавт., 2008). Поэтому хвою и листья часто используют для выявления дефицита или избытка элементов в растениях и диагностики питательного режим лесных фитоценозов (Копчик с соавт., 1999; Nieminen, Derome, Saarsalmi, 2004). Содержание элементов в многолетних органах (коре, корневой системе) изучено недостаточно, а тяжелых металлов и металлоидов (ТММ) – единично (Копчик с соавт., 1999; Lindeberg, 2004; Saarela et al., 2005).

Целью настоящей работы является оценка эколого-геохимического состояния ассимилирующих (хвоя, листья) и многолетних (кора) органов лиственницы сибирской *Lárix sibirica* и березы плосколистной

Bétula platyphýlla в зоне воздействия Джидинского вольфрам-молибденового комбината (ДВМК) в г. Закаменске (Республика Бурятия), который более 60 лет вел добычу цветных металлов. При закрытии предприятия в 2001 г. не были реализованы мероприятия по охране окружающей среды, предусматривавшие ликвидацию горных выработок, рекультивацию нарушенных земель и сброс загрязненных шахтных вод в естественные водоемы. Это привело к формированию зоны экологического бедствия (Пояснительная..., 2011). Негативные последствия загрязнения изучаемой территории отразились на микроэлементном составе травянистых растений (Смирнова, Плюснин, 2013). В данной работе предполагается 1) установить степень техногенной нарушенности в микроэлементном составе ассимилирующих и многолетних органов древесных пород, 2) оценить экологическое состояние лиственницы сибирской и березы плосколистной в условиях горнопромышленных ландшафтов; 3) оценить индикаторные возможности рассматриваемых органов деревьев.

Объект исследования

Природные условия. Территория г. Закаменска площадью 45 км² находится в 460 км к юго-западу от г. Улан-Удэ и в 230 км к западу от железнодорожной станции Джиды. Она приурочена к границе двух региональных геологических структур, представленных карбонатно-терригенными толщами нижнего палеозоя Джидинского синклинория и интрузивами гранитоидов Модонкульского массива с глубиной расчленения 300–400 м. Климат резко континентальный с холодной и малоснежной зимой и коротким теплым летом; годовое количество осадков 250–300 мм, ветер преимущественно западного и юго-западного направлений (Зиновьева с соавт., 2011). В автономных позициях и на крутых склонах развиты горные дерново-таежные и дерново-карбонатные почвы под лесной растительностью. Основными ценозообразующими породами являются лиственница сибирская *Lárix sibirica* и береза плосколистная *Bétula platyphýlla* (Папов, 2007). В межкотловинных понижениях под антропогенно-нарушенной луговой, лугово-болотной растительностью в нижних частях пологих склонов и долинах рр. Модонкуль и Джиды распространены дерновые лесные почвы, а под луговой с редкими ивняками – аллювиально-луговые.

Техногенное воздействие. Градообразующее предприятие ДВМК с 1934 по 2001 г. производил 73–80 % добываемого в СССР вольфрамового концентрата. В рудах содержатся ТММ I–III классов опасности – Pb, Zn, F, Mo, W, Be, Bi, As и др. (Зиновьева с соавт., 2011). При их обогащении методом флотации применялись токсичные реагенты – керосин, серная кислота и др. Отходы обогащения складировались в 3 хвостохранилища – Джидинское (насыпное), Барун-Нарынское (гидроотвал) и аварийное. Первые два с 2000-х годов получили статус месторождений, т.к. содержат высокие концентрации W и Mo; в последнем в 2011 г. был проведен I этап рекультивации с перемещением материала в верхнюю часть Барун-Нарынского хвостохранилища. С 2010 г. компания ЗАО «Закаменск» начала добычу W-концентрата из Барун-Нарынского месторождения и складирование отходов в новое Зун-Нарынское хвостохранилище.

Функциональная структура города. В пределах г. Закаменска выделено три функциональные зоны: селитебная, промышленная, природно-рекреационная. Промышленная зона включает: ДВМК, завод «Литейщик» и ТЭЦ, расположенные южнее городской застройки, и Барун-Нарынское, Зун-Нарынское, Джидинское хвостохранилища, находящиеся западнее селитебной зоны на правом берегу р. Модонкуль. Модонкульское месторождение техногенных песков сформировалось на левом берегу, где течение реки меняет направление с меридионального на субширотное. К фоновым территориям отнесены вершины и пологие склоны холмов в долине рр. Модонкуль и Зимка.

Методы и материалы исследований

Береза плосколистная *Bétula platyphýlla* и лиственница сибирская *Lárix sibirica* изучались в середине лета 2013 г. в разных функциональных зонах города. Ассимилирующие (хвоя, листья) и многолетние (кора) органы отбирались с деревьев примерно одинакового возраста в фазу вегетации после цветения. Каждый образец представляет собой смешанную пробу с трех и более деревьев, образцы высушивались в течение суток при температуре 70–80°С. Листья, в отличие от хвои, промывались под проточной водой, а затем споласкивались дистиллятом для удаления элементов, осаждающихся на поверхности листа и не участвующих в метаболизме растений (Кошелева с соавт., 2005). Всего собрано по 32 образца листьев и коры березы и по 21 – хвои и коры лиственницы (рис. 1).

Валовое содержание 54 ТММ в пробах сухого растительного материала анализировалось масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами с индуктивно-связанной плазмой во ВНИИ минерального сы-



Рис. 1. Карта точек опробования с функциональным зонированием г. Закаменска.

рья на приборах Elan-6100 и Optima-4300 ("Perkin Elmer", США). Для подробного анализа выбрано 16 приоритетных загрязнителей, типичных для Mo-W месторождений (Геохимия..., 1990) и обладающих высокой токсичностью для живых организмов. Они относятся к I (Zn, As, Pb, Cd), II (Cr, Co, Ni, Cu, Mo, Sb), III (V, Sr, Ba, W) классам опасности, кроме того, рассмотрены Sn и Bi.

Изменения в микроэлементном составе растительности характеризует комплексный показатель – коэффициент биогеохимической трансформации:

$$Z_v = \sum_{l=1}^{n_1} E_l + \sum_{l=1}^{n_2} D_l - (n_1 + n_2 - 1),$$

где $EF_l = C_l/C_b$ и $DF_l = C_b/C_l$ – локальные коэффициенты концентрации и рассеяния соответственно, C_l и C_b – содержание МЭ в городских и фоновых пробах, n_1 , n_2 – количество МЭ с $EF_l > 1$ и $DF_l > 1$ (Касимов с соавт., 2012). Коэффициент Z_v отражает нарушение нормальных соотношений МЭ в органах растений, характерных для их фило- и онтогенетической специализации. Он является количественным выражением дисбаланса химических элементов в растениях, возникающего в результате антропогенной нагрузки. Коэффициент Z_v имеет пять градаций: минимальную (10–20), среднюю (20–30), высокую (30–40), очень высокую (40–60), чрезвычайно высокую (60–80 и более).

Экологическое состояние растений диагностировалось по величине отношений Fe/Mn, Pb/Mn и Zn/Cu (Елпатьевский, Аржанова, 1990; Новикова, Кошелева, 2007; Kosheleva et al., 2016).

Результаты и их обсуждение

Оценка техногенной биогеохимической трансформации растений. Последствия техногенного воздействия на древесные растения оценивались на основе интегрального показателя Z_v . Так как в пределах

города древесная растительность и, как следствие, точки пробоотбора расположены неравномерно, представленные карты (рис. 2) показывают лишь основные пространственные тренды полиэлементного загрязнения растений.

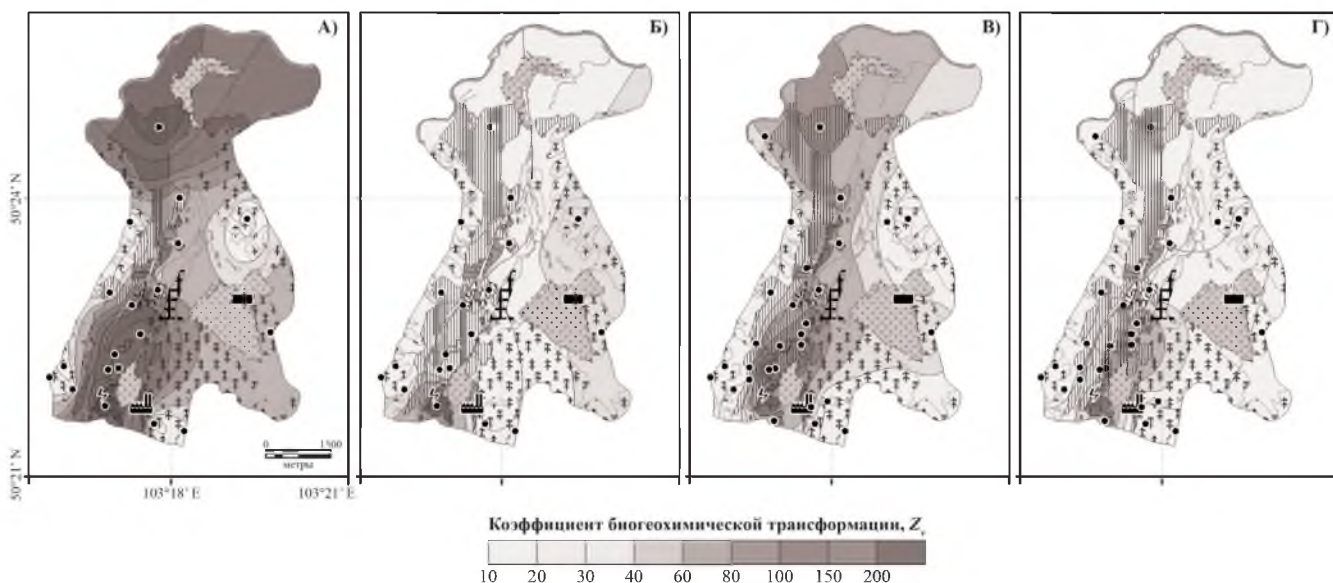


Рис. 2. Распределение коэффициента биогеохимической трансформации Z_v в хвое (А) и коре (Б) лиственницы сибирской, листья (В) и коре (Г) березы в г. Закаменск.

Хвойная и лиственная породы отличаются совершенно различным распределением коэффициента биогеохимической трансформации Z_v . Хвоя лиственницы характеризуется наиболее высокими значениями – среднее значение показателя Z_v по городу составляет 95, что определяет уровень техногенной трансформации ее микроэлементного состава как чрезвычайно высокий. Для листьев березы этот показатель равен 46, что соответствует очень высокому уровню. Основной вклад в величину Z_v для хвой вносят $Cr_{19}, W_{16}, V_{14}, Pb_{12}, Bi_9, Mo_8, Sb_7, Ni_{6.5}, Cd_{4.3}, Co_{3.3}, Sn_{2.5}$, для листьев березы – $W_8, V_7, Mo_7, Bi_{5.9}, Pb_{3.4}, Sb_{4.5}, Cd_{2.1}, Co_{2.0}$ (в нижних индексах – средние по городу значения EF_j).

В пределах города выделяются две устойчивые биогеохимические аномалии в центре и на севере города (рис. 2 А, В). Первая сформировалась в промышленной и селитебной зонах, где значения Z_v для хвой достигают 320 и 205, а для березы – 100 и 71 соответственно. Она аккумулирует поллютанты, поступающие из нескольких источников: Джидинского хвостохранилища, материал которого подвержен активной эрозии и дефляции, ТЭЦ, работающей на мазуте, и завода «Литейщик», где ведется литье чугуна, стали, бронзы и вторичная переработка металлолома; автотранспорта. Содержащиеся в выбросах и стоках предприятий ТММ поглощаются деревьями из почв и сорбируются из воздуха.

Вторая аномалия, где значения Z_v для хвой лиственницы достигают 260, а для листьев березы – 72, приурочена к селитебной зоне на севере города, к юго-западу от техногенного Модонкульского месторождения лежалых песков. Формирование этой аномалии связано преимущественно с аэрогенным поступлением МЭ. Местные метеоусловия отличаются частыми и довольно сильными ветрами (до 20 м/с), а узкая долина р. Модонкуль с высокими бортами, где находится город, способствует развитию эффекта «каньона» и переносу тонких частиц от мест складирования отходов ДВМК. Таким образом, основным фактором бионакопления поллютантов является осаждение обогащенных W, Mo, Pb, Bi, Cd, Sb, V тонкодисперсных частиц на поверхности ассимилирующих органов растений, причем наибольшее накопление свойственно лиственнице сибирской, у которой на поверхности иголок имеется восковой слой, способствующий прочной фиксации поллютантов.

Многолетние органы древесной растительности накапливают поллютанты значительно слабее – значения показателя Z_v у них заметно ниже, чем у ассимилирующих органов. Для лиственницы Z_v в среднем равен 30, для березы – 25, что определяет уровень биогеохимической трансформации как высокий и средний соответственно. Основной вклад вносят W–Pb–Bi ($EF_j=3–7.5$), Cd–Mo–Zn (1.7–3). Максимальных значений

показатель Z_v – 85 для лиственницы и 55 для березы – достигает в аномальной зоне на юге города, в непосредственной близости от завода «Литейщик» и ТЭЦ.

Экологическое состояние растений. Отношение Fe/Mn является индикатором фотосинтеза с оптимальным диапазоном 1,5–2,5, необходимым для нормального развития растений (Kabata-Pendias, 2011). Ассимилирующие органы древесных растений в г. Закаменске характеризуются различными значениями Fe/Mn в зависимости от уровня антропогенной нагрузки (табл.). В хвое оно составляет от 0,11 на фоновых территориях до 4,7 в селитебной зоне. Максимальные значения (12,3) приурочены к последней, что говорит о резком дефиците Mn и бионакоплении избытка активного закисного Fe, вызывающего хлороз вследствие отравления железом (Копылова, 2010) и стрессовое состояние растения (Лянгузова, 2010). Близкое к оптимуму соотношение $Fe/Mn = 1,75$ выявлено только в промышленной зоне. Обратная ситуация – высокая концентрация Mn – приводит к понижению концентрации активного закисного Fe, которое мобилизуется в клетках в виде окисного органофосфорного соединения, в результате чего наступает хлороз, вызванный недостатком Fe (Копылова, 2010). Такая ситуация характерна для фоновых и природно-рекреационных условий, где отношение Fe/Mn в хвое составляет 0,11–0,22. Листья березы во всех функциональных зонах испытывают резкий недостаток Fe и избыток Mn ($Fe/Mn=0,11–0,63$). Максимальные значения Fe/Mn находятся в пределах оптимального диапазона – 2,4.

Таблица

Показатели экологического состояния ассимилирующих и многолетних органов древесных растений в различных функциональных зонах г. Закаменска

Ф-ная зона	Показатель					
	Fe/Mn		Pb/Mn		Cu/Zn	
	среднее	min-max	среднее	min-max	среднее	min-max
Хвоя лиственницы сибирской						
B	0,11	0,06–0,17/	0,0005	0,0002–0,0008	0,29	0,28–0,31
R	0,22	0,06–0,56/	0,002	0,0004–0,005	0,31	0,28–0,34
S	4,68	0,41–12,37/	0,042	0,003–0,125	0,29	0,2–0,36
I	1,75	0,68–2,82/	0,011	0,006–0,34	0,28	0,23–0,34
Листья березы плосколистной						
B	0,11	0,08–0,16	0,0004	0,0003–0,0004	0,07	0,05–0,1
R	0,14	0,07–0,4	0,001	0,0002–0,002	0,07	0,03–0,11
S	0,56	0,09–1,62	0,006	0,0006–0,032	0,05	0,03–0,1
I	0,63	0,08–2,39	0,002	0,0004–0,003	0,03	0,03–0,05
Кора лиственницы сибирской						
B	1,99	0,25–3,4	0,02	0,002–0,031	0,37	0,3–0,44
R	0,97	0,25–1,7	0,02	0,002–0,05	0,37	0,26–0,56
S	4,49	1,5–10,8	0,05	0,005–0,12	0,42	0,21–0,99
I	5,68	0,8–10,6	0,06	0,008–0,11	0,62	0,58–0,67
Кора березы плосколистной						
B	0,04	0,02–0,06	0,0004	0,0003–0,0004	0,06	0,04–0,07
R	0,02	0,01–0,06	0,0004	0,00004–0,0008	0,07	0,04–0,1
S	0,21	0,01–1,6	0,002	0,0001–0,006	0,05	0,03–0,1
I	0,13	0,01–0,5	0,001	0,0003–0,004	0,05	0,04–0,06

Примечание: B – фоновые территории; функциональные зоны города: R – природно-рекреационная, S – селитебная, I – промышленная.

Соотношение Fe/Mn в многолетних органах древесных растений имеет общие черты с ассимилирующими. Кора лиственницы характеризуется минимальными значениями Fe/Mn в природно-рекреационных (0,97) и фоновых (1,99) условиях. При увеличении уровня антропогенной нагрузки отношение Fe/Mn довольно резко изменяется: в селитебной оно составляет 4,5, в промышленной – 5,7, что в 1,8 и 2,3 раза соответственно превышает верхнюю границу оптимума. Подобные же значения были получены и при изучении лесных экосистем в зоне влияния комбината «Североникель» в Кольской субарктике (Копчик с соавт., 2016). Кора березы отличается еще более резким, чем листья недостатком Fe и избытком Mn. Отношение Fe/Mn в

природно-рекреационной зоне составляет в среднем 0,02, что в 75 раз ниже нижней границы оптимума. Во всех остальных функциональных зонах оно колеблется от 0,04 до 0,21.

Максимально допустимая концентрация Fe – 240 мг/кг сухой массы (Копылова 2011) – превышена в ассимилирующих органах деревьев в промышленной и окружающей ее селитебной зонах, в коре лиственницы практически во всех пробах, а в коре березы – только в промзоне. Критическая концентрация – 750 мг/кг сухой массы (Копылова 2011) – превышена в локальных аномалиях: в коре лиственницы – в промышленной, достигая значений 1800 мг/кг, и селитебной зонах, в хвое – в селитебной. Фитотоксичная концентрация Mn для древесных растений составляет 500 мг/кг сухой массы (Казанцев, 2008). Ее превышение выявлено у березы во всех органах и во всех функциональных зонах, а у лиственницы – только в ассимилирующих органах на фоновых и природно-рекреационных территориях. Бионакопление Mn при отсутствии или минимальном уровне антропогенного воздействия, скорее всего, связано с тем, что в условиях кислой среды, при $pH < 5,7$, этот элемент переходит в наиболее подвижную и доступную для растений форму Mn^{2+} (Кулагин, 2005). Известно, что лиственница сибирская имеет «ферралистный» состав золы и является концентратом этого элемента (Башкин, Касимов, 2004), а в листьях березы, произрастающей в условиях города, снижается уровень железа и одновременно возрастает уровень Mn. Подобное нарушение в соотношении элементов-антагонистов в ассимиляционных органах при техногенном загрязнении отмечалось и другими авторами (Kabata-Pendias, 2011; Копылова, Якимова, 2011).

Отношение Pb/Mn характеризует соотношение техногенного и биофильного элементов, т.е. уровень техногенной нагрузки. Оптимум для незагрязненной растительности суши получен путем деления кларков этих элементов (Добровольский, 2003), он составляет 0,006, что свидетельствует об очень малой доле техногенных элементов, не участвующих в физиологических процессах, в микроэлементном составе растений. Избыток Pb в растениях ингибирует дыхание и подавляет процесс фотосинтеза, вызванное нарушением реакций переноса электронов (Kabata-Pendias, 2011).

Ассимилирующие органы березы во всех функциональных зонах Закаменска практически не испытывают техногенного пресса, т.к. средние значения отношения Pb/Mn составляют 0,0004–0,006. Выявлена локальная аномалия с максимумом 0,032 в селитебной зоне вблизи основной транспортной артерии города – ул. Ленина, которая является источником Pb. У хвои лиственницы минимальные значения Pb/Mn выявлены в фоновых (0,0005) и природно-рекреационных (0,002) условиях, а максимальные приурочены к селитебной зоне, где среднее Pb/Mn составляет 0,04, а точечное – 0,339, что более чем в 6 и 55 раз соответственно превышает уровень для незагрязненной растительности.

Многолетние органы, как правило, аккумулируют более значительные количества поллютантов (Щербенко с соавт., 2008). Отношение Pb/Mn показывает, что с ростом техногенной нагрузки происходит повышение содержания Pb. Однако в коре березы во всех функциональных зонах города рассматриваемый показатель не превышает уровень для незагрязненной растительности (0,0004–0,002). В отличие от нее, кора лиственницы сибирской характеризуется минимальными средними значениями в фоновых условиях 0,02 и максимальным – в промышленной зоне 0,06, достигая в локальных аномалиях величины 0,119, что в 20 раз выше нормального уровня.

Максимально допустимая концентрация Pb составляет 0,5–1,2 мг/кг сухого вещества (Сибиркина, 2014), однако, критическое содержание для древесных растений точно не установлено. Для большинства культурных растений превышение уровня 10 мг/кг сухого вещества считается критичным (Рэуце, Кырстя, 1986). При этом Pb по сравнению с другими МЭ представляет меньшую опасность, т.к. прочно удерживается органическими и минеральными коллоидами (Vega et al., 2007; Kabata-Pendias, 2011). Невысокая фитотоксичность этого элемента объясняется также наличием в растениях хорошо действующей системы инактивации.

Сравнение содержания Pb в древесной растительности различных функциональных зон Закаменска с максимально допустимой концентрацией (рис. 3А) показало, что наибольший техногенный пресс испытывает кора лиственницы сибирской, в которой средние концентрации Pb составляют 5,8–9,9 мг/кг, а в локальных аномалиях селитебной и промышленной зон достигают 25 и 19 мг/кг соответственно. Первая располагается в центре города, рядом с р. Модонкуль, где в летний период действует брод через реку. Источником Pb является, скорее всего, масла, бензин и выхлопы автотранспорта. Во второй аномалии источником являются выбросы завода «Литейщик» и ТЭЦ. Активное бионакопление Pb обусловлено механическим осаждением загрязненной пыли на поверхности коры благодаря ее шероховатой структуре. В хвое лиственницы наибольшие средние значения свойственны для селитебной зоны (3,3 мг/кг), достигая в локальных аномалиях

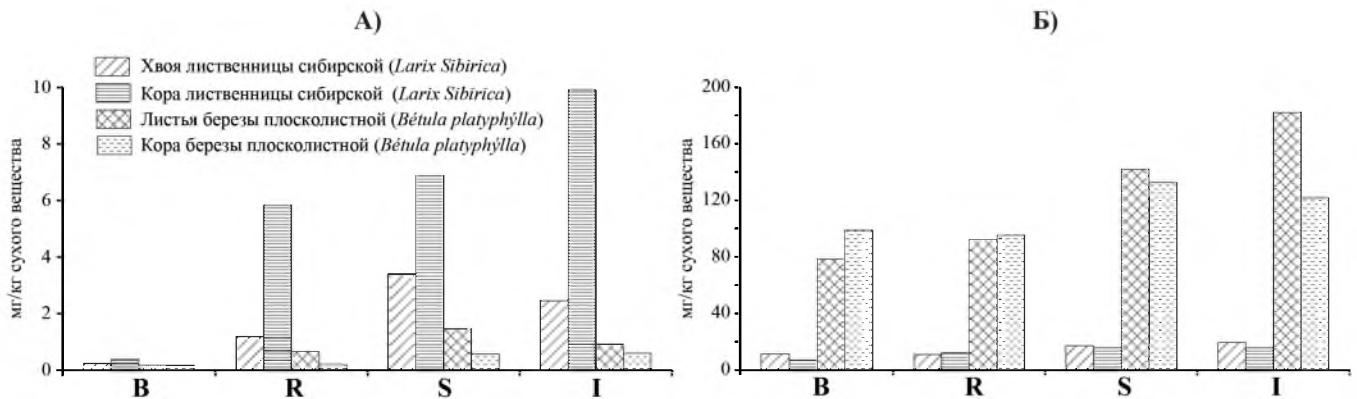


Рис. 3. Средние содержания Pb (А) и Zn (Б) в ассимилирующих и многолетних органах древесных растений в различных функциональных зонах г. Закаменск.

лий значений в 9,1 мг/кг. Листья и кора березы характеризуются в целом низкими концентрациями Pb во всех зонах, за исключением селитебной, где содержание в листьях достигает 1,5 мг/кг.

Таким образом, хвойные растения более активно накапливают Pb, чем лиственные. Это можно объяснить как физиологическими особенностями ассимилирующих органов – на хвое имеется восковой слой кутикулы, который прочно связывает МЭ (Muller, Riederer, 2005; Gandois, Probst, 2012), так и методикой пробоподготовки – осаждающиеся на поверхности листьев березы элементы удалялись путем их промывания дистиллированной водой.

Отношение Zn/Cu определяет степень пропорциональности в обеспечении этими биометаллами процессов ферментосинтеза. Оптимальной Cu/Zn для незагрязненной растительности суши является величина 0,27 (Елпатьевский, Аржанова, 1990). В ассимилирующих и многолетних органах березы плосколистной во всех функциональных зонах г. Закаменска средние отношения Cu/Zn составили 0,03–0,07, что вызвано высокими концентрациями Zn в растениях (табл.). Хвоя лиственницы характеризуется близкими к оптимуму значениями – 0,28–0,31 при различных уровнях антропогенной нагрузки. Наибольший дисбаланс в обеспечении процессов синтеза ферментов испытывают древесные растения селитебной зоны (0,36). Величины Cu/Zn в коре лиственницы распределены аналогично: минимальные значения (0,37), в 1,4 раза превышающие оптимальные, приурочены к фоновым и природно-рекреационным ландшафтам, максимальные (0,62) – к селитебной зоне. В промзоне в точечных аномалиях соотношение Cu/Zn достигает 0,99, что говорит об отсутствии баланса в обеспечении синтеза ферментов.

Корреляционный анализ обнаружил положительную связь между концентрациями Cu и Zn в ассимилирующих органах березы и лиственницы ($r=0,65$ и $0,88$ соответственно). Это не согласуется с ранее опубликованными данными о том, что Cu и Zn являются антагонистами, каждый из них может вследствие взаимной конкуренции ингибировать поглощение другого корневой системой, поскольку механизм поглощения этих металлов один и тот же (Kabata-Pendias, 2011). Подобное противоречие можно объяснить тем, что полученные отношения Cu/Zn незначительно или вовсе не превышают оптимальные для незагрязненной растительности суши, а также тем, что основное поступление МЭ происходит в результате выпадений из атмосферы, роль корневого поглощения незначительна. Для многолетних органов березы и лиственницы корреляционная зависимость отсутствует, значения r 0,56 и 0,57 незначимы при соответствующих длинах выборок $n = 21$ и 32 , т.е. рассматриваемые МЭ в коре, в отличие от их распределения в ассимилирующих органах, накапливаются независимо друг от друга.

Cu относят к истинным биоэлементам, так как она всегда присутствует в почвах, растениях, тканях животных и участвует в разнообразных метаболических реакциях. Она входит в состав пластоцианина, осуществляющего перенос электронов между фотосистемой II и фотосистемой I, входит в состав медьсодержащих белков и ферментов, которые катализируют окисление аскорбиновой кислоты, дифенолов и гидроксиглирование монофенолов (Кулагин, 2005). Критическое значение Cu – 20 мг/кг сухого вещества (Казанцев, 2008). Средние значения в ассимилирующих и многолетних органах древесных растений в различных функциональных зонах Закаменска ниже фитотоксичного значения – 3,2–9,4 мг/кг. Максимальная концентрация в хвое лиственницы 15 мг/кг зафиксирована в локальной аномалии в промышленной зоне.

В растениях Zn участвует в окислительно-восстановительных процессах, стабилизирует воздушный обмен, влияет на фотосинтез, образует аминокислоты триптофана (Кулагин, 2005). Фитотоксичная концентрация составляет 300 мг/кг сухого вещества, которая в пределах исследуемого участка не превышена. С ростом антропогенной нагрузки во всех органах древесных растений содержание Zn увеличивается (рис. 3Б): минимальные значения (7,2–99 мг/кг) выявлены в фоновых и природно-рекреационных условиях, а максимальные – в промышленной зоне (19,5–182). Береза, в отличие от лиственницы, является более активным концентратором Zn: средние концентрации в листьях и коре березы варьируют в диапазоне 78,5–182 и 99–132 мг/кг сухого вещества соответственно, для хвои и коры лиственницы он составляет 11,5–19,5 и 7,2–15,8. Наибольшие концентрации Zn характерны для ассимилирующих органов березы. Так как при пробоподготовке листья березы промывались водой, то основным источником, скорее всего, являются загрязненные почвы. Подобные результаты были получены и другими исследователями при изучении МЭ в древесных породах Европы (Korpponen et al., 2001; Brekken, Steinnes, 2004; Margui et al., 2007).

Выводы

Выполненные биогеохимические исследования показали, что древесные растения в г. Закаменске испытывают чрезвычайно сильное техногенное воздействие. Техногенная трансформация микроэлементного состава ассимилирующих и многолетних органов характеризовалась суммарным коэффициентом Z_v , который является количественным выражением дисбаланса химических элементов в растениях, возникающего в результате антропогенной нагрузки. Ассимилирующие органы лиственницы и березы более активно накапливают МЭ в расчете на сухое вещество, чем многолетние, что указывает на базипетальный тип их распределения. Основной вклад в величину Z_v для хвои лиственницы вносят Cr, W, V, Pb, Bi, Mo, Sb, Ni, Cd, Co, Sn, для листьев березы – W, V, Mo, Bi, Pb, Sb, Cd, Co. Наибольшие значения коэффициентов Z_v выявлены у хвои лиственницы сибирской, что объясняется более прочной фиксацией пылевых выпадений МЭ из атмосферы восковым слоем.

В пределах города выделены две устойчивые биогеохимические аномалии в центре и на севере города. В первой значения Z_v для хвои достигают 205–320, а для березы – 71–100. Источником ТММ служат хвостохранилища, ТЭЦ и завод «Литейщик». Вторая аномалия со значениями Z_v для хвои лиственницы до 260, а для листьев березы – 72, приурочена к селитебной зоне, куда ТММ поступают аэрогенным путем от техногенного Модонкульского месторождения лежалых песков.

Диагностика экологического состояния городских древесных растений по отношениям Fe/Mn и Pb/Mn выявила нарушения в протекании процессов фотосинтеза, наиболее выраженные в селитебной зоне. Наибольшие значения Fe/Mn (4,7) и Pb/Mn (0,042) зафиксированы в хвое лиственницы. Первое свидетельствует о резком дефиците Mn и бионакоплении избытка активного закисного Fe, который может вызывать хлороз и стрессовое состояние растений, а второе – об избытке Pb, который ингибирует дыхание и подавляет процесс фотосинтеза. Значения отношения Cu/Zn 0,28–0,31 у хвои и коры лиственницы сибирской незначительно отклоняются от оптимальных для незагрязненной растительности суши. У березы наблюдался дисбаланс в содержании Cu и Zn с отношением Cu/Zn 0,03–0,07.

В качестве индикатора загрязнения окружающей среды за вегетационный и многолетний период целесообразно использовать хвою и кору лиственницы сибирской *Larix sibirica*.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. – Л.: Агропромиздат, 1987. – 142 с.
- Башкин В. Н., Касимов Н. С. Биогеохимия. – М.: Научный мир, 2004. – 648 с.
- Геохимия окружающей среды / Ю. Е. Сает, Б. А. Ревич, Е. П. Янин и др. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
- Елпатьевский П. В., Аржанова В. С. Геохимия ландшафтов и техногенез. – М.: Наука, 1990. – 196 с.
- Зиновьева И. Г., Соколов А. В., Федоров И. Б., Шульгина Л. И., и др. Вторая очередь мероприятий по ликвидации экологических последствий деятельности Джидинского вольфрамо-молибденового комбината в Закаменском районе Республики Бурятия: Предпроектные исследования. Научно-технический отчет. – Чита: ООО «Гидроспецстрой», 2011. – 213 с.
- Казанцев И. В. Экологическая оценка влияния железнодорожного транспорта на содержание тяжелых металлов в почвах и растениях полосы отвода: автореф. дисс. ... канд. биол. наук. – Самара, 2008. – 18 с.
- Касимов Н. С., Битюкова В. Р., Кислов А. В., Кошелева Н. Е., Никифорова Е. М., Малхазова С. М., Шартова Н. В. Проблемы экогеохимии крупных городов // Охрана и разведка недр, 2012. – № 7. – С. 8–13.
- Копчик Г. Е., Копчик С. В., Омлюд Д. Трансформация элементного состава растений лесных биогеоценозов северной тайги под воздействием атмосферного загрязнения // Вестник МГУ. Сер. Почвоведение, 1999. – № 3. – С. 37–49.

Копцик Г. Н., Копцик С. В., Смирнова И. Е., Кудрявцева А. Д., Турбабина К. А. Реакция лесных экосистем на сокращение атмосферных промышленных выбросов в Кольской Субарктике // Журнал общей биологии, 2016. – Т. 77, № 2. – С. 147–164.

Копцик Г. Н., Лукина Н. В., Копцик С. В., Щербенко Т. А., Ливанцова С. Ю. Поглощение макроэлементов и тяжелых металлов елью при атмосферном загрязнении на Кольском полуострове // Лесоведение, 2008. – № 2. – С. 3–12.

Копылова Л. В. Аккумуляция железа и марганца в листьях древесных растений в техногенных районах Забайкальского края // Известия Самарского научного центра РАН, 2010. – Т. 12. № 1(3). – С. 709–712.

Копылова Л. В., Якимова Е. П. Особенности накопления металлов древесными растениями в условиях городской среды // Ученые записки Забайкальского гос. ун-та. Серия: Естественные науки, 2013. – №1 (48). – С. 102–107

Кошелева Н. Е., Макарова М. Г., Новикова О. В. Тяжелые металлы в листьях древесных пород городских ландшафтов // Вестник МГУ Сер. 5. География, 2005. – № 3. – С. 74–81

Кулагин А. А. Древесные растения и биологическая консервация промышленных загрязнителей / А. А. Кулагин, Ю. А. Шагиева, Г. С. Розенберг. – М.: Наука, 2005. – 190 с.

Лянгузова И. В. Толерантность компонентов лесных экосистем Севера России к аэротехногенному загрязнению. Автореф. дисс. ... д.б.н. – СПб: Ботан. ин-т им. В.Л. Комарова РАН. 2010. – 39 с.

Новикова О. В., Кошелева Н. Е. Эколого-геохимическая оценка состояния древесной растительности г. Кито (Эквадор) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5. География, 2007. – № 6. – С. 43–48.

Панов А. П. Реализация природоохранных мероприятий, связанных с закрытием Джидинского вольфрамово-молибденового комбината г. Закаменска; оценка экологической ситуации в прилегающей зоне бывшего ДВМК: Пояснительная записка. – Улан-Удэ: ФГОУ ВПО «Бурятская государственная сельскохозяйственная академия им. В. Р. Филиппова», 2007 – 259 с.

Пояснительная записка о ходе реализации республиканской целевой программы «Экологическая безопасность в республике Бурятия на 2009–2011 годы и на период до 2017 г.» – Улан-Удэ: Министерство природных ресурсов Республики Бурятия, 2011 г.

Рэце К., Кырстя С. Борьба с загрязнением почвы. – М.: Агропромиздат, 1986. – 222 с.

Смирнова О. К., Плюснин А. М. Джидинский рудный район (проблемы состояния окружающей среды). – Улан-Удэ: Издательство Бурятского научного центра СО РАН, 2013. – 181 с.

Черненко Т. В. Реакция растительности на промышленное загрязнение. – М.: Наука, 2002. – 191 с.

Школьник М. Я. Микроэлементы в жизни растений. – Л.: Наука, 1974. – 324 с.

Щербенко Т. А., Копцик Г. Н., Гроненберг Б.-Я., Лукина Н. В., Ливанцова С. Ю. Поглощение элементов питания и тяжелых металлов сосной в условиях атмосферного загрязнения // Вестник Моск. ун-та. Серия 17. Почвоведение, 2008. – №2. – С. 9–15.

Beckett K. P., Freer-Smith P. H., Taylor G. Effective tree species for local air quality management // Journal of Arboriculture, 2000. – Vol. 26, №1 – P. 12–19.

Brekken A., Steinnes E. Seasonal concentrations of cadmium and zinc in native pasture plants: Consequences for grazing animals // Science of the Total Environment, 2004. – Vol. 326 – P. 181–195.

Fujiwara F. G., Gómez D. R., Dawidowski L., Perelman P., Faggie Ana. Metals associated with airborne particulate matter in road dust and tree bark collected in a megacity (Buenos Aires, Argentina) // Ecological Indicators, 2011. – Vol. 11, Is. 2 – P. 240–247.

Gandois L., Probst A. Localisation and mobility of trace metal in silver fir needles // Chemosphere, 2012. – Vol. 87. – P. 204–210.

Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition. – CRC Press, 2011. – 548 p.

Kopponen P., Utriainen M., Lukkari K., Suntioinen S., Kaˆrenlampi L., Kaˆrenlampi S. Clonal differences in copper and zinc tolerance of birch in metal-supplemented soils // Environmental Pollution, 2001. – Vol. 112, Is. 1. – P. 89–97.

Kosheleva N. E., Timofeev I. V., Kasimov N. S., Kisselyova T. M., Alekseenko A. V., Sorokina O.I. Trace Element Composition of Poplar in Mongolian Cities // Biogenic–Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems. Eds. O. V. Frank-Kamenetskaya, E. G. Panova, D. Yu. Vlasov. – Springer International Publishing AG, Switzerland, 2016. – P. 165–178.

Lindeberg J. X-ray Based Tree Ring Analyses. Doctoral Thesis. – Umea: Swedish University of Agricultural Sciences, 2004. – 25 p.

Margui E., Queralt I., Carvalho M.L., Hidalgo M. Assessment of metal availability to vegetation (*Betula pendula*) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features // Environmental Pollution, 2007. – Vol. 145, Iss. 1. – P. 179–184.

Markert B. Instrumental analysis of plants. Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in Terrestrial Environment. – VCH, Weinheim, 1993. – P. 65–103.

Müller C., Riederer M. Plant surface properties in chemical ecology // Journal of Chemical Ecology, 2005. – Vol. 31 (11). – P. 2621–2651.

Nieminen T. M., Derome J., Saarsalmi A. The applicability of needle chemistry for diagnosing heavy metal toxicity to trees // Water, Air, Soil Pollut., 2004. – Vol. 157. – P. 269–279.

Saarela K.-E., Harju L., Rajander J., Lill J.-O., Heselius S.-J., Lindroos A., Mattsson K. Elemental analyses of pine bark and wood in an environmental study // *Science of The Total Environment*, 2005. – Vol. 343. Is. 1–3. – P. 231–241.

Weiss P., Offenthaler I., Ohlinger R., Wimmer J. Higher plants as accumulative bioindicators // *Bioindicators & Biomonitoring, Principles, Concepts and Applications* / Markert B., Breure A. M., Zechmeister H. G. (Eds.). – Elsevier, Amsterdam, 2003. – Vol. 6. – P. 465–500.