

Федеральное агентство научных организаций

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ им. А.П.ВИНОГРАДОВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИГХ СО РАН)

УДК 550.4

№ госрегистрации АААА-А17-  
117041910034-5

Инв. № \_\_\_\_\_

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИГХ СО РАН,  
д.г.-м.н.

\_\_\_\_\_ А. Б. Перепелов  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Факторы, определяющие изменение среды и климата Центральной Азии в кайнозое  
по теме:

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭКОСИСТЕМ  
ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРИРОДНЫХ И  
ТЕХНОГЕННЫХ ФАКТОРОВ  
(промежуточный)

Приоритетное направление IX.127. Динамика и механизмы изменения ландшафтов,  
климата и биосферы в кайнозое. История четвертичного периода

Шифр программы: IX.127.1.

Шифр темы: 0350-2016-0027

Протокол Ученого совета ИГХ СО РАН  
№ 1 от «16» января 2018 г.

Руководитель темы

Кандидат биологических наук

\_\_\_\_\_ М. В. Пастухов  
(подпись, дата)

Иркутск, 2018

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель проекта кандидат биологических наук	_____	М. В. Пастухов (введение, раздел 3.3, заключение)
	подпись, дата	
Ответственные исполнители проекта:		
доктор геолого-минералогических наук	_____	В. И. Гребенщикова (раздел 1.1)
	подпись, дата	
доктор технических наук	_____	И. Е. Васильева (раздел 1.2)
	подпись, дата	
кандидат геолого-минералогических наук	_____	Г. А. Белоголова (раздел 2.1)
	подпись, дата	
кандидат геолого-минералогических наук	_____	О. Н. Гордеева (раздел 2.2)
	подпись, дата	
кандидат геолого-минералогических наук	_____	О. А. Склярова (раздел 3.1)
	подпись, дата	
кандидат геолого-минералогических наук	_____	В. И. Полетаева (раздел 3.2)
	подпись, дата	

## РЕФЕРАТ

Отчет 28 с., 14 рис., 1 табл., 12 источников, 1 прил.

Ключевые слова: геохимия, мониторинг, природные и техногенные ландшафты, водные экосистемы, распределение и миграция химических элементов, геохимическая трансформация, стандартные образцы, Прибайкалье.

Цель исследований: на основе эколого-геохимических исследований выявить особенности распределения химических элементов в водных и наземных экосистемах Восточной Сибири и определить главные факторы, определяющие поведение макро- и микрокомпонентов в абиотических и биотических компонентах окружающей среды. Создать эталонные геохимические объекты (стандартные образцы) для изучения и оценки состояния окружающей среды. Изучить процессы мобилизации-иммобилизации химических элементов в почвах и их влияние на биодоступность для растений, провести биогеохимические исследования преобразований в системе «почва-растение» под воздействием ризобактерий.

Задание на 2017 г.: 1). Изучение особенностей распределения токсичных элементов в снеговом покрове и почвах районов Прибайкалья, подверженных техногенному воздействию. Определение физико-химических факторов, контролирующих поведение элементов присутствующих в газопылевых выбросах алюминиевых производств, в системе «аэрозоли – атмосферные осадки – почвы». 2). Изучение миграционной активности Hg в ризосферной части почвы и особенности ее аккумуляции в культурных растениях техногенных экосистем под влиянием отдельных штаммов почвенных бактерий. Изучение органических комплексов ртути в почвах техногенных зон. Влияние органического вещества почвы на биодоступность ртути для растений. 3). Создание эталонных геохимических объектов (стандартных образцов) и разработка аналитических методик метрологического обеспечения для изучения и оценки состояния окружающей среды с высокой точностью. 4). Изучение поведения РЗЭ в малых притоках озера Байкал с оценкой влияния литологического строения водосборных бассейнов. 5). Определение закономерностей изменения гидрохимического состава Братского водохранилища. 6). Количественная оценка маркеров стрессорного воздействия ртути на клетки органов-мишеней у рыб.

Основные результаты исследований:

1. С помощью усовершенствованной методики ГИС-анализа выявлены зоны специфичного загрязнения Шелеховского промышленного района. Численно определена техногенная нагрузка возникшая в результате деятельности Иркутского алюминиевого завода и Ново-Иркутской ТЭС. Создана физико-химическая модель, включающая основные химические элементы, присутствующие в газопылевых выбросах, позволяющая исследовать взаимодействие

техногенных пылеаэрозолей с атмосферными осадками и почвами, определять формы существования токсичных элементов в почвах и природных водах. Данная модель, в совокупности с ГИС-технологиями, может быть успешно применима для идентификации источников загрязнения в техногенных зонах с различной спецификой производств.

2. Создан новый, не имеющий аналогов в России, многоэлементный стандартный образец (СО) состава хвои сосны – ХСС-1, предназначенный для градуировки и аттестации методик, применяемых при определении состава биологических материалов растительного происхождения различными методами химического анализа, а также контроля правильности их результатов при изучении и оценке состояния окружающей среды.

3. Выявлены значительные различия в фазовом состоянии Hg и особенности ее аккумуляции в растениях двух техногенных зон Прибайкалья – хлор-щелочного производства и металлургического завода. Установлено, что геохимическая активность ртути в почве, наряду с физико-химическими свойствами почв, зависит от форм ее нахождения и влияния почвенных ризобактерий. Полученные результаты могут иметь практическое применение в растениеводстве, для ремедиации почв и в области экобиотехнологий.

4. Для воды крупных и малых притоков оз. Байкал впервые получены концентрации редкоземельных элементов и определены формы их миграции. Распределение РЗЭ в реках имеет яркий индивидуальный характер и определяется взаимодействием воды и пород подземных аквафер, питающих притоки озера. Показано, что распределение РЗЭ в воде малых рек можно использовать в качестве реперов для экспресс-определения литологии водосборных бассейнов.

5. Результаты многолетних наблюдений (2003-2017 гг.) выявили высокую степень зависимости основного ионного состава вод Братского водохранилища от природных факторов его формирования, что обеспечивает относительное постоянство содержания макроэлементов. Техногенные факторы, влияющие на состав вод, связаны с поступлением элементов из Усольской промзоны и колебаниями уровня воды. Полученные данные могут являться основой для проведения мониторинговых работ по состоянию водохранилища.

6. Изучены активные формы кислорода в ткани печени у рыб подверженных ртутной интоксикации. Установлено, что по сравнению с контролем, у экспериментальных рыб в отдельных участках печени этот показатель возрастает в 3,5 раза, что указывает на структурно-функциональные повреждения митохондрий и формирование энергодефицита, в итоге приводящее к существенному нарушению метаболизма и гибели гидробионтов. Полученные новые результаты вносят свой вклад в понимание процессов ртутной интоксикации позвоночных животных.

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ .....	2
РЕФЕРАТ .....	3
ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ .....	6
ВВЕДЕНИЕ .....	7
1 Исследование особенностей изменения химического состава компонентов окружающей среды в системе: «атмосферные осадки–почва–вода» в зависимости от степени техногенной нагрузки. Создание стандартных образцов для изучения и оценки состояния окружающей среды .....	8
1.1 Исследование геоэкологических и геохимических особенностей снегового покрова в зоне влияния алюминиевого завода.....	8
1.2 Создание эталонных геохимических объектов (стандартных образцов) для изучения и оценки состояния окружающей среды с высокой точностью .....	11
2 Изучение влияния различных факторов на трансформацию биогеохимических процессов в системе «почва–растение» при техногенном воздействии.....	13
2.2 Изучение миграционной активности Hg в ризосферной части почвы и особенности ее аккумуляции в растениях техногенных экосистем под влиянием отдельных штаммов ризобактерий .....	13
2.3 Изучение органических комплексов ртути в почвах техногенных зон. Влияние органического вещества почвы на биодоступность ртути для растений .....	15
3 Изучение специфики химического состава водных экосистем Прибайкалья при воздействии природных и техногенных факторов .....	18
3.1 Изучение поведения редкоземельных элементов в малых притоках озера Байкал с оценкой влияния литологического строения водосборных бассейнов.....	18
3.2 Определение закономерностей изменения гидрохимического состава Братского водохранилища.....	20
3.3 Оценка маркеров стрессорного воздействия ртути на клетки органов-мишеней у рыб .....	22
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	25
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	27
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	28

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Кларки – числа, выражающие среднее содержание (в %) химического элемента в геохимической системе (литосфере, подземных водах и т.д.).

Поллютанты – различные химические вещества, которые при накоплении в атмосфере в высоких концентрациях могут вызывать ухудшение здоровья человека и животных.

Аквафера – бассейн подземных вод.

Паттерны – распределение элементов при графическом отображении.

Ризосферные бактерии – сообщество бактерий обитающих в узкой зоне почвы, непосредственно окружающей корни растений.

Окислительное фосфорилирование – метаболический путь, при котором энергия, образовавшаяся при окислении питательных веществ, запасается в митохондриях клеток в виде аденозинтрифосфорной кислоты.

В настоящем отчете применены следующие обозначения и сокращения:

ИркАЗ – Иркутский алюминиевый завод

НИ ТЭЦ – Ново-Иркутская теплоэлектростанция

РСМА - рентгеноспектральный микроанализ

ИСП-МС - Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ПДК – предельно допустимая концентрация

СО – стандартный образец

ХСС-1 – состав хвои сосны (стандартный образец)

ЛБ-1 – лист березы (стандартный образец)

ТР-1 – травосмесь (стандартный образец)

ЭК-1 – элодея канадская (стандартный образец)

Кб – коэффициент биологической аккумуляции

УХП – хлор-щелочное предприятие «Усольехимпром»

СХП – хлор-щелочное предприятие «Саянскхимпласт»

оз. – озеро

РЗЭ - редкоземельные элементы (лантаноиды, от La до Lu).

р. – река

АФК – активные формы кислорода

ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота

## ВВЕДЕНИЕ

Техногенная эмиссия в природную среду большого количества элементов и значительное увеличение их концентраций нарушает естественную геохимическую обстановку биосферы и приводит к ухудшению условий существования не только животных и растений, но и самого человека. Решение проблемы загрязнения верхней оболочки Земли химическими элементами и определение источника их поступления (природного, техногенного, трансрегионального переноса) является одной из важнейших задач геоэкологии и смежных с ней наук. Одним из способов, направленных на обеспечение единства измерений и получение надёжной аналитической информации, является создание многоэлементных стандартных образцов (СО) природных и измененных под влиянием техногенеза сред, что является одной из важнейших задач проекта. Изучение форм нахождения микроэлементов, тяжелых металлов в техногенно загрязненных почвах крайне важно для выяснения механизмов их мобилизации-иммобилизации, особенно в условиях техногенного загрязнения. Исследования миграции элементов-токсикантов (Hg, Pb, Cd, As и др.) в почвенно-растительном покрове Южного Прибайкалья и изучение воздействия микробиологических стимуляторов роста растений на аккумуляцию тяжелых металлов растениями имеют особую актуальность, вследствие расположения техногенных источников на территории или вблизи мест проживания людей. Одной из актуальных проблем современного мира считается уменьшение запасов и снижение качества питьевой воды, что предопределяет задачу о сохранении водных ресурсов. Уникальным модельным объектом для изучения поведения химических элементов в гидросфере является единая водная система, включающая в себя как естественный водоем – оз. Байкал, так и 4 искусственных Ангарских водохранилища, в разной степени подверженные техногенной нагрузке. В связи с чем, одним из направлений исследований проекта является выявление факторов, влияющих на распределение, накопление, преобразование форм и миграцию макро- и микроэлементов в воде, донных отложениях и трофических цепях гидробионтов водоемов Байкало-Ангарской водной системы. Обозначенные выше проблемы предопределили цель исследований, проводимых по проекту: на основе эколого-геохимических исследований выявить особенности распределения химических элементов в водных и наземных экосистемах Восточной Сибири и определить главные факторы, определяющие поведение макро- и микрокомпонентов в абиотических и биотических компонентах окружающей среды. Создать эталонные геохимические объекты (стандартные образцы) для изучения и оценки состояния окружающей среды. Изучить процессы мобилизации-иммобилизации химических элементов в почвах и влияние их на биодоступность для растений, провести биогеохимические исследования преобразований в системе «почва-растение» под воздействием различных штаммов ризосферных бактерий в зонах техногенного воздействия.

1 Исследование особенностей изменения химического состава компонентов окружающей среды в системе: «атмосферные осадки–почва–вода» в зависимости от степени техногенной нагрузки. Создание стандартных образцов для изучения и оценки состояния окружающей среды

1.1 Исследование геоэкологических и геохимических особенностей снегового покрова в зоне влияния алюминиевого завода

Изучено распределение Al, Be, F и других элементов в системе «снеговой – почвенный покровы» в г. Шелехов и его пригороде. Промышленный профиль города определяют алюминиевый завод (ИрАЗ) и теплоэнергетика (НИ ТЭЦ). Минеральный состав снегового покрова, определялся с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Определение элементного состава снеговой воды и твердого осадка снега выполнялось методом ИСП-МС и атомной адсорбции, графические материалы были получены с помощью программ «CorelDRAW X7», «Surfer 11», «Grapher 10», все моноэлементные и полиэлементные карты и карты-схемы были подготовлены, построены и обработаны в «QGIS Desktop 2.18». Физико-химическое моделирование динамики массопереноса в многорезервуарных системах проведено методом минимизации свободной энергии Гиббса с использованием программного комплекса «Селектор».

Установлено, что в снеговой воде на территории г. Шелехов и его пригорода почти в 100 раз, по сравнению с природной территорией Прибайкалья, стабильно повышены содержания F, Al; более чем в 10 раз других токсичных элементов – Be, Li, B (рис. 1.1).

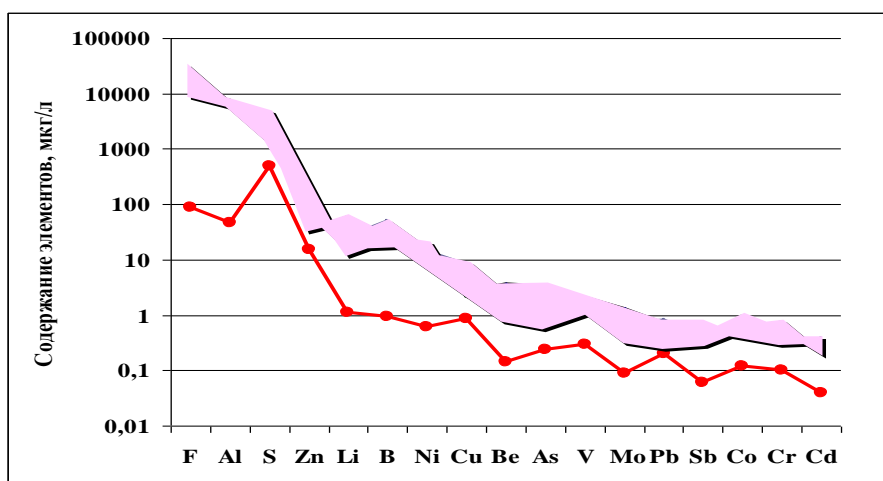


Рисунок 1.1 – Распределение элементов в снеговой воде г. Шелехов и его пригороде относительно природного (красный тренд) района в бассейне оз. Байкал.

Пылеаэрозольное загрязнение Шелеховского промышленного района формирует специфическую литохимическую аномалию площадью около 16 км<sup>2</sup>. Она представлена ассоциацией элементов с высокими коэффициентами контрастности по отношению к фоновым участкам (F – 12, As – 6, Zn – 4, Ni – до 5, Be – 6, Al – 23). Компонентами, накапливающимися в окружающей среде в содержаниях, превышающих санитарные нормы, являются соединения F, Al,



Cr, Mn, Mo. Главными минеральными фазами во всех отобранных пробах являются фторид алюминия, глинозем, муллит, кварц, плагиоклаз, слюды. Потенциально токсичные элементы (As, Cd, F, Al) существуют в виде примесей в основных минеральных фазах, либо в виде самородных фаз и окислов. Пространственное распределение техногенной нагрузки показало устойчиво существующие локальные геохимические аномалии, позволившие установить главные источники загрязнения. Это алюминиевый завод, твердые аэрозоли которого отличаются высоким содержанием Al, As, Ni, F, Cd, Be и топливно-энергетический комплекс – Si, Al, Fe, Mg, Mn, P, Zn, Cr, Cu, Ca, Sr. Снеговым водам зоны воздействия алюминиевого завода свойственно высокое содержание Na, F, Be, Li, Ni, Al, As, а теплоэнергетический комплекс поставляет в окружающую среду легко растворимые Ca, Cl, Cr, Fe, Si. На рисунке 1.2 приведены полиэлементные карты рассеивания элементов-загрязнителей в снеговом покрове зоны воздействия ИркаЗ и ТЭЦ.

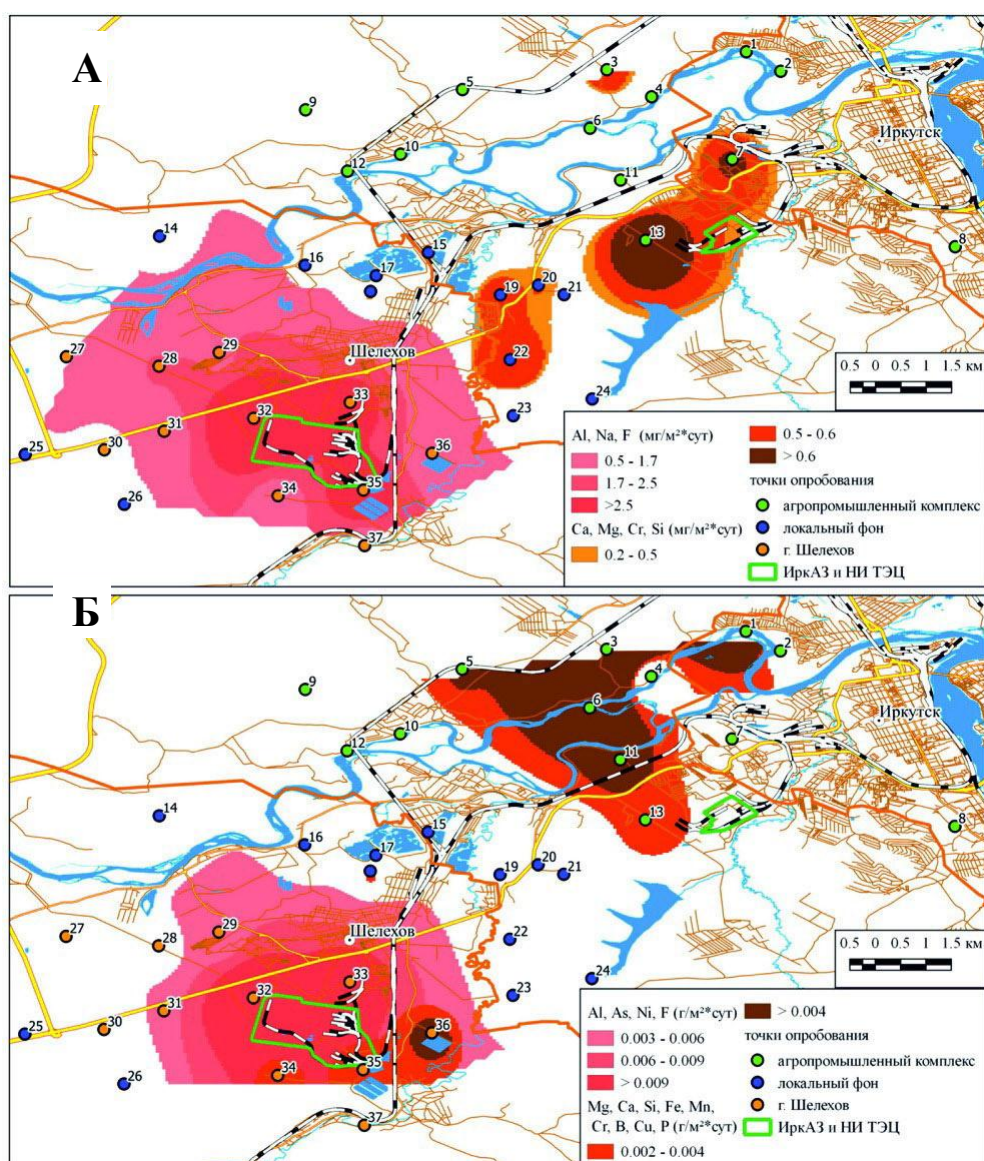


Рисунок 1.2 – Ореолы рассеивания геохимических ассоциаций потенциально токсичных химических элементов в снеговой воде (А) и твердом осадке снега (Б) техногенной зоны воздействия алюминиевого завода ИркаЗ и НИ ТЭЦ.

Результаты физико-химического моделирования показывают, что поступившие с газопылевыми выбросами Sr, F, Cd, выносятся из почв, а Ni, Cu, Cr накапливаются в трудно растворимых формах. В зонах с повышенной техногенной нагрузкой содержание ионов в снеговой воде возрастает в следующей последовательности:  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{F}^- \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ . В значимых количествах присутствуют  $\text{Be}(\text{OH})^+$ ,  $\text{NiF}^+$ ,  $\text{PbF}^+$ ,  $\text{ZnF}^+$ ,  $\text{CdCl}^+$ . Алюминий существует в виде  $\text{AlF}^{2+}$ ,  $\text{AlF}_2^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlSO}_4^+$ ,  $\text{AlF}_3$  так как его растворимость в условиях фторидного загрязнения возрастает. В твердом осадке накапливаются новообразованные минеральные фазы: гиббсит, каолинит, манганит, фторапатит,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , на завершающих – Ni-амезит (рис. 1.3). Следовательно, преобразование аэрозолей в зоне непосредственного воздействия алюминиевого завода отличается от процессов, протекающих на фоновых территориях, поскольку здесь основные токсичные элементы накапливаются в водном растворе.

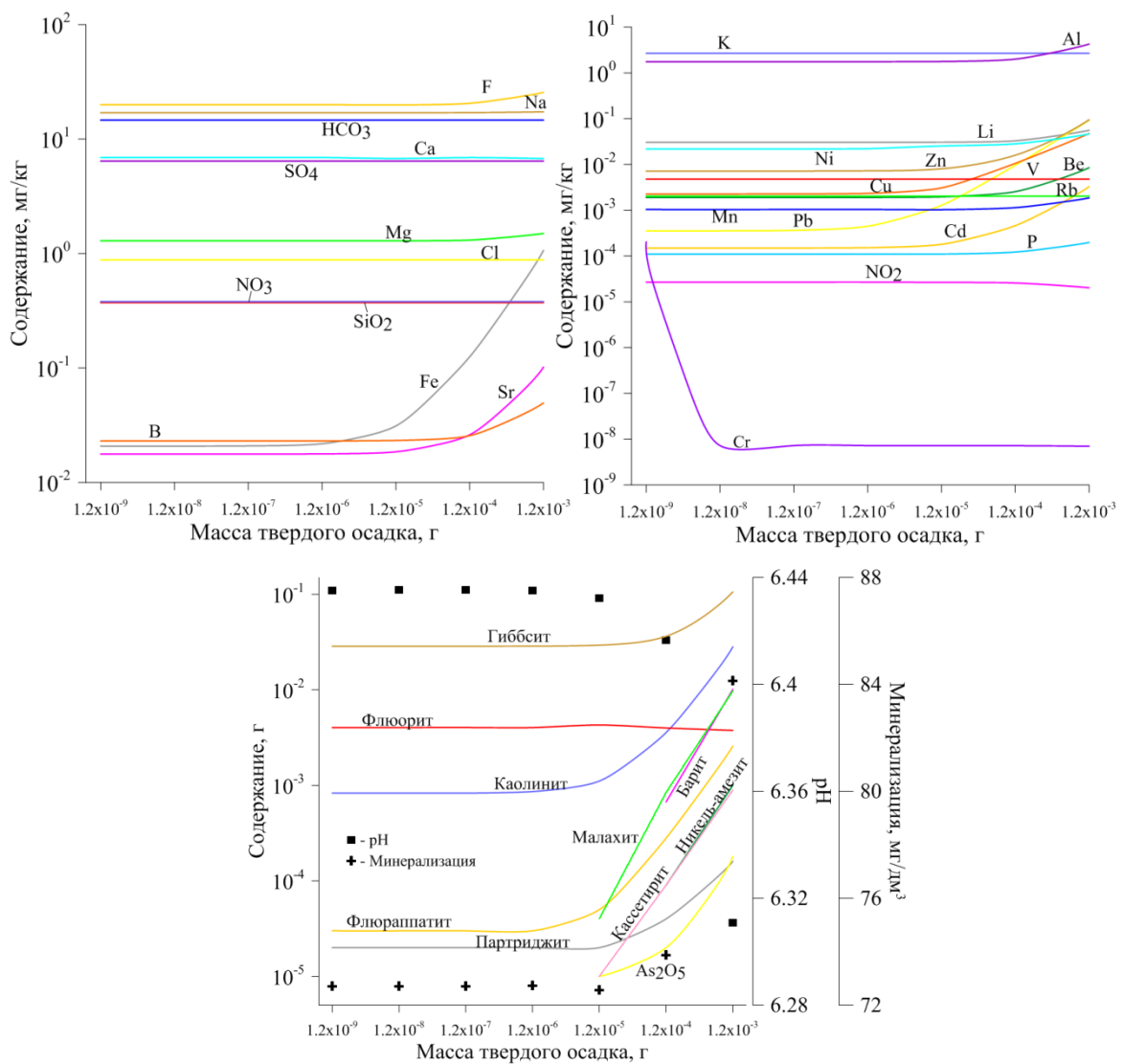


Рисунок 1.3 – Образование аутигенных минеральных фаз и изменение растворимости основных компонентов при взаимодействии твердого осадка снега со снеговыми водами в Шелеховском промышленном районе

Накопление химических элементов в почвенном покрове связано с ветровым переносом первичного сырья с мест разгрузки, с поступлением в снеговой покров продуктов производственных процессов, накоплением в твердом осадке снега и дальнейшим поступлением в почву. Высокие содержания Al, Be, Li, F, Na и некоторых других элементов, в 2-20 раз превышающие фоновые, ПДК и кларк городских почв [1], отмечаются на въезде на территорию завода, вокруг завода и в полосе, соответствующей розе ветров. При этом влияние алюминиевого завода на состояние и разной степени загрязнения территории города и его окружения может достигать 15-25 км.

Результаты физико-химического моделирования процессов растворения твердого осадка снега позволили определить основные формы миграции и накопления основных техногенных элементов. Фтор поступает в почвы преимущественно в виде аниона, и комплексных соединений  $\text{HF}^0$ ,  $\text{AlF}^{2+}$ ,  $\text{CaF}^+$ ,  $\text{NaF}^0$ . В почвах основные элементы аэрозольных выбросов ИркАЗ аккумулируются в верхней части почвенного профиля, что связано с высоким содержанием в этом горизонте гумусовых веществ. Наши данные показывают, что от суммарного количества элементов, поступающих в почвы, растворимая часть фтора составляет 80 %, натрия – 55 %, алюминия – 4 %. Из этого следует, что большая часть фтора и натрия, поступающих от источника эмиссий, переходят в растворы, а алюминий накапливается в твердой фазе. Тем не менее, доля закрепившихся в почве ионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , за период работы ИркАЗа, составляет 70–90 % от всей поступившей массы поллютантов.

Созданная физико-химическая модель, включающая основные химические элементы, присутствующие в газопылевых выбросах, позволяющая исследовать взаимодействие техногенных пылеаэрозолей с атмосферными осадками и почвами, определять формы существования токсичных элементов в почвах и природных водах, может быть успешно применима для идентификации источников загрязнения в техногенных зонах с различной спецификой производств.

1.2 Создание эталонных геохимических объектов (стандартных образцов) для изучения и оценки состояния окружающей среды с высокой точностью

Разработан новый многоэлементный стандартный образец (СО) состава хвои сосны (ХСС-1) (*Pinus sylvestris*) для обеспечения единства измерений при изучении и оценке состояния окружающей среды в научных и производственных лабораториях сельскохозяйственных и фармацевтических организаций (рис. 1.4). СО предназначен для аттестации и градуировки методик измерений массовых долей элементов, применяемых при определении состава биологических материалов растительного происхождения химическими, физическими и физико-химическими методами анализа, а также контроля точности их результатов. Исследованы

гранулометрический состав, однородность и стабильность вещества. Обработаны данные межлабораторной аттестации (более 1800 измерений), полученные с использованием 12 методов анализа в 20 лабораториях. Для 28 элементов установлены аттестованные содержания и их погрешности, для 12 элементов – рекомендованные. Изучена и подтверждена стабильность элементного состава эталонных геохимических объектов – СО состава элодеи канадской ЭК-1, травосмеси Тр-1, листа берёзы ЛБ-1 в условиях естественного старения. Получены Свидетельства Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии, разрешающие использование СО на территории РФ по целевому назначению в течение следующих 10 лет (до ноября 2027 года) (рис. 1.4). По результатам сличения СО растительных материалов с новым СО хвой сосны показана их согласованность между собой и возможность одновременного применения.



Рисунок 1.4 – Стандартный образец состава хвой сосны (ХСС-1) и свидетельства и Свидетельства Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии, разрешающие использование СО (элодеи канадской ЭК-1, травосмеси Тр-1, листа берёзы ЛБ-1) на территории РФ по целевому назначению

Таким образом, в 2017 г. создан новый, не имеющий аналогов в России, многоэлементный стандартный образец состава хвой сосны – ХСС-1, предназначенный для градуировки и аттестации методик, применяемых при определении состава биологических материалов растительного происхождения различными методами химического анализа, а также для контроля правильности их результатов при изучении и оценке состояния окружающей среды. Продлен срок применения по целевому назначению трех СО элементного состава растений – листа берёзы (ЛБ-1), травосмеси (Тр-1) и элодеи канадской (ЭК-1), при сличении которых с новым СО ХСС-1 показана их согласованность.



## 2 Изучение влияния различных факторов на трансформацию биогеохимических процессов в системе «почва-растение» при техногенном воздействии

### 2.2 Изучение миграционной активности Hg в ризосферной части почвы и особенности ее аккумуляции в растениях техногенных экосистем под влиянием отдельных штаммов ризобактерий

Проведено исследование миграционной активности Hg в почвах и особенностей ее накопления в культурных растениях техногенных экосистем Прибайкалья. Исследование основано на изучении фазового состояния ртути в кислотнорастворимых и органических соединениях почв зоны техногенеза хлорно-щелочного производства «Усольехимпром» (УХП) и бывшего Ангарского мышьякового завода г. Свирска, где основным источником загрязнения почв являлись отходы рудных концентратов. Почвы этих участков использовали для выращивания культурных растений в фитотроне. Ртуть в пробах почв и растений определялась методом атомной адсорбции на анализаторе РА=915+.

Установлены значительные различия в фазовом состоянии Hg и особенности ее аккумуляции в растениях двух техногенных зон. Значительное отличие установлено в распределении содержания ртути в прочносвязанных соединениях, которые могут представлять и минеральные формы. Эта фракция ртути максимально проявлена в техногенных почвах г. Свирска, источником которой являются продукты рудных концентратов (рис. 2.1).

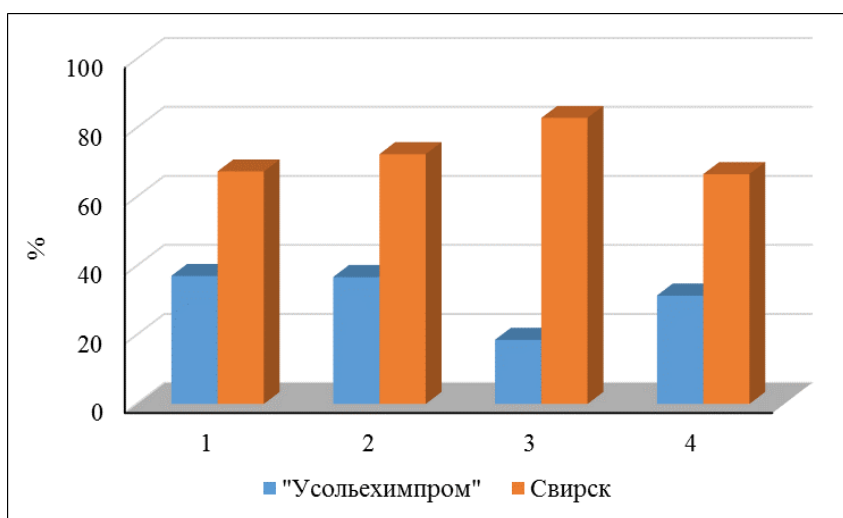


Рисунок 2.1. – Распределение содержания Hg в прочносвязанных соединениях четырех техногенных почв (процент от суммы фракций) в зоне загрязнения УХП и г. Свирска.

Органические соединения ртути преобладали в техногенных почвах УХП, которые в основном связаны со свободными гуминовыми кислотами (рис. 2.2). Соответственно, это приводило к значительной аккумуляции Hg в корневой системе растений. Максимальное накопление ртути до 0,515 мг/кг наблюдалось в корневой системе растений, выращенных на почвах Усольской техногенной зоны при невысоких ее валовых концентрациях в почве,

относительно Свирской техногенной зоны. Это подтверждает зависимость миграционной активности Hg от ее фазового состояния в почве.

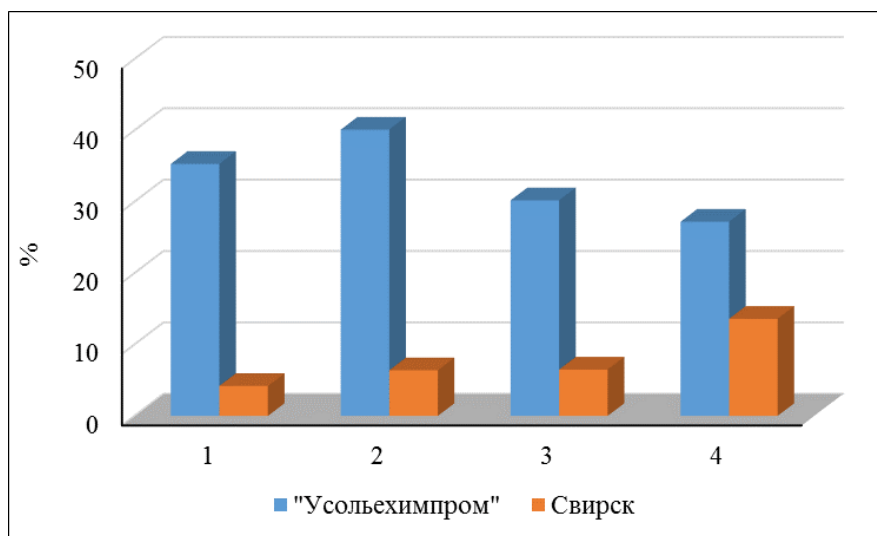


Рисунок 2.2 – Распределение содержания Hg в органокомплексах четырех техногенных почв (процент от суммы фракций) в зоне загрязнения УХП и г. Свирска.

Эта закономерность прослеживается и по результатам распределения коэффициентов биологической аккумуляции (Кб), рассчитанных как отношение среднего содержания ртути (на сухое вещество) для всех растений и их органов в пределах одного участка к валовой концентрации ртути в почве (рис. 2.3).

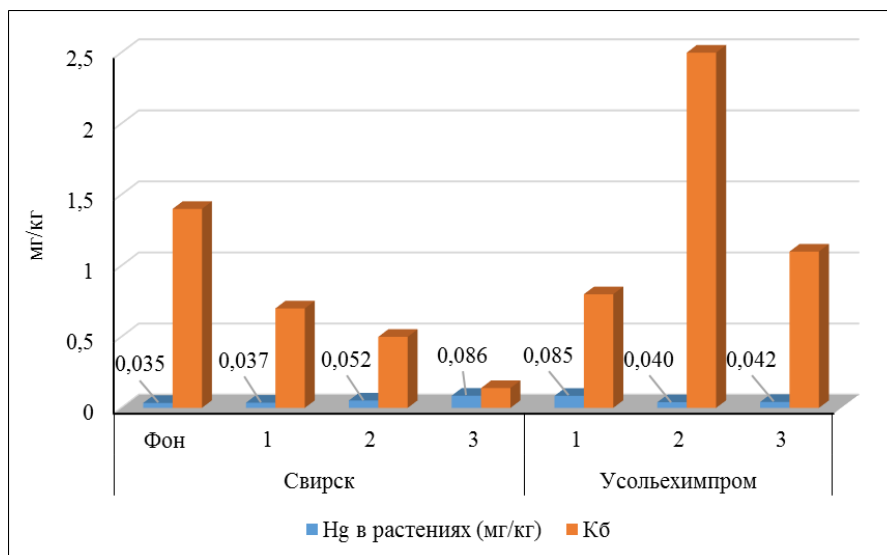


Рисунок 2.3 – Распределение среднего содержания и коэффициентов биологической аккумуляции (Кб) ртути в растениях условно фоновой почвы и техногенных почв.

В растениях, выращенных на техногенных почвах г. Свирска, установлены минимальные значения Кб. Максимальная аккумуляция ртути наблюдалась в растениях, выращенных на почвах Усольской техногенной зоны, что указывало на повышенную миграционную активность ртути, способную интенсивно аккумулироваться в корневой части растений и поступать в пищевые корнеплоды на этом участке.

Проведенный эксперимент по влиянию двух штаммов ризобактерий *Bacillus mucilaginosus* и *B. megaterium* var. *phosphaticum*, входящих в состав биопрепаратов кремнебактерин и фосфобактерин, соответственно, используемых в растениеводстве, выявил значительное увеличение концентраций ртути (в 6,6-9,4 раза) в ризосферной почве злаковых культур под влиянием бактерий *B. megaterium* var. *phosphaticum*. (таблица 1). Результаты модельного эксперимента указывают на способность ризобактерий связывать Hg в ризосфере техногенных максимально загрязненных почв, тем самым создавая геохимический барьер, препятствующий ее поступлению в растения.

Таблица 1 – Концентрации ртути в ризосферной части техногенной почвы при инокуляции ее бактериями *Bacillus mucilaginosus*, *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum* и контрольной почве при выращивании злаковых растений

Пшеница	Hg, мг/кг	Овес	Hg, мг/кг
<i>Bacillus mucilaginosus</i>	0,151	<i>Bacillus mucilaginosus</i>	0,253
<i>Bacillus megaterium</i> var. <i>phosphaticum</i>	1,860	<i>Bacillus megaterium</i> var. <i>phosphaticum</i>	1,610
Контроль	0,283	Контроль	0,172

### 2.3 Изучение органических комплексов ртути в почвах техногенных зон. Влияние органического вещества почвы на биодоступность ртути для растений

По результатам фракционирования соединений Hg [2] в почвах вокруг двух хлорно-щелочных производств было установлено, что значительная часть Hg находится в органической фракции: 41-61% вокруг УХП и 25-71% в окрестностях «Саянскхимпласт» (СХП). Высокое содержание почвенной Hg в составе органических соединений может играть важную роль в биодоступности этого элемента. В эксперименте по изучению органических комплексов Hg в почвах [3] были получены 1) свободные и 2) связанные фульвокислоты (ФК), 3) свободные и 4) связанные гуминовые кислоты (ГК), в которых в последующем атомно-абсорбционным методом определялась Hg. На рисунке 2.4 представлено процентное распределение Hg по фракциям гумусовых кислот, рассчитанное от суммы фракций.

Основная часть почвенной Hg входит в состав свободных ГК, особенно в окрестностях СХП. В почвах вокруг УХП могут преобладать как связанные, так и свободные гуматы Hg. Суммарные концентрации Hg во фракциях ФК составляют 1,9 % вокруг УХП и 0,7-13,0 % вокруг СХП. Известно, что способность гумусовых кислот и их солей к биоаккумуляции уменьшается в

ряду: свободные ФК > связанные ФК > свободные ГК > связанные ГК [4].

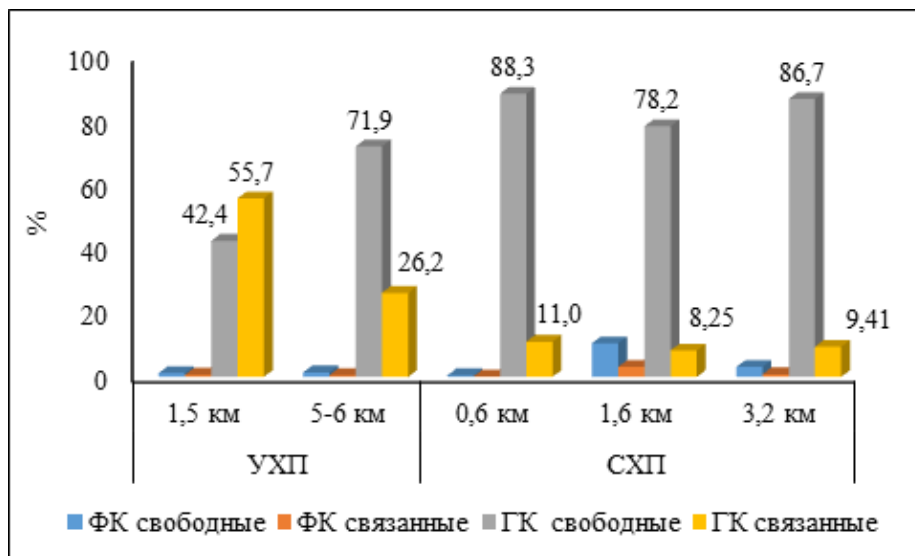


Рис. 2.4 – Процентное распределение Hg по фракциям органического вещества почв в окрестностях УХП и СХП. 1,5 км, 5-6 км, 0,6 км, 1,6 км, 3,2 км – расстояние от УХП и СХП.

На рисунке 2.5 представлены коэффициенты биологического накопления травянистых растений (Кб), рассчитанные по формуле (1):

$$K_b = C[\text{Hg}] \text{ растения (мг кг}^{-1}) / C[\text{Hg}] \text{ гумусовые кислоты (мг кг}^{-1}), \quad (1)$$

где  $C[\text{Hg}]$  растения – средняя концентрация Hg в растениях,

$C[\text{Hg}]$  гумусовые кислоты – концентрация Hg в соответствующей фракции гумусовых кислот.

Коэффициенты биологического накопления показывают, что Hg в растения поступает преимущественно с фракцией свободных и связанных ФК, и в значительно меньшей степени с фракциями ГК.

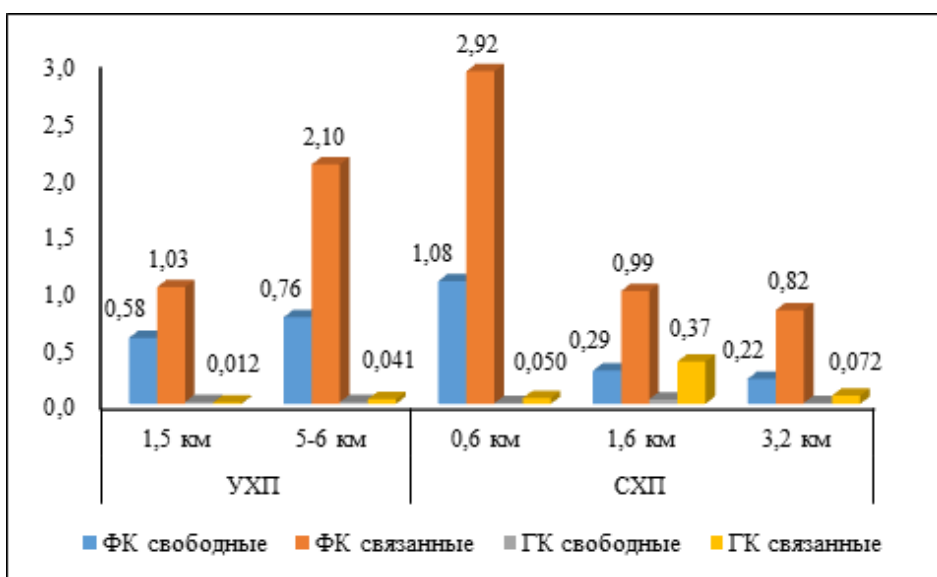


Рисунок 2.5. – Коэффициенты биологического накопления ртути в растениях.



Изучение фракционного состава гумусовых веществ почв вокруг хлорно-щелочных производств показало, что Hg преобладает в малодоступных для растений фракциях органического вещества – свободных и связанных ГК. В этой связи не происходит чрезмерного накопления Hg в растениях изученных территорий. Тем не менее, фракции свободных и связанных ГК являются резервом металлов для растений. Почва является динамической системой, в которой под влиянием различных физико-химических условий (рН, Eh, влажность, деятельность микроорганизмов и др.) постоянно меняется соотношение свободных и связанных фракций гумусовых кислот и их солей, что может приводить как к уменьшению, так и увеличению их биодоступности. Таким образом, установлено, что геохимическая активность ртути в почвах, наряду с их физико-химическими свойствами, зависит от форм ее нахождения и влияния почвенных ризобактерий. Результаты исследования могут иметь практическое применение в растениеводстве, для ремедиации почв и в области экобиотехнологий.

### 3 Изучение специфики химического состава водных экосистем Прибайкалья при воздействии природных и техногенных факторов

#### 3.1 Изучение поведения редкоземельных элементов в малых притоках озера Байкал с оценкой влияния литологического строения водосборных бассейнов

Выполнены гидрогеохимические исследования 65 притоков озера Байкал. Методом ИСП-МС установлено, что вода притоков обнаруживает не только широкое разнообразие концентраций редкоземельных элементов (РЗЭ) (0,02 – 2,20 мкг/л), но и существенное различие РЗЭ паттернов ( $[La/Yb]N=0,2 - 6,2$ ;  $[La/Tb]N=0,3 - 2,5$ ). Общее содержание РЗЭ может существенно варьировать в разные сезоны года и в разные годы, однако РЗЭ паттерны речных вод остаются подобными. Определены формы миграции РЗЭ, в основном они сорбированы Fe/Al коллоидной гидроксидной фазой. Сопоставление распределения РЗЭ в речных водах и преобладающих породах водосборных площадей притоков показало, что главным контролирующим фактором РЗЭ паттернов является литология водосборных бассейнов рек. Выделено 6 литологических провинций (Олхинское плато, хребты: Приморский, Байкальский, Баргузинский, Улан-Бургасы и Хамар-Дабан), распределение РЗЭ в реках которых имеет яркий индивидуальный характер. Только одна провинция (хребет Хамар-Дабан) имеет пестрый литологический состав, что отражается в существенных различиях РЗЭ паттернов речных вод четырех субпровинций (рис. 3.1). Быстрое течение притоков, их небольшая протяженность приводят к слабому взаимодействию речных вод с породами, обнажающимися на поверхности. Литологический контроль РЗЭ состава речных вод определяется взаимодействием воды и пород подземных аквафер, питающих притоки Байкала (рис. 3.2).

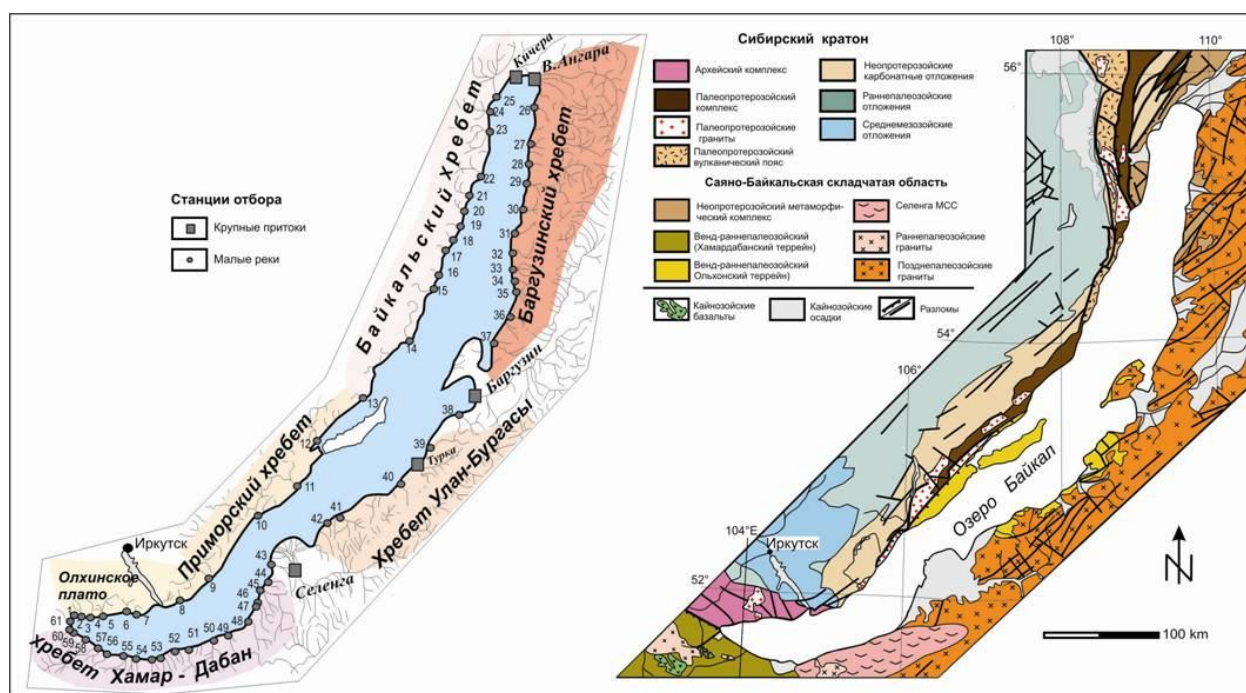


Рисунок 3.1 – Схема отбора проб воды притоков оз. Байкал с выделенными провинциями; литология водосборного бассейна озера.

Фракционирование РЗЭ в поверхностных условиях выражается только в появлении цериевого минимума в РЗЭ паттернах ( $Ce^*=0,12-0,97$ ), который наблюдается практически во всех притоках. Исключение составляют крупные притоки Байкала (Селенга, Турка, Баргузин, В. Ангара, Кичера), которые характеризуются значительной протяженностью, более спокойным течением и присутствием в русловой части аллювиальных тонко- и мелкозернистых отложений. Это приводит к усреднению состава вод, близости РЗЭ паттернов этих рек и меньшей зависимости от локальных особенностей литологии водосборных бассейнов.

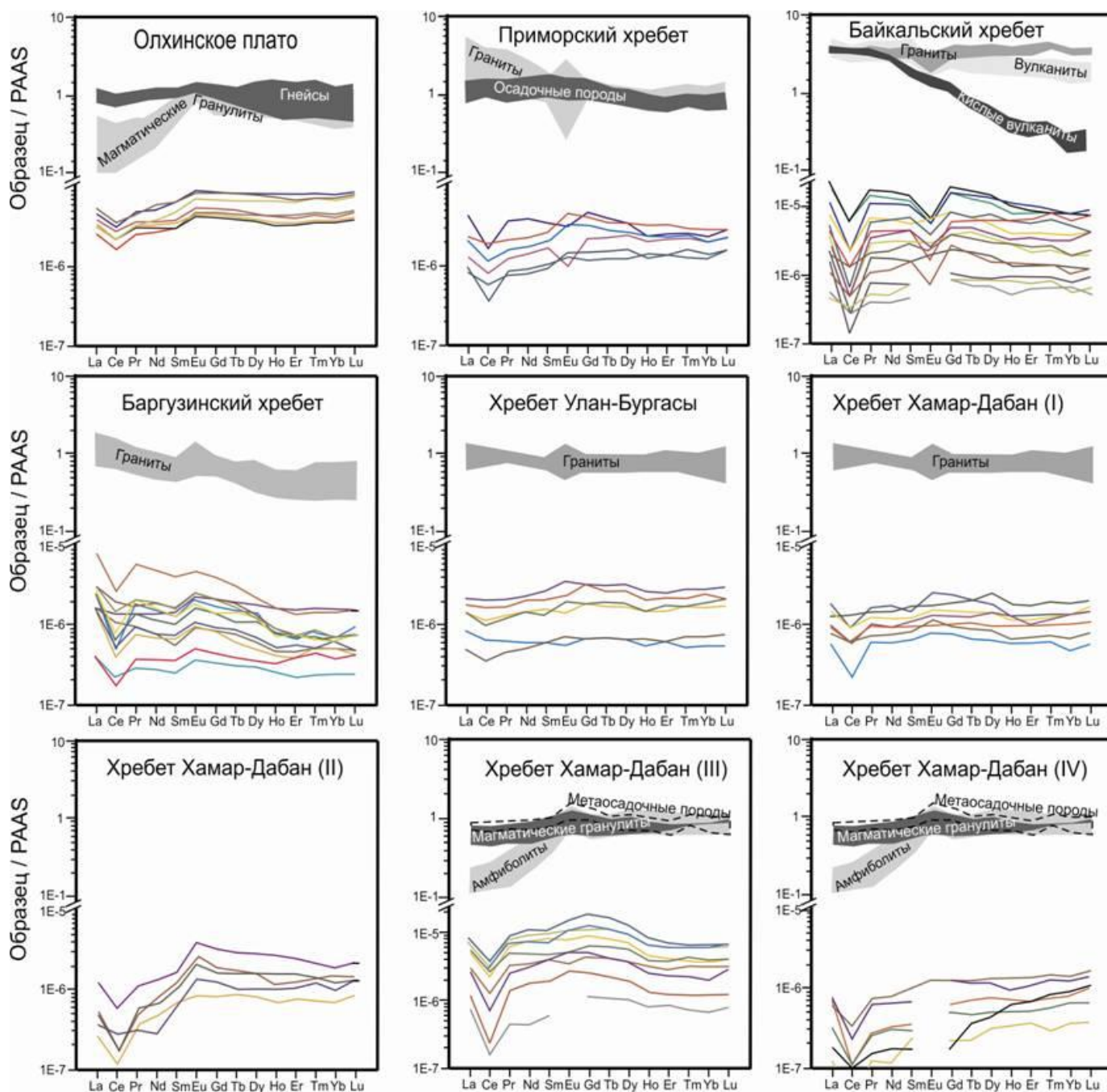


Рисунок 3.2 – Распределение РЗЭ в воде средних и малых притоков (линии) и в породах соответствующих водосборных бассейнов (области), сравнение.

В отличие от крупных речных систем изучению поведения РЗЭ в малых реках с оценкой влияния литологического строения водосборных бассейнов посвящено не так много публикаций, с очень незначительным вниманием к российским рекам [5-7]. В Прибайкалье исследование поведения РЗЭ проведено только для твердого стока и только для нескольких крупных притоков оз. Байкал - рек Селенги и Баргузин [8], Селенги, Бугульдейки, и Голоустной [9]. Между тем, именно небольшие притоки Байкала с ограниченной площадью водосбора дают гораздо больше информации о влиянии литологии водосборной площади, гидрологического режима рек и других факторов на уровень концентраций и характер поведения РЗЭ в речных водах.

### 3.2 Определение закономерностей изменения гидрохимического состава Братского водохранилища

На основе материалов многолетнего мониторинга (2003-2017 гг.) проведен анализ межгодовой динамики макроэлементного состава вод Братского водохранилища. Содержание главных ионов ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) определялось с использованием стандартных методик [10]. Определено, что в современный период главными, предопределяющими основной ионный состав водоема, являются природные факторы: сток оз. Байкал (р. Ангара), воды притоков и геологические условия бассейна. Постоянство этих факторов обуславливает гидрокарбонатный кальциевый состав вод и небольшие колебания концентраций всех макроэлементов на участке, в меньшей степени подверженных техногенному влиянию (д. Молька – г. Братск) (рис. 3.3). В зоне переменного подпора (г. Усолье-Сибирское – г. Свирск) концентрации основных ионов подвержены значительным вариациям, в большей степени это отмечается для  $\text{Cl}^-$  (1,0-15,7 мг/л) и  $\text{Na}^+$  (2,7-11,1 мг/л). К природным факторам, влияющим на увеличение концентраций этих элементов в воде этой зоны относится смена четвертичных отложений на морские кембрийские, к техногенным – Усольская промышленная зона. Влияние техногенной нагрузки прослеживается до д. Буреть (рис. 3.3), в районе которой концентрации элементов техногенного происхождения уменьшаются.

Проведено сравнение гидрохимического состава Братского водохранилища в различные по техногенной нагрузке периоды (рис. 3.4). Выявлено, что концентрации основных ионов не коррелируют с объемами поступления элементов техногенного происхождения, спад которых происходит с 2003 г. В большей степени их межгодовая динамика связана с влиянием подземных вод нижнекембрийской карбонатной формации в береговой полосе, которые, как было определено ранее [11], тесно взаимосвязаны с поверхностными водами. Мониторинговые исследования показали, что в годы с низким уровнем воды (2008, 2012, 2013 г.) на участке переменного подпора увеличиваются концентрации  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  и уменьшаются концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ . В связи с этим, еще одним фактором, влияющим на концентрации элементов на этом участке, является

гидрогеохимическая обстановка прибрежной зоны, изменяющаяся вследствие колебаний уровня Братского водохранилища. Перераспределение пресноводных вод верхней части гидрогеохимического разреза и минерализованных хлоридных натриевых и кальциевых подземных вод глубоких горизонтов приводит к вариациям главных ионов (в основном,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ ) в воде этого участка водохранилища.

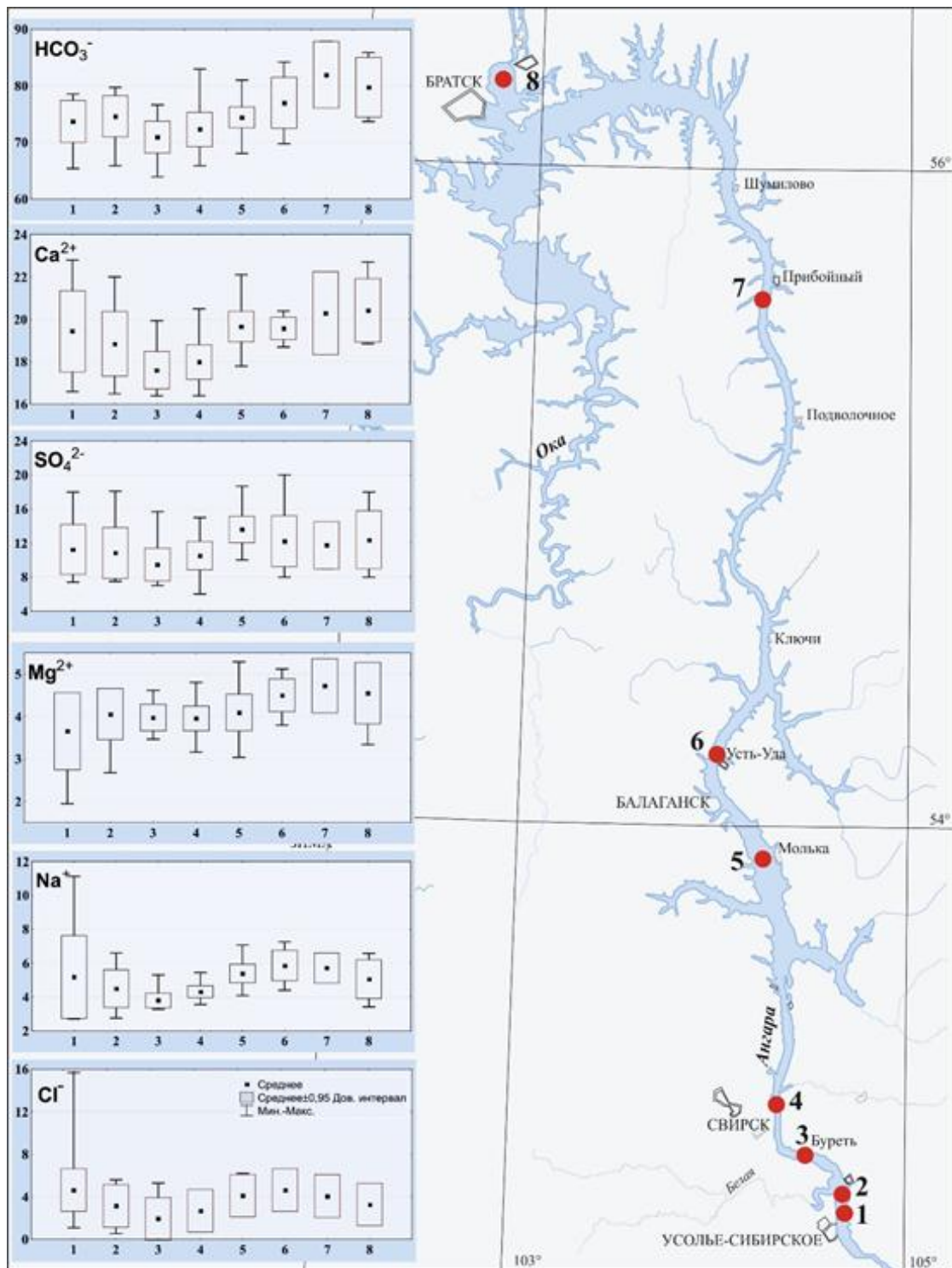


Рисунок 3.3 – Распределение основных ионов (мг/л) в воде мониторинговых станций Братского водохранилища за период 1999-2017 гг.



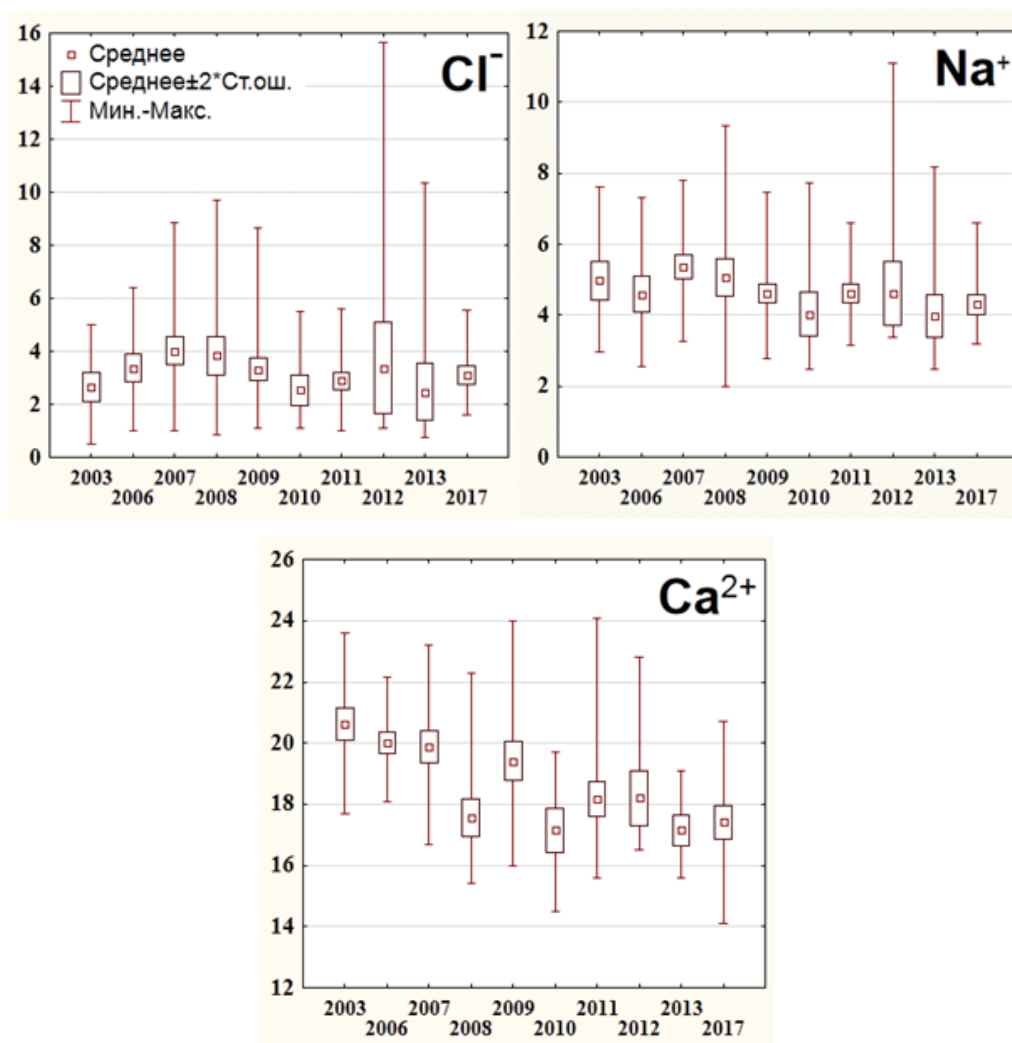


Рисунок 3.4 – Межгодовая динамика концентрации  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (мг/л) в воде верхней части Братского водохранилища

Результаты многолетних наблюдений (2003-2017 гг.) выявили высокую степень зависимости основного ионного состава вод Братского водохранилища от природных факторов его формирования, что обеспечивает относительное постоянство содержания макроэлементов. Техногенные факторы, влияющие на состав вод верхней части водоема, связаны с поступлением элементов с Усольской промышленной зоны (в большей степени  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ) и колебаниями уровня водохранилища (преимущественно  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), при котором происходит перераспределение подземных вод различных гидрохимических горизонтов, тесно связанных с водами Братского водохранилища.

### 3.3 Оценка маркеров стрессорного воздействия ртути на клетки органов-мишеней у рыб

Одной из наиболее серьезных проблем Прибайкалья является ртутное загрязнение р. Ангары и Братского водохранилища предприятием «Усольхимпром». Концентрация ртути в промышленных стоках, впадающих в р. Ангару, может достигать 10 мкг/л, что в 1000 раз выше предельно допустимого уровня для рыбохозяйственных водоемов. В этом районе выявлены

высокие концентрации ртути в печени и мышцах рыб (до 6 мг/кг вл. веса). Также отмечается резкое снижение темпов роста и продолжительности жизни различных по трофическому уровню представителей ихтиофауны. Для выяснения воздействия ртути на процессы, происходящие в печени рыб (основном биофильтре организма), были проведены экспериментальные работы. В качестве модельного объекта выбрана рогатковидная рыба – большеголовая широколобка (*Batrachocottus baicalensis* Dybowski, 1874). В работе моделировали условия, характерные для зон интенсивного поступления ртутного загрязнения в водоем. Ртуть в пробах воды и рыб определялась методом атомной адсорбции на анализаторе РА=915+. Опытные рыбы были подвергнуты ртутной экспозиции (10 мкг/л) в течение 30 суток, контрольные рыбы содержались в чистой воде. Концентрация ртути в печени за время проведения эксперимента у опытных рыб увеличилась с 0,07 до 3,6 мг/кг, в контрольных рыбах концентрации ртути не изменились.

С помощью конфокальной микроскопии исследовали интенсивность образования активных форм кислорода (АФК) в клетках печени у контрольных и опытных рыб, используя окраску ткани с помощью CellROX green. Эти индикаторы образуют флуоресцентные продукты после ковалентного взаимодействия со свободными радикалами клетки. Метод подготовки препаратов для лазерной микроскопии включает: инкубацию фрагментов ткани с CellROX green в среде для культивирования животных клеток (среда 199) в течение 30 мин. с последующей фиксацией 4% параформальдегидом, окрашиванием ядер DAPI. Подготовленные препараты монтируются на предметное стекло и заключаются в PROLONG gold.

На рисунке 3.5 (а) видно, что в контроле продукты, регистрирующие АФК, представлены в виде флуоресцирующих в зеленом спектре зон объемом  $5 \times 10^3$  мкм<sup>3</sup>, дискретно распределенных в толще ткани. В отличие от этого, у экспериментальных рыб такие продукты, наряду с мелкодисперсной составляющей, имеют вид более крупных кластеров, объем которых может достигать до  $3 \times 10^5$  мкм<sup>3</sup> (рис. 3.5 (б)). Характерно, что как в контроле, так и в опытах эти кластеры, как правило, находятся друг от друга на более-менее равноудаленном (20–40 мкм.) расстоянии. Сравнительная статистическая обработка Z-стеков изображений с продуктами АФК свидетельствует, что по сравнению с контролем, у экспериментальных гидробионтов в отдельных участках печени этот показатель возрастает в 3,5 раза ( $p \leq 0,05$ ). Это говорит о том, что кроме структурно-функциональных повреждений митохондрий и формирования энергодефицита в деструктивные внутриклеточные перестройки вовлечены и другие биохимические процессы, активизирующие образование АФК. Недавно опубликованные исследования показывают, что кроме прямого токсического влияния на митохондрии АФК вместе с ионами  $Ca^{2+}$  могут выступать также в качестве сигнальных молекул при запуске самых разных внутриклеточных реакций. В частности, показано, что образующиеся в условиях окислительного стресса АФК могут выполнять компенсаторную функцию: они активируют синтез митохондриальной ДНК и таким образом

увеличивают дыхательную активность клетки [12].

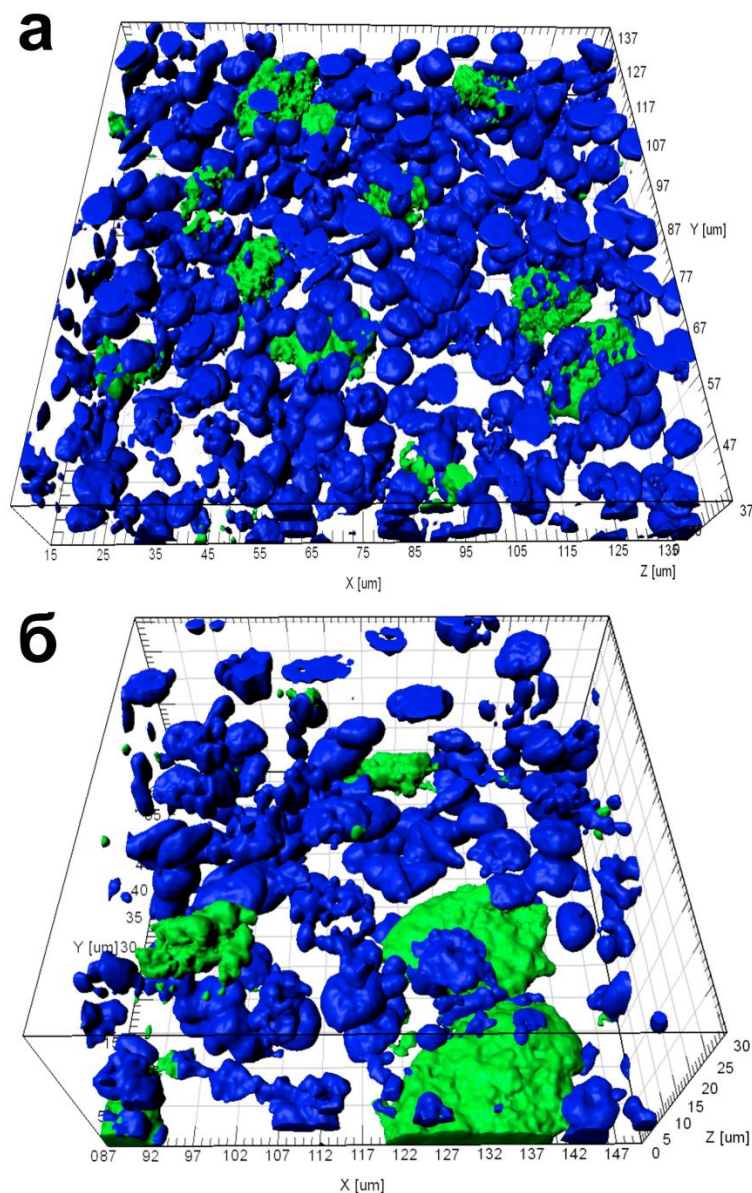


Рисунок 3.5 – Продукция АФК в тканях печени у большеголовой широколобки, *Batrachocottus baicalensis* (Dybowski, 1874) в контроле (а) и после длительной ртутной экспозиции рыб (б). Окраска на АФК (CellROX green, зеленый) и ядра (DAPI, синий); конфокальная микроскопия, 3D-реконструкции.

Мы полагаем, что в условиях длительного токсического стресса этот компенсаторный механизм не может долго поддерживать необходимый уровень процессов окислительного фосфорилирования в митохондриях, что в конечном итоге может приводить к гибели клетки. Таким образом, проведенные исследования показывают, что в процессе токсического воздействия ртути печень рыб является наиболее уязвимой мишенью, что может приводить к существенному нарушению ее метаболизма и гибели гидробионтов.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения проекта «Эколого-геохимические преобразования экосистем Восточной Сибири под воздействием природных и техногенных факторов» задание 2017 г. выполнено в полном объеме, коллективом проекта по теме работ опубликовано 7 статей в российских и зарубежных журналах индексируемых в базах цитирования WEB of Science и Scopus, получены следующие основные результаты:

С помощью усовершенствованных методика ГИС-анализа выявлены зоны специфического загрязнения Шелеховского промышленного района. Определено соотношение генетически различных типов (петрогенных и техногенных) кристаллических фаз, обнаруженных в воздушных выпадениях. Так муллит, магнетит и аморфизированный кварц являются индикаторами газопылевых выбросов предприятий теплоэнергетики, глинозем и различные его модификации, соединения фтора – алюминиевых заводов. Установлены ассоциации элементов, характерные определенному видам производств. С помощью физико-химической модели, показано, что в почвы фтор поступает в виде комплексных соединений  $\text{HF}^0$ ,  $\text{AlF}^{2+}$ ,  $\text{CaF}^+$ ,  $\text{NaF}^0$ . От суммарного количества элементов, поступающих в почвы с выбросами, растворимая часть фтора составляет 80 %, натрия – 55 %, алюминия – 4 %. Доля закрепившихся в почве ионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , оценивается в 70–90 % от всей поступившей массы поллютантов. Созданная модель, в совокупности с ГИС-технологиями, может быть успешно применима для идентификации источников загрязнения в техногенных зонах с различной спецификой производств.

Создан новый, не имеющий аналогов в России, многоэлементный стандартный образец (СО) состава хвои сосны – ХСС-1, предназначенный для градуировки и аттестации методик, применяемых при определении состава биологических материалов растительного происхождения различными методами химического анализа, а также контроля правильности их результатов при изучении и оценке состояния окружающей среды. По результатам межлабораторного эксперимента в СО содержания 28 элементов аттестованы, 12 элементов – рекомендованы.

Установлены значительные различия в фазовом состоянии Hg в почвах и особенности ее аккумуляции в растениях двух техногенных зон Прибайкалья – хлор-щелочное производство (органические формы Hg в свободных гуминовых кислотах и высокий уровень ее биоаккумуляции растениями) и металлургический завод (прочносвязанная минеральная Hg, минимальный уровень биодоступности). В условиях эксперимента выявлен эффект значительного увеличения концентраций ртути (в 6,6-9,4 раза) в ризосферной части почв злаковых культур под влиянием бактерий *B. megaterium* var. *phosphaticum*, связывающих Hg в ризосфере и создающих барьер для ее проникновения в растения. Результаты исследования могут иметь практическое применение в растениеводстве, для ремедиации почв и в области экобиотехнологий.

Впервые современными методами определено содержание РЗЭ в воде 65-ти малых и крупных притоков озера Байкал. Разброс концентраций РЗЭ составил ( $\Sigma$  0,02 – 2,20 мкг/л). Установлены их формы миграции, основной из которых являются ассоциаты с Fe/Al гидроксидными коллоидами. Распределение РЗЭ в реках имеет яркий индивидуальный характер и определяется взаимодействием воды и пород подземных аквафер, питающих притоки Байкала. Показано, что распределение РЗЭ в воде малых рек можно использовать в качестве реперов для экспресс-определения литологии водосборных бассейнов.

Результаты многолетних наблюдений (2003-2017 гг.) выявили высокую степень зависимости основного ионного состава вод Братского водохранилища от природных факторов его формирования (сток оз. Байкал (р. Ангара), воды притоков и геологические условия бассейна.), что обеспечивает относительное постоянство содержания макроэлементов. Техногенные факторы, влияющие на состав вод верхней части водоема, связаны с поступлением элементов с Усольской промышленной зоны (преимущественно  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ) и колебаниями уровня водохранилища, при которых происходит перераспределение подземных вод тесно связанных с водами Братского водохранилища. Результаты долговременных исследований гидрохимического состава Братского водохранилища послужат основой для проведения дальнейших мониторинговых работ, направленных на изучение качества вод и выявление источников поступления в водоем макроэлементов.

С помощью конфокальной микроскопии исследовали интенсивность образования активных форм кислорода в клетках печени у контрольных и опытных рыб, подверженных ртутной интоксикации. Установлено, что по сравнению с контролем, у экспериментальных рыб в отдельных участках печени этот показатель возрастает в 3,5 раза. Это указывает на происходящие структурно-функциональные повреждения митохондрий и формирование энергодефицита. В условиях длительного токсического стресса этот компенсаторный механизм не может долго поддерживать необходимый уровень процессов окислительного фосфорилирования в митохондриях, что в конечном итоге может приводить к гибели клетки. Полученные новые результаты вносят свой вклад в понимание процессов ртутной интоксикации позвоночных животных.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Alekseenko, V. A. The abundances of chemical elements in urban soils [Text] / V. A. Alekseenko, A. V. Alekseenko // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2014. – V. 147 (B). – P. 245–249.
- 2 Bloom, N. S. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils [Text] / N. S. Bloom, E. Preus, J. Katon, et al. // *Analytica Chimica Acta*. – 2003. – V. 479. – P. 233–248.
- 3 Пономарева, В. В. Гумус и почвообразование [Текст] / В. В. Пономарева, Т. А. Плотникова. – Л. : Наука, 1980. – 220 с.
- 4 Гуминовые вещества в биосфере [Текст] / отв. ред. Д. С. Орлов – М. : Наука, 1993. – 237 с.
- 5 Дубинин, А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане [Текст] / А.В. Дубинин. – М. : Наука, 2006. – 360 с.
- 6 Pokrovsky, O. S. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia [Text] / O.S. Pokrovsky, J. Schott, E.B. Dupr // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2006. – V. 70. – P. 3239–3260.
- 7 Stolpe, B. Binding and transport of rare earth elements by organic and iron-rich nanocolloids in Alaskan rivers, as revealed by fieldflow fractionation and ICP-MS [Text] / B. Stolpe, L. Guo, A. M. Shiller // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2013. – V. 106. – 446–462.
- 8 Бобров, В. А. Редкоземельные элементы в эоловой и речной взвеси в регионе озера Байкал [Текст] / В. А. Бобров, Т. В. Ходжер, Л. З. Гранина, М. С. Мельгунов, Ю. П. Колмогоров, А. Л. Пословин // *Геология и геофизика*. – 2001. – Т. 42. – № 1–2. – С. 267–277.
- 9 Ломоносов, И. С. Сопоставление состава и геохимических особенностей коренных пород и твердого стока крупных рек водосборного бассейна озера Байкал [Текст] / И. С. Ломоносов, В. С. Антипин, Т. К. Ломоносова // *Геология и геофизика*. – 2001. – Т. 42. – № 1–2. – С. 278–297.
- 10 Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши [Текст] / под ред. А. Д. Семенова – Л. : Гидрометеиздат, 1977. – 540 с.
- 11 Овчинников, Г. И. Изменение геологической среды в зоне влияния Ангаро-Енисейских водохранилищ [Текст] / Г. И. Овчинников, С. Х. Павлов, Ю. Б. Тржицинский ; отв. ред. Н. А. Логачев. – Новосибирск : Наука : Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 254 с.
- 12 Moreno-Loshuertos, R. Differences in reactive oxygen species production explain the phenotypes associated with common mouse mitochondrial DNA variants [Text] / R. Moreno-Loshuertos, R. Acín-Pérez, P. Fernández-Silva, N. Movilla, A. Pérez-Martos, S. Rodriguez de Cordoba, M. E. Gallardo, J. A. Enríquez // *Nature Genetics*. – 2006. – V. 38. – № 11. – P. 1261–1268.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Список публикаций по теме проекта и индикаторные показатели

1 Бутаков, Е. В. Ртуть в почвах агропромышленной зоны г. Зимы (Иркутская область) [Текст] / Е. В. Бутаков, П. В. Кузнецов, М. С. Холодова, В. И. Гребенщикова // Почвоведение. – 2017. – № 11. – С. 1401–1408.

2 Васильева, И. Е. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения (обзор) [Текст] / И. Е. Васильева, Е. В. Шабанова // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – № 2. – С. 129–146.

3 Гребенщикова, В. И. Уран и торий в почвенном покрове Иркутско–Ангарской промышленной зоны (Прибайкалье) [Текст] / В. И. Гребенщикова, П. П. Грицко, П. В. Кузнецов, А. А. Дорошков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 7. – С. 93–104.

4 Gordeeva, O. N. Mercury speciation and mobility in soils of industrial areas in the Baikal region, Southern Siberia, Russia [Text] / O. N. Gordeeva, G. A. Belogolova, M. V. Pastukhov // Environmental Earth Sciences. – 2017. – V. 76. – I. 16: 558. – P. 1–10.

5 Grebenschikova, V. I. Chemical composition of snow and soil in Svirsk city (Irkutsk Region, Pribaikal'e) [Text] / V. I. Grebenschikova, N. V. Efimova, A. A. Doroshkov // Environmental Earth Sciences. – 2017. – V. 76. – I. 20: 712.

6 Ozersky, T. Long–Term and Ontogenetic Patterns of Heavy Metal Contamination in Lake Baikal Seals (*Pusa sibirica*) [Text] / T. Ozersky, M. V. Pastukhov, A. E. Poste, X. Y. Deng, M. V. Moore // Environmental Science & Technology. – 2017. – V. 51. – I. 18. – P. 10316–10325.

7 Sklyarova, O. A. Rare earth elements in tributaries of Lake Baikal (Siberia, Russia) [Text] / O. A. Sklyarova, E. V. Sklyarov, L. Och, M. V. Pastukhov, N. A. Zagorulko // Applied Geochemistry. – 2017. – V. 82. – P. 164–176.

Индикатор	Ед. измерения	2017 г.
Количество публикаций в ведущих российских и международных журналах по результатам исследований, полученных в процессе реализации проекта	единиц	7
Количество публикаций в мировых научных журналах, индексируемых в базе данных «Сеть науки» (WEB of Science)	единиц	6
Число тезисов в конференциях	единиц	21
Число охраняемых объектов интеллектуальной собственности:		
зарегистрированных патентов в России	единиц	0
зарегистрированных патентов за рубежом	единиц	0