

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. А.П. ВИНОГРАДОВА СИБИРСКОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИГХ СО РАН)

УДК 550.4

Рег. № НИОКТР АААА-А17-117041910034-5

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИГХ СО РАН д.г.-м.н.

\_\_\_\_\_ А.Б. Перепелов

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 г.

ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Эколого-геохимические преобразования экосистем восточной сибери под  
воздействием природных и техногенных факторов  
(заключительный)

Номер проекта № 0350-2019-0005

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

Программа IX.127.1. Факторы, определяющие изменение среды и климата  
Центральной Азии в кайнозое

Руководитель проекта

с.н.с., кандидат биол. наук \_\_\_\_\_ М.В. Пастухов

Иркутск, 2020

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР, ст. науч. сотр., канд.биол. наук	_____	М.В. Пастухов (введение, раздел 4, заключение)
	подпись, дата	
Исполнители:		
Гл. науч. сотр., д-р. техн. наук	_____	И.Е. Васильева (раздел 2, заключение)
	подпись, дата	
Вед. науч. сотр., д-р. геол.-мин. наук	_____	В.И. Гребенщикова (раздел 1, заключение)
	подпись, дата	
Ст. науч. сотр., канд. геол.-мин. наук	_____	Г.А.Белоголова (раздел 3.1, заключение)
	подпись, дата	
Науч. сотр., канд. геол.-мин. наук	_____	В.И. Полетаева (раздел 4, заключение)
	подпись, дата	
Мл. науч. сотр., канд. геол.-мин. наук	_____	О.Н. Гордеева (раздел 3.2, заключение)
	подпись, дата	
Мл. научн. сотр.	_____	Н.А. Загорулько (раздел 4)
	подпись, дата	
Мл. научн. сотр.	_____	М.С. Холодова (раздел 1)
	подпись, дата	
Нормоконтроль, канд. физ.-мат. наук	_____	Т.Ю. Гармышева
	подпись, дата	

## РЕФЕРАТ

Отчет 104 с., 38 рис., 7 табл., 139 источн., 1 прил.

### ГЕОХИМИЯ, МОНИТОРИНГ, ПРИРОДНЫЕ И ТЕХНОГЕННЫЕ ЛАНДШАФТЫ, ВОДНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, МИГРАЦИЯ И ТРАНСФОРМАЦИЯ ФОРМ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ, СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ, ПРИБАЙКАЛЬЕ

Объектами исследования являются абиотические и биотические компоненты водных и наземных экосистем.

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 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.

В ходе выполнения НИР получены следующие основные результаты: 1. Дана эколого-геохимическая оценка загрязнения токсичными микроэлементами снегового и почвенного покровов городов Прибайкалья и Белозиминского месторождения, определены ассоциации элементов-загрязнителей. 2. Для повышения достоверности геоэкологического мониторинга территорий улучшена точность результатов анализа почв, донных отложений и растений, благодаря разработке 3-х методик атомно-эмиссионного анализа. Разработан новый, не имеющий аналогов в России, многоэлементный стандартный образец состава хвои сосны – ХСС-1. 3. Получены новые данные о механизме поведения соединений тяжелых металлов (Hg, Cd, Zn, Au) и As под влиянием микроорганизмов в системе «почва – растение». Результаты могут быть перспективны для разработки биотехнологий ремедиацией почв, для растениеводства и извлечения золота из техногенных и природных объектов. 4. В результате изучения форм нахождения Hg в почвах определена ее мобильность и биодоступность для растений в районе воздействия техногенного источника. 5. Результаты многолетнего мониторинга воды, донных осадков и рыб Братского водохранилища позволили определить динамику загрязнения потенциально токсичными микроэлементами, выявить источники и факторы, влияющие на их поступление в экосистему водоема. 6. Определены уровни накопления и распределение As, Cd, Hg, Pb и Se в органах и тканях байкальских тюленей в период возрастающей антропогенной нагрузки на оз. Байкал.

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ.....	2
РЕФЕРАТ .....	3
СОДЕРЖАНИЕ.....	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ .....	6
ВВЕДЕНИЕ .....	8
1 Эколого-геохимическая оценка загрязнения компонентов окружающей среды урбанизированных территорий Прибайкалья.....	9
1.1 Постановка проблемы .....	9
1.2 Материалы и методы.....	9
1.3. Результаты и обсуждение .....	10
2 Создание эталонных геохимических объектов (стандартных образцов) и совершенствование аналитических методик для изучения и оценки состояния окружающей среды .....	23
2.1 Постановка проблемы .....	23
2.2 Материалы и методы.....	23
2.3 Результаты и обсуждение .....	24
2.3.1 Разработка аналитических методик и составление рациональных схем их комплексирования для изучения и оценки состояния окружающей среды .....	24
2.3.2 Разработка геохимических стандартных образцов состава почв и растений. Обоснование требований и критериев к их составу .....	26
3 Влияние различных факторов на трансформацию биогеохимических процессов в системе «почва-растение» при техногенном воздействии .....	29
3.1 Влияние ризосферных бактерий на накопление и трансформацию соединений тяжелых металлов и As в системе «почва-растение» .....	29
3.1.1 Постановка проблемы .....	29
3.1.2 Материалы и методы исследований .....	30
3.1.3 Результаты исследований .....	31
3.2 Накопление химических элементов в почвах и растениях в зоне влияния химических производств.....	40
3.2.1 Постановка проблемы .....	40
3.2.2 Материалы и методы.....	41
3.2.3 Результаты и обсуждение .....	43

4 Специфика химического состава водных экосистем Прибайкалья при воздействии природных и техногенных факторов .....	52
4.1 Изучение поведения редкоземельных элементов в малых притоках озера Байкал с оценкой влияния литологического строения водосборных бассейнов .....	52
4.1.1 Постановка проблемы .....	52
4.1.2 Материалы и методы .....	52
4.1.3 Результаты и обсуждение .....	53
4.2 Динамика гидрохимического состава Братского водохранилища в разные периоды антропогенной нагрузки .....	55
4.2.1 Постановка проблемы .....	55
4.2.2 Материалы и методы .....	56
4.2.3 Результаты и обсуждение .....	57
4.3 Многолетняя динамика ртутного загрязнения донных отложений и рыб Братского водохранилища в период снижения техногенной эмиссии. Факторы, влияющие на накопление и миграцию ртути .....	61
4.3.1 Постановка проблемы .....	61
4.3.2 Материалы и методы .....	62
4.3.3 Результаты и обсуждение .....	63
4.4 Аккумуляция и распределение потенциально токсичных микроэлементов в органах и тканях байкальских тюленей .....	73
4.4.1 Постановка проблемы .....	73
4.4.2 Материалы и методы .....	74
4.4.3 Результаты и обсуждение .....	74
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	81
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	87
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	100

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

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

Аллохтонное органическое вещество – смесь органических веществ гумусовой природы терригенного происхождения, источником которых являются продукты неполного разложения растительных и животных остатков.

Автохтонное органическое вещество – органическое вещество, образующееся в самом водоеме в результате процессов фотосинтеза и деструкции детрита (отмерших бактерий, фитопланктона и животных организмов).

Бионакопление – накопление вещества в организме путем поглощения из окружающей среды (воды, почв и др.)

Инокуляция – внесение живых микробов, водорослей или грибов в питательную среду

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

Коэффициент биологического накопления – отношение количества, содержащегося в организме накопленного вещества (радионуклидов, пестицидов, лекарств, микроэлементов и др.) к его содержанию в окружающей среде.

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

Седиментация – физическое химическое оседание твердых частиц, взвешенных в жидкости или газе, происходящее под действием силы тяжести; процесс образования осадка в осадочном бассейне путем перехода осадочного материала из подвижного состояния в неподвижное.

В настоящем отчете применены следующие обозначения и сокращения:

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

АМЗ – Ангарский металлургический завод

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия

АЭС-ДР – атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом

АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

АЭХК – Ангарский электролизный химический комбинат

БВ – Братское водохранилище

ГК – гуминовые кислоты

ГСО – государственный стандартный образец

ЗУК-2 – стандартный образец состава золы уноса угля КАТЭКа  
ИПП АРДЭС – интегрированный программный продукт «Автоматическая  
расшифровка дуговых эмиссионных спектров»

ИркАЗ – Иркутский алюминиевый завод

КАТЭК – Канско-Ачинский топливно-энергетический комплекс

КК – контроль качества

КММ-1 – ГСО состава магнитных микросфер

КМЦ-1, -2 – ГСО состава магнитных ценосфер

ЛБ-1 – ГСО состава листа березы

МАЭС – многоканальный анализатор эмиссионных спектров

МПРиЭ РФ – Министерство природных ресурсов и экологии Российской  
Федерации

МСА – многомерный статистический анализ

МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ОСТ – отраслевой стандарт

ПАЭС – пламенная атомно-эмиссионная спектрометрия

ПДК – предельно допустимая концентрация

РЗЭ – редкоземельные элементы

РФА – рентгено-флуоресцентный анализ

РМ – референтный материал

РФС – рентгенофлуоресцентная спектрометрия

СО – стандартный образец

Сорг – органический углерод

ССО – сертифицированный стандартный образец

СТП – стандарт предприятия

ТАЗ – Тайшетский алюминиевый завод

ТР-1 – ГСО состава травосмеси луговой

УХП – химическое предприятие «Усольехимпром»

ФК – фульвовые кислоты

ЦКП – центр коллективного пользования

ШН – шламонакопитель

ЭК-1 – ГСО состава элодеи канадской

ХСС-1 – РМ состава хвои сосны

СФ – однофакторный индекс загрязнения

РЦ – индекс нагрузки загрязнения

## 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. 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 в почвенно-растительном покрове 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. 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.

Для реализации поставленной цели на заключительном этапе проекта в 2020 г. были решены следующие поставленные задачи: 1. Изучение геохимического отклика окружающей среды на поступление потенциально токсичных химических элементов от локальных природных источников. 2. Обобщение результатов исследований по формам нахождения химических элементов в почвах и миграции их в системе «почва-растение» в природных и техногенных условиях Прибайкалья. 3. Изучение миграции химических элементов из почв в растения на периодически затапливаемых островах р. Ангары, расположенных в зоне влияния Усольского промышленного узла. 4. Изучение динамики техногенного воздействия на экосистему Братского водохранилища. 5. Изучение аккумуляции и распределения микроэлементов в органах и тканях байкальской нерпы. 6. Поиск обобщенных критериев для обоснования требований к комплектам многоэлементных стандартных образцов сопряженных сред «почва-растение» в целях повышения достоверности аналитических данных для геоэкологического мониторинга.



# **1 Эколого-геохимическая оценка загрязнения компонентов окружающей среды урбанизированных территорий Прибайкалья**

## **1.1 Постановка проблемы**

В современных условиях усиливающейся антропогенной нагрузки и изменяющегося климата, происходит изменение биогеохимических циклов элементов, как в глобальном, так и региональном масштабах. Техногенная эмиссия в природную среду значительных объемов потенциально токсичных элементов нарушает естественную геохимическую обстановку и приводит к ухудшению условий существования не только животных и растений, но и самого человека. Эколого-геохимические исследования накопления, миграции и трансформации форм химических элементов в городских техногенных экосистемах являются продуктивным подходом к решению фундаментальных проблем антропогенного изменения биосферы. Природное загрязнение территорий может быть обусловлено происходящими землетрясениями, наличием многочисленных месторождений, рудопоявлений, опасных минеральных источников и т.д., которые могут оказывать негативное влияние на окружающую среду и человека.

## **1.2 Материалы и методы**

Опробование снегового и почвенного покрова городов Байкальского региона (Иркутск, Ангарск, Шелехов, Тайшет, Свирск), а также района Белозиминского месторождения проводилось по сети  $\sim 1:100\ 000$  (1x1 км) со сгущением (500x500 м) при необходимости на наиболее проблемных участках. Всего отобрано более 600 проб. Пробы снега (10-15 кг) отбирались на выбранных открытых площадках. Площадь каждой точки опробования составляла от 30x30 см до 70x70 см, в зависимости от глубины слоя снега. При этом особое внимание обращалось на отбор слоев снега у земной поверхности, с целью исключения миграции различных веществ из почвенного и растительного покрова и их влияния на химический состав снега. Пробы снега хранили при температуре ниже 0 °С. Для таяния пробу помещали в теплое помещение в прозрачные полиэтиленовые ведра. При обработке проб, в короткий срок, фильтровали (фильтр «синяя лента», диаметр пор 1-2,5 микрон) и отделяли твердый осадок от снеговой водной фазы, чтобы свести к минимуму процесс растворения техногенной пыли. Пробы почв отбирались методом конверта из поверхностного гумусово-аккумулятивного горизонта (2-10 см).

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП «изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН». Анализ проб почв на фтор проводился по индивидуальной методике дугового атомно-эмиссионного анализа по способу вдувания-

просыпки. Для анализа проб почв и твердого осадка снега, нерастворимого в воде и минеральных кислотах, использовали дуговую атомно-эмиссионную спектрометрию с фотоэлектрической регистрацией и компьютерной обработкой спектров. Макро- и микроэлементный состав твердого осадка снега, включая Al и Be, определяли по способу полного испарения вещества (аналитическая навеска 5-20 мг) из канала графитового электрода. Правильность результатов подтверждена анализом стандартных образцов золы энергетических углей и почв. Определение других элементов выполнено атомно-абсорбционным методом. Анализ снеговой и речной воды на катионы ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) и микроэлементы (Al, Be, Li, F, Zn, Pb, Cu, Ni, Co, Cr, V и др.) выполнялся методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (прибор ELEMENT 2, фирма FinniganMAT, Германия). Анализы на остальные ионы выполнялись следующими методами: хлор-ион – меркуриметрическим, сульфат-ион – турбидиметрическим, гидрокарбонат-ион – титриметрическим, фтор-ион – потенциометрическим. Ртуть определялась атомно-абсорбционным методом на приборе РА-915<sup>+</sup> с приставкой РП-91 с компьютерной регистрацией.

Для определения органического углерода в почве использовался метод Тюрина (ГОСТ 26213-91), рН и электропроводность определяли потенциометрически. Для определения элементов в почвах и породах использованы рентгено-флуоресцентный и атомно-эмиссионный методы анализа. Правильность результатов подтверждена анализом стандартных образцов состава почв и золы.

### **1.3. Результаты и обсуждение**

#### Город Свирск

Окружающая среда г. Свирск подвержена значительному антропогенному воздействию в следствие работы закрытого в настоящее время завода по производству мышьяка (1940-1949 гг.), а также функционирующего в настоящее время крупного аккумуляторного завода и ряда других производств. Полученные эколого-геохимические данные о состоянии снегового и почвенного покровов г. Свирск и его ближайшего окружения являются прямым доказательством существенного вклада антропогенного давления, в том числе значительным обогащением сопряженных компонентов окружающей среды As, Pb, Zn, Cd, Yg и другими токсикантами. Судя по составу атмосферных выпадений и анализу снега и почв, экологическая обстановка в г. Свирск достигла значительной степени загрязнения за последние 20 лет по содержаниям накопленных токсикантов [1]. Построение площадных карт распределения

экоотоксикантов и их анализ (рисунок 1.1) способствуют выделению участков на территории г. Свирск, благоприятных для рационального природопользования и проживания населения, а также для принятия мер по детоксикации почвенного покрова на окружающих город сельскохозяйственных территориях.

После удаления отвалов отходов было предложено несколько методов детоксикации почвы. Некоторые из них включают систематическое внесение органических удобрений, снижение загрязнения почвы в результате интенсивной обработки почвы, отбор видов растений, устойчивых к мышьяку и свинцу. Для фиторемедиации (извлечения, секвестрации и/или детоксикации загрязняющих веществ) были рекомендованы сельскохозяйственные растения, обладающие кумулятивными свойствами. Обработка почвы, внесение органических удобрений, фиторемедиация и применение толерантных к токсичным элементам растений, способных извлекать тяжелые и токсичные металлы из почвы, являются надежными инструментами для достижения успеха в детоксикации почвы.

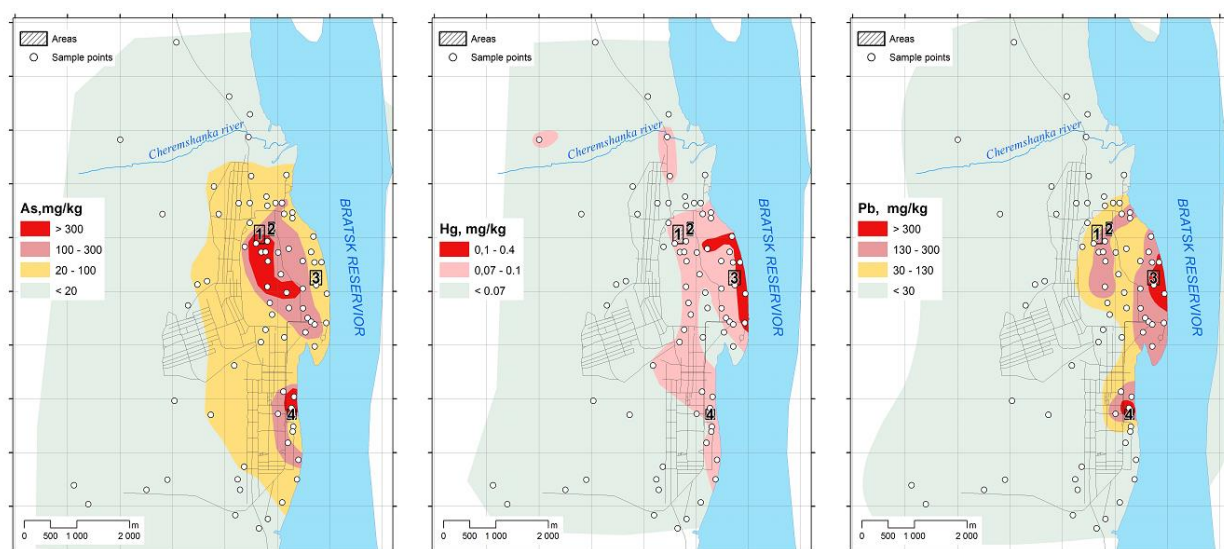


Рисунок 1.1 – Распределение элементов –токсикантов в почвенном покрове г. Свирск и его окружения (красным цветом выделены наиболее загрязненные участки города)

### Город Шелехов

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 (ИрКАЗ) и теплоэнергетика (НИ ТЭЦ). 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 (рисунок 1.2, 1.3) [2].

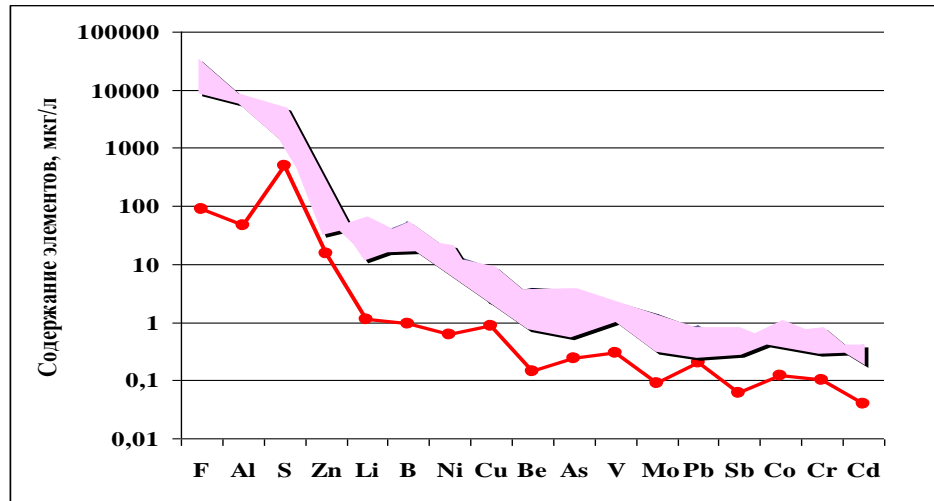
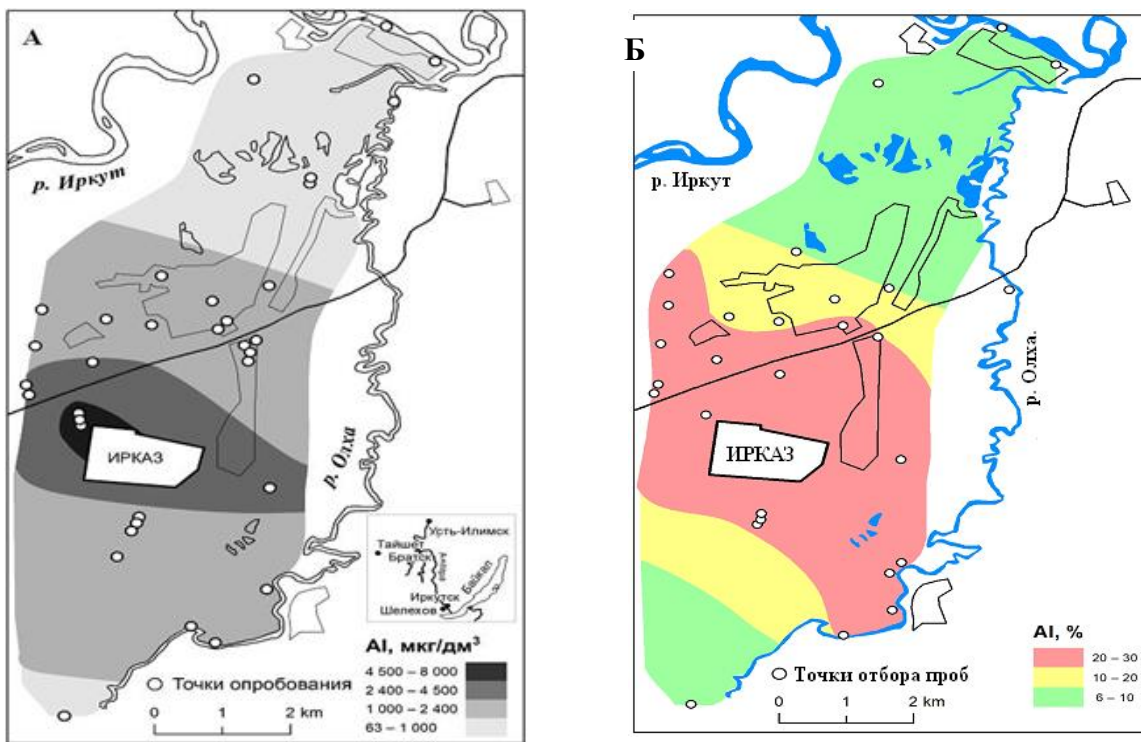


Рисунок 1.2 – Распределение элементов в снеговой воде г. Шелехов и его пригороде относительно природного (красный тренд) района в бассейне оз. Байкал



ИРКАЗ – иркутский алюминиевый завод

Рисунок 1.3 – Карта-схема распределения концентраций алюминия в снеговой воде (А) и в твердом осадке снега (Б) в г. Шелехов и его пригороде (Прибайкалье)

Ореолы повышенных концентраций элементов-токсикантов в почвах города перекрываются, отличаясь деталями их конфигурации (рисунок 1.4). Это объясняется разными миграционными способностями элементов. Поступление химических элементов в почвенный покров контролируется ветровым переносом, накоплением в снеговом покрове пылеаэрозолей, таянием снега, и поступлением загрязнителей в почву. Высокие

концентрации Al, Be, Li, F, Na и др. элементов отмечаются на территории завода. Воздействие алюминиевого завода может распространяться на расстояние в 15-25 км в зависимости от метеорологических характеристик (направление ветра, сила ветра и т.д.). Ореол повышенных концентраций F в почве города в 15 раз превышает региональный фон почв, максимальные концентрации Na, Be и Al в 2-4 раза выше регионального фона [3] почв и кларка городских почв [4]. Превышения содержаний Li незначительны, но отмечаются в почвах вблизи завода.

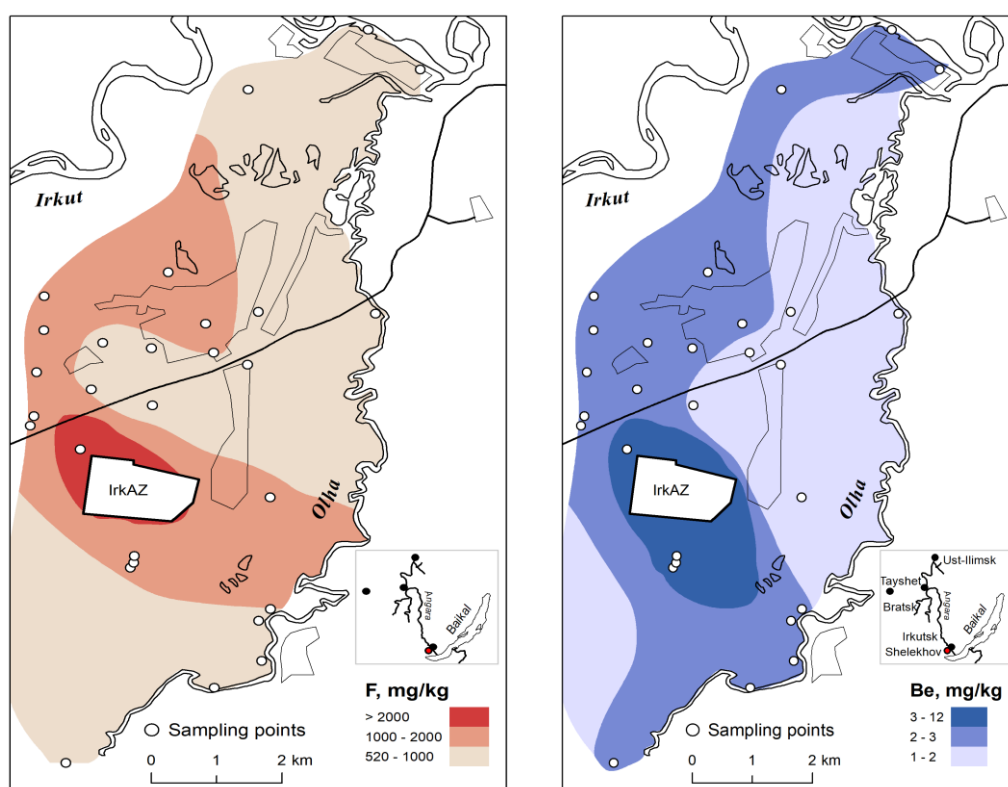


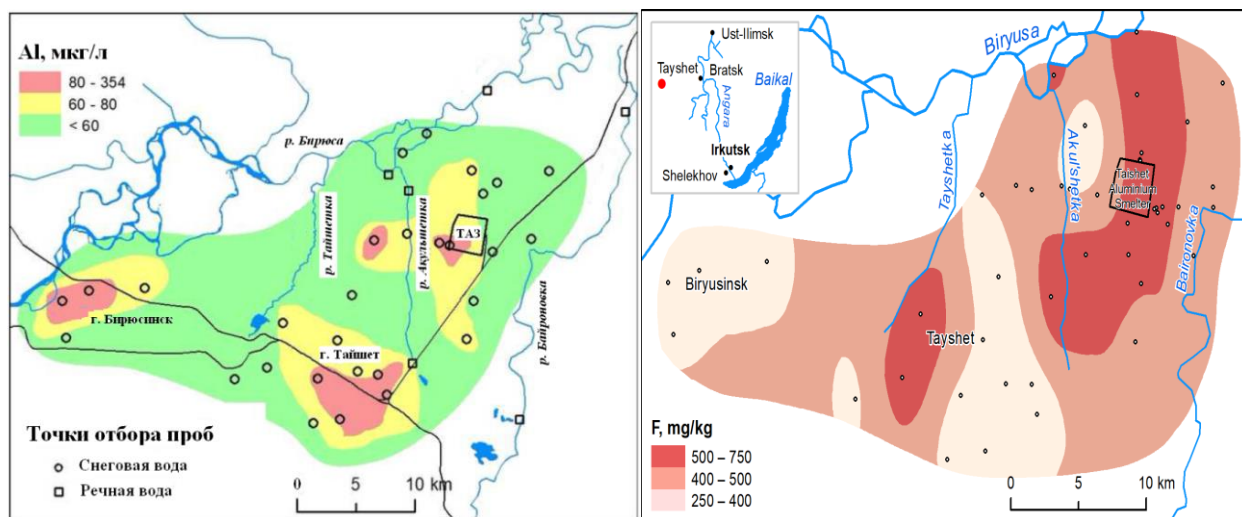
Рисунок 1.4 – Распределение элементов (F, Be, мг/кг) в почвенном покрове г. Шелехов и его окрестностях

Кроме перечисленных элементов для почв городской территории и пригорода Шелехова характерны повышенные концентрации многих других токсичных элементов – В, S, Cr, Ni, Co, Cu, Pb, Zn, а также радиоактивных элементов U и Th, которые можно объяснить влиянием выбросов ТЭЦ и кабельного завода [2, 5].

### Город Тайшет

В г. Тайшет начал работать экспериментальный цех будущего алюминиевого завода. Снеговая вода и почва обогащена микрокомпонентами (Al, Li, В и др.), по сравнению с составом аналогичных сред в фоновом районе Прибайкалья. Ореол

повышенных концентраций алюминия и других микроэлементов отмечается только на территории городов Тайшет и Бирюсинск (рисунок 1.5). В городах повышено содержание урана и ртути, что, возможно, объяснялось наличием котельных, работающих на углях Иркутского бассейна, в которых их содержания повышены. Аномальные участки вокруг экспериментального цеха и ближайших городов Тайшет и Бирюсинск объясняются ветровым переносом с мест разгрузки и доставки сырья.



ТАЗ – Тайшетский алюминиевый завод

Рисунок 1.5 – Распределение содержаний Al и F в снеговой воде (мкг/дм<sup>3</sup>) и почвенном покрове (мг/кг) в Тайшетском районе

Сравнительный анализ содержаний элементов (F, Al, Be и др.) в снеговой воде и твердом осадке из районов уже действующих алюминиевых заводов в г. Шелехов и г. Братск и строящихся, показал существенные различия в концентрациях токсикантов. Это позволяет заранее предсказать, чем закончиться для окружающей среды строительство заводов в районе города Тайшета, если не обеспечить современные природоохранные мероприятия.

При сравнении уровней экскреции фтора у детей г. Шелехов и г. Тайшет установлено, что в группах детей с длительной экспозицией фторурия достоверно выше, чем у детей, проживающих на территории недавнего размещения источника выбросов.

### Города Иркутск и Ангарск

Проведен сравнительный химический анализ почв двух городов Байкальского региона – Иркутска и Ангарска по содержанию в них радионуклидов – U и Th и значений мощности экспозиционной дозы (МЭД). Анализ почвенных проб на территории Иркутска

в условно выделенных нами ранее «аномальных» участках города подтвердил наличие относительно повышенных значений содержания тория и урана в нескольких местах города: авиазавод (U); военный склад (Th); некоторые автозаправки в центральной части города (U); остров Юность (U); район кладбищ (Th). Интересно, что повышенные содержания урана и тория отмечаются не в одних и тех же местах города, а всегда в разных.

Определение валовых содержаний Th и U в аккумулятивном горизонте почв Иркутска и Ангарска и их окружения показали широкую вариабельность значений их содержаний, которые зачастую превышают региональный фон Байкальского региона [3], но имеют близкие между собой средние содержания. Локальные аномалии на территории г. Иркутска (рисунок 1.6) характеризуются более высоким содержанием урана в почвах и снеговом покрове [5-7] по сравнению с таковыми на территории г. Ангарска, что обусловлено тем, что промышленные зоны г. Ангарска находятся за пределами жилой застройки города. Повышенные содержания тория, урана, серы, а также уровень МЭД фиксируются в почвенном покрове городов небольшими, локальными «пятнами» вокруг промышленных объектов или на некотором удалении от них, что свидетельствует об их преимущественно аэротехногенном поступлении. Величина МЭД не достигает ПДК почв. Установлено, что буферная емкость экосистем рассматриваемых городов относительно радионуклидов не достигла критического уровня и соответствует региональным фоновым параметрам.

Почвенный покров Ангарска относится к категории «допустимого» по уровню загрязнения радиоактивными элементами (рисунок 1.7). Корреляция между содержаниями U и Th в почвенном покрове в Ангарске отчетливо намечается только для нарушенных почв промышленных зон. Превышение значений фона наблюдается на некоторых условно «аномальных» участках в почвах и донных осадках вблизи ТЭЦ, их гидро- и шламоотстойников, вокруг федеральной автотрассы Иркутск-Красноярск. Растворенные формы урана и тория частично попадают в воду р. Ангары из дренажных канав вокруг отстойников [6].

Загрязнение окружающей среды селитебной зоны городов однозначно может привести к поступлению токсичной примеси в организм человека. Оценка медико-экологического риска на урбанизированных территориях Прибайкалья показала, что агрегированный риск заболеваний населения городов значительно выше, чем в сельских районах за счет преимущественно ингаляционного воздействия [8, 9].

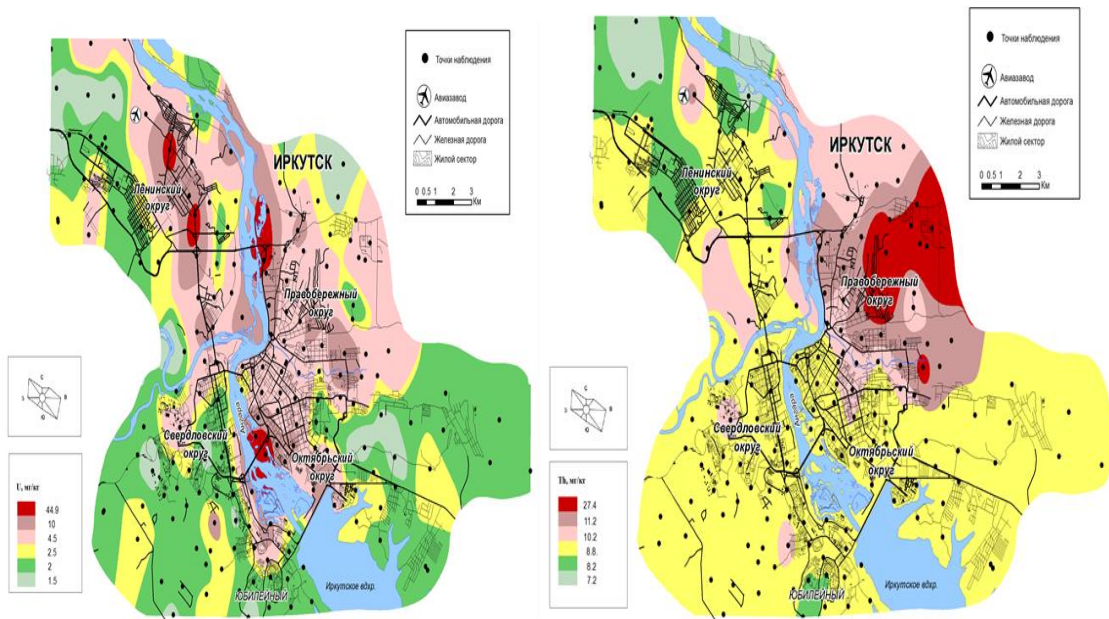
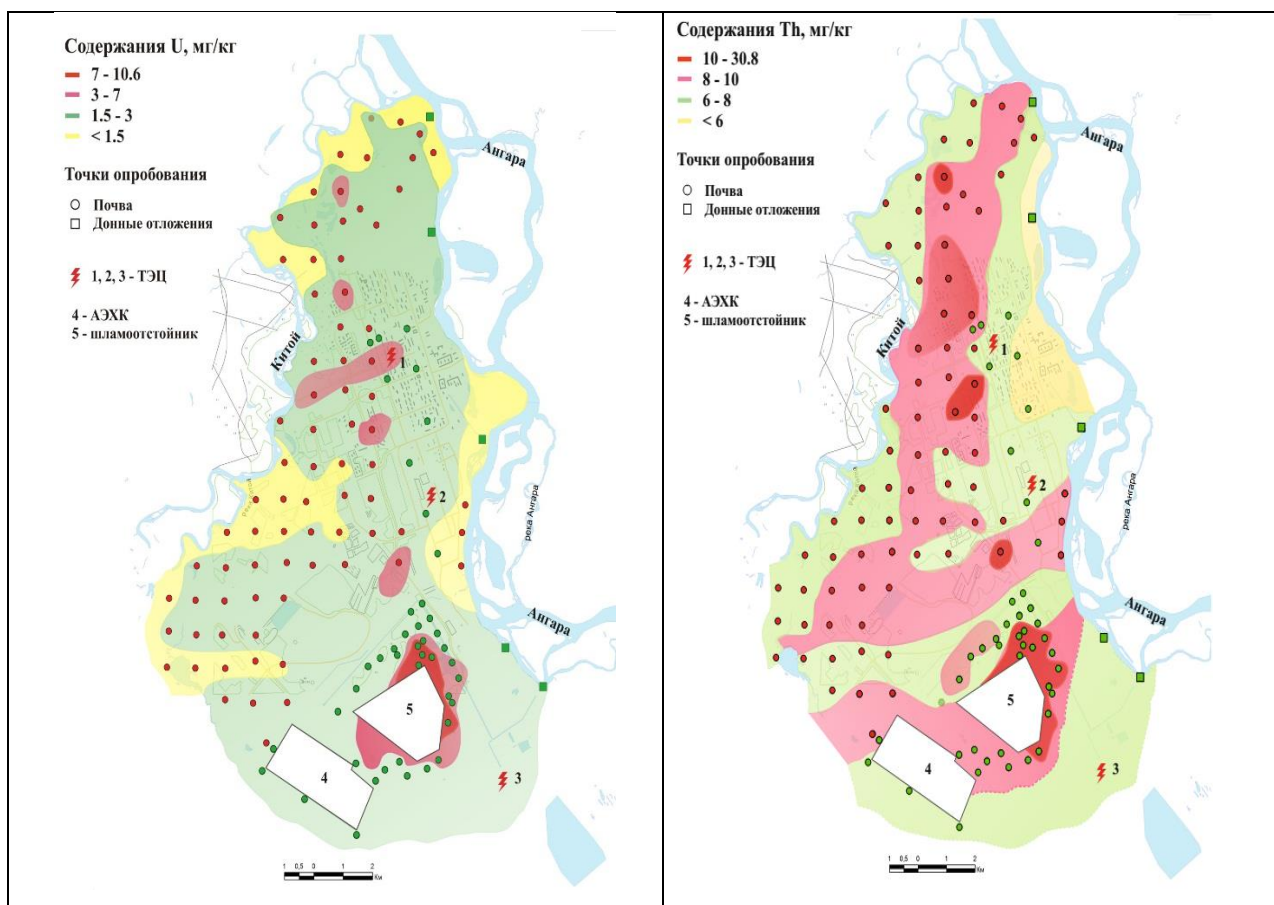


Рисунок 1.6 – Схема пространственного распределения валового содержания U (мг/кг) и Th в почвенном покрове г. Иркутска и его окрестностей



АЭХК – Ангарский электролизный химический комбинат, красные точки – жилая зона, зеленые – промышленная зона города

Рисунок 1.7 – Распределение содержаний урана и тория в почвенном покрове г. Ангарска и его окружения



### Поселок Белая Зима

Примером природного загрязнения является тантал-ниобиевое Белозиминское месторождение (восточный Саян, Иркутская область). Месторождение открыто сотрудниками ВИМСа в начале 60-х годов прошлого столетия, когда в результате проверки аэрогаммаметрической аномалии был обнаружен Белозиминский массив ультраосновных-щелочных пород и карбонатитов с тантал-ниобиевой минерализацией. Позднее началась разработка этого месторождения, была построена опытная фабрика по производству ферро-ниобия, и появился рабочий поселок – Белая Зима. Однако, проведенные на территории поселка в 90-е годы прошлого столетия комплексные исследования, показали неблагоприятную радиоэкологическую обстановку и ее влияние на состояние здоровья жителей поселка. По результатам этих исследований радиоэкологический совет Иркутской области принял решение об отнесении пос. Белая Зима к зоне экологического бедствия по радиоэкологическому фактору, месторождение было закрыто, а поселок эвакуирован. Тем не менее, в настоящее время обсуждаются вопросы организации добычи редких металлов на наиболее перспективных Белозиминском и Большетагнинском месторождениях с применением безопасных современных технологий переработки сырья.

Зиминский рудный район является уникальным объектом: в частности, суммарные запасы ниобия здесь сопоставимы с таковыми в крупнейших месторождениях мира - Араша и Тапира, расположенных в Бразилии. В связи с этим становится актуальным вопрос, связанный с поведением химических элементов в ландшафтах территории Белозиминского месторождения, их перераспределением и миграцией.

Целью данной работы являлось изучение химического состава компонентов окружающей среды в окрестностях пос. Белая Зима (рисунок 1.8) на предмет поступления химических элементов от месторождения в сопряженные среды (почвы, поверхностные воды, донные отложения) и вовлечением их в биологический круговорот.

Изучение химического состава коренных пород показало, что они характеризуются широким диапазоном содержаний элементов, отражающих разные стадии формирования карбонатитов, но в целом содержание в них рудных элементов соответствует данным, представленным в литературе [10]. Общим свойством данных пород, оказывающим влияние на химический состав других компонентов окружающей среды, является низкое содержание (мас. %):  $\text{SiO}_2$  (0.58-9.22),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.10-2.39),  $\text{K}_2\text{O}$  (0.02-1.84),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.25-0.54) и повышенное содержание  $\text{CaO}$  (23.197-41.091),  $\text{MgO}$  (2.58-13.56),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4.11-18.64). Среди микроэлементов во всех изученных пробах карбонатитов не обнаружены В, Ge и Tl, а также в большинстве проб Be, Zr и Ni. Наоборот, повышенные содержания отмечаются

для следующих элементов (мг/кг): Nb (9-1052), Ta (30-38), Zn (37-3700), La (110-6600), Ce (220-26000), Nd (86-8200), U (1.0-46), Th (3-187), Sr (1819-13982), V (9,8-430) и Mo (15-97).

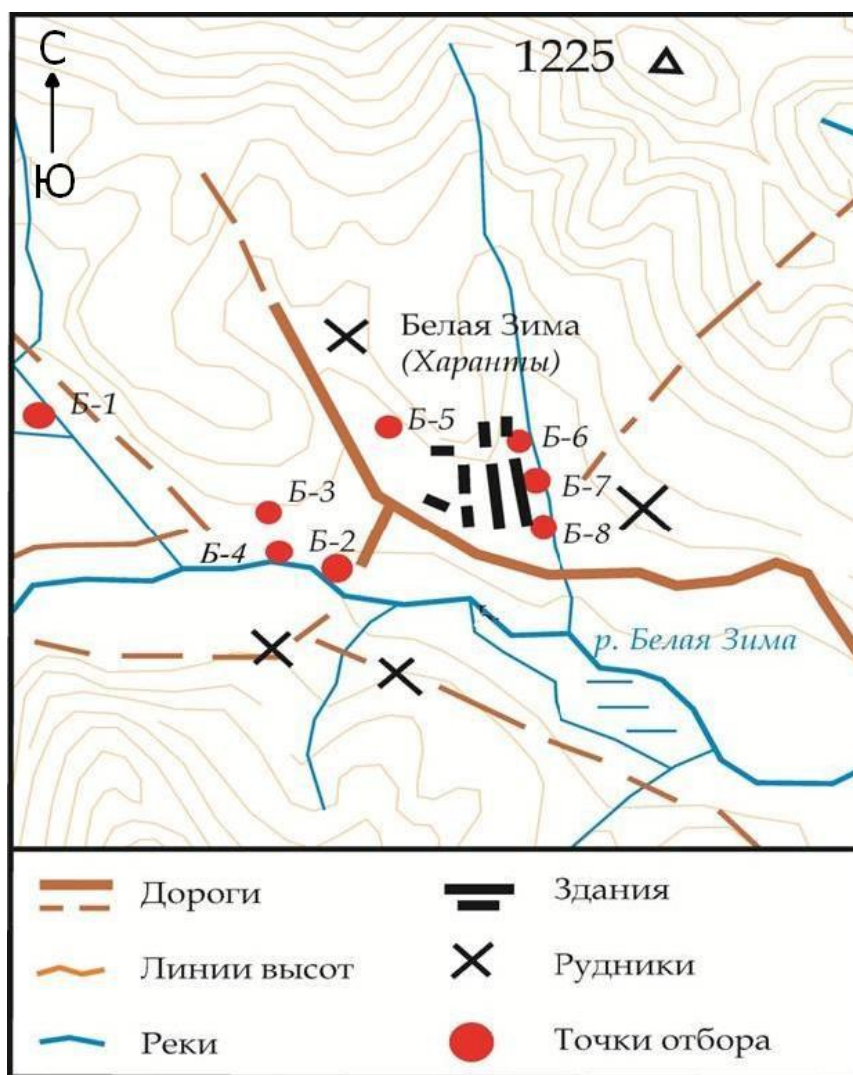


Рисунок 1.8 – Карта-схема станций отбора проб в районе Белозиминского месторождения

Непосредственное и наиболее существенное влияние коренные породы оказывают на химический состав почв. В результате процессов выветривания и почвообразования ряд элементов вымывается, а ряд других накапливается в почвах. Полученные результаты показывают, что почвы являются преимущественно слабокислыми или характеризуются близкой к нейтральной реакцией среды. Тем не менее, выделяются участки, расположенные в восточной части поселка вблизи бывшего предприятия, на которых наблюдается слабое подщелачивание почв, малое содержание в них органического углерода и повышенные содержания ниобия, ванадия, тантала и радиоактивных элементов (таблица 1.1), что вероятно, связано с влиянием предприятия при освоении месторождения в прошлом. На это указывает химический состав техногенной пыли, взятой из вентиляционного отверстия штольни, выделявшейся в процессе производства.

Таблица 1.1 – Химический состав почв в районе Белозиминского месторождения (мг/кг)

Элемент	Исследуемый участок / Почвенный горизонт												Региональный фон <sup>1</sup>
	Б-1				Б-2		Б-3	Б-4	Б-5	Б-6	Б-7	Б-8	
	A <sub>0</sub>	AO	AOBM	BMca	AУ	С	AУ	AУ	W	W	W	W	
Be	-	3.2	3.9	3.8	3.5	7.2	6.7	2.3	5.6	2.6	4.7	5.0	3.0
B	-	7.7	7.5	6.0	14	33	17	13	<2	2.8	<2	7.1	4.4
Sc	-	14	16	19	4.5	14	5.2	9.0	<3	11	9.9	13	11.4
V	118	180	240	320	99	200	140	110	170	210	260	330	100-114
Cr	47	57	63	45	48	91	40	60	17	31	49	57	95-100
Mn	34068	11600	11330	15396	2100	2780	-	-	-	-	-	-	915-1200
Co	21.2	24	25	33	13	22	22	12	20	20	24	23	17-18
Ni	51	43	39	40	31	44	37	32	12	21	26	28	43-44
Cu	59	16	18	24	23	34	35	58	32	74	63	46	42-51
Zn	1430	220	130	190	270	150	330	390	200	140	190	180	84-93
Ga	-	12	9.8	11	10	13	8.9	10	12	13	13	13	10
Ge	-	0.95	< 0.8	0.93	1.5	1.6	1.2	0.85	1.0	0.99	0.95	1.1	-
Sr	1030	968	980	1667	185	3320	-	-	-	-	-	-	208-277
Zr	261	405	400	493	251	308	353	165	707	345	485	526	35.8
Nb	871	2080	2140	4410	320	590	850	290	980	2430	2330	2700	13.2
Mo	-	1.1	1.4	1.2	1.8	2.6	5.7	2.4	1.0	1.3	3.2	1.2	3.8
Ag	-	0.8	0.6	0.46	0.46	0.15	0.56	0.57	0.52	0.32	0.26	0.27	0.5

Продолжение таблицы 1.1

Sn	-	5.8	4.3	7.2	7.0	5.0	8.4	5.4	4.2	5.5	6.0	6.1	2.5
Ba	1870	800	740	1060	660	710	-	-	-	-	-	-	-
La	-	570	660	800	160	280	570	380	570	270	400	310	27.8
Ce	-	1300	1300	1600	290	620	1200	630	1200	570	840	680	-
Nd	-	400	490	570	96	240	480	160	340	190	300	250	-
Yb	-	6.4	8.7	10	3.6	4.4	8.4	2.6	24	6.5	7.4	9.4	3.9
Ta	-	96	90	143	< 30	< 30	35	< 30	43	52	56	65	-
Hg	-	0.105	0.100	0.084	0.109	0.052	0.058	0.118	0.064	0.064	0.037	0.042	0.015-0.020
Tl	-	< 0.3	< 0.3	< 0.3	3.2	0.5	< 0.3	0.59	0.29	< 0.3	< 0.3	< 0.3	-
Pb	29.5	61	30	42	59	36	70	34	25	28	38	47	12.7
Th	-	43	40	51	31	47	70	28	71	50	48	54	6.06-6.58
U	-	23	25	24	6.0	9.0	9.0	4.0	8.0	9.0	14	11	1.90-2.01

Примечание: прочерк – нет данных, <sup>1</sup> – [3].

Полученные данные о химическом составе техногенной пыли свидетельствуют, что он значительно отличается от состава окружающих природных компонентов и может представлять опасность при ее поступлении в окружающую среду. Основными компонентами пыли являются CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Более 10% может содержаться также Nb. В меньшем количестве пыль содержит MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>. Наибольшее число элементов характеризуется содержанием от 0,1 до 1%, включая и распространенные щелочные металлы, такие как натрий, калий. Отметим, что в эту группу вошли изученные нами редкоземельные элементы – La, Ce, Nd, редкий металл – Ta, а также радиоактивный элемент Th.

Химический состав техногенной пыли указывает, что процессы обогащения редкометалльных руд приводят к концентрированию природных радионуклидов и других элементов, связанных с рудами, что отмечалось и ранее. Очевидно, что замеренный повышенный радиационный фон на территории обогатительной фабрики (до 4.08 мкЗв/час), связан с повышенным содержанием в продуктах обогащения природных радионуклидов (Th и U), а также продуктов их распада. В качестве допустимого естественного радиационного фона уровень МЭД внешнего гамма-излучения принято 0.33 мкЗв/ч.

Белозиминское месторождение слабо оказывает влияние на химический состав вод горной реки Белая Зима (таблица 1.2), что обусловлено тем, что река дренирует лишь небольшой участок месторождения.

Таблица 1.2 – Сравнительная характеристика микроэлементного состава воды р. Белая Зима, Ия и истока Ангары (мкг/дм<sup>3</sup>)

Элемент (предел обнаружения)	Белая Зима	Ия	Исток Ангары	Элемент (предел обнаружения)	Белая Зима	Ия	Исток Ангары
Be (0.0016)	< п.о.	0.0029	0.0016	Ge (0.0066)	< п.о.	< п.о.	-
B (3.93)	< п.о.	< п.о.	-	Sr (0.15)	40	48	97
Al (1.71)	6.2	21	6.2	Y (0.0008)	0.015	0.068	0.012
Si (13.6)	830	630	226	Zr (0.0024)	0.0029	0.026	0.016
P (2.36)	4.66	5.5	8	Nb (0.0011)	< п.о.	0.0034	-
Sc (0.0008)	0.0015	0.013	0.0021	Ag (0.0008)	< п.о.	0.0026	0.001
Ti (0.11)	0.20	0.41	0.44	Ba (0.20)	5.4	8.8	10.6
V (0.0054)	0.15	0.30	0.35	La (0.0048)	0.052	0.11	-
Cr (0.11)	0.15	0.21	-	Ce (0.0018)	0.028	0.13	0.033

Продолжение таблицы 1.2

Mn (0.051)	0.84	44	20	Nd (0.0017)	0.026	0.12	0.016
Fe (0.78)	6.6	219	12	Yb (0.0002)	0.0012	0.0081	0.0010
Co (0.0049)	0.0096	0.069	0.022	Ta (0.0001)	< п.о.	0.0003	0.0003
Ni (0.0036)	0.13	0.30	0.37	Tl (0.0013)	0.0014	0.0027	0.0018
Cu (0.0034)	3.09	0.68	2.52	Pb (0.068)	0.094	< п.о.	0.17
Zn (0.0074)	5.5	0.84	12.4	Th (0.0003)	0.0015	0.015	0.0042
Ga (0.0008)	0.0035	0.012	0.0061	U (0.0004)	0.056	0.11	0.49

Повышенное содержание в техногенной пыли радиоактивных элементов показало, что добыча и переработка руды будет всегда представлять определенную опасность для работающего персонала и населения. Поэтому при разработке и дальнейшем освоении Белозиминского Ta-Nb месторождения необходимо использование современных технологий и защиты человека от влияния вредных компонентов и радиации [12].

## **2 Создание эталонных геохимических объектов (стандартных образцов) и совершенствование аналитических методик для изучения и оценки состояния окружающей среды**

### **2.1 Постановка проблемы**

Экологические аспекты изучения состояния и оценка безопасности для человека окружающей среды требуют получения достоверной (надёжной и сопоставимой) информации о химическом составе природных и измененных в процессах техногенеза сред (почвы, вода, растения, продукты сельского хозяйства, лекарственное растительное сырьё и т.д) [13-19]. Определение элементного состава исследуемых объектов предусматривает разработку необходимых для этого инструментов, таких как [18-23]:

- атомно-эмиссионные методики определения валовых содержаний элементов и их соединений;
- многоэлементные стандартные образцы (СО) для градуирования (валидации) методик, контроля качества химических измерений (поиск критериев формирования номенклатуры СО, числа и списка аналитов).
- рациональные схемы комплексирования аналитических методов (методик) для формирования списка аттестуемых в СО элементов и обеспечения геоэкологических задач информативными и точными данными химического анализа;

Цель исследований – создание эталонных геохимических объектов (стандартных образцов) и разработка аналитических методик для изучения и оценки состояния окружающей среды. Исследования и разработки, направленные на получение надёжной и сопоставимой химической информации о составе природных и техногенных сред, были запланированы и выполнены в рамках проекта 2017-2020 гг. Некоторые из полученных результатов кратко представлены далее.

### **2.2 Материалы и методы**

Выполнены исследования по разработке, аттестации и совершенствованию методик атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) для определения валовых содержаний элементов в почвах, донных отложениях, твердом остатке снега, золе углей и растениях. Правильность результатов, полученных по методикам АЭС, подтверждена определениями содержаний определяемых элементов методами ААС, МС-ИСП и РФС, а также анализом зашифрованных СО.

## 2.3 Результаты и обсуждение

### 2.3.1 Разработка аналитических методик и составление рациональных схем их комплексирования для изучения и оценки состояния окружающей среды

Развитие метода атомно-эмиссионной спектрометрии для геоанализа. Завершены исследования по разработке и метрологической аттестации методики определения 22 элементов (Li, P, B, Mn, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Sn, Ga, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Tl, Ge, Bi и Cd) в почвах, донных отложениях, твердом остатке снега, золе углей и растений методом атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС-ДР) по способу вдувания-просыпки вещества в плазму дугового разряда при фотоэлектрической регистрации спектров [23]. Отличительной особенностью методики является применение многомерного градуирования с использованием авторской программы ИПП АРДЭС [24]. Поэтому за счет более полного учета матричных влияний и спектральных помех расширен список определяемых элементов, улучшены пределы обнаружения элементов и повышена точности результатов прямого атомно-эмиссионного анализа. Методика применима в сфере государственного регулирования для мониторинга состояния и оценки загрязнения окружающей среды, а также вне этой сферы при поисковых и оценочных геолого-геохимических работах. Методика внесена под номером 253.0234/RA.RU.311866/2019 от 15.11.2019 в Федеральный информационный фонд средств измерений «Аршин» [23].

Завершена разработка и оценены метрологические характеристики методики одновременного определения щелочных элементов (Na, K, Li, Rb и Cs) в геологических образцах методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии (ПАЭС) в диапазоне от кларковых до рудных содержаний [25, 26]. Предложен способ открытого кислотного разложения порошковых образцов разнообразного состава. Анализ выполняется на многоканальном спектрометре Колибри-2 (ООО "ВМК-Оптоэлектроника", РФ), что обеспечивает повышение точности результатов, сокращение временных затрат, снижение стоимости и дает дополнительную информацию о присутствии Ca, Mg и Sr.

Разработана методика атомно-эмиссионного определения 23 элементов в порошках растительных материалов без озоления и кислотного разложения методом АЭС-ДР (рисунок 2.1) [27]. Применение специальных приемов получения и обработки спектральной информации обеспечило повышение точности результатов анализа в диапазонах  $n \cdot (10^{-6}-10^{-4})$  до 10 % мас. Al, B, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, Ti, V, Zn и Zr. Правильность результатов подтверждена контролем по зашифрованным стандартным образцам растений и сравнением с данными, полученными по аттестованным методикам АЭС-ИСП и МС-ИСП. Методика АЭС-ДР применима для определения элементов в растениях с экологически чистых и загрязненных территорий



различных по ландшафту; обеспечивает получение новых аналитических данных, прослеживаемых к российским и международным СО состава растений GSV 1÷4 (Китай).

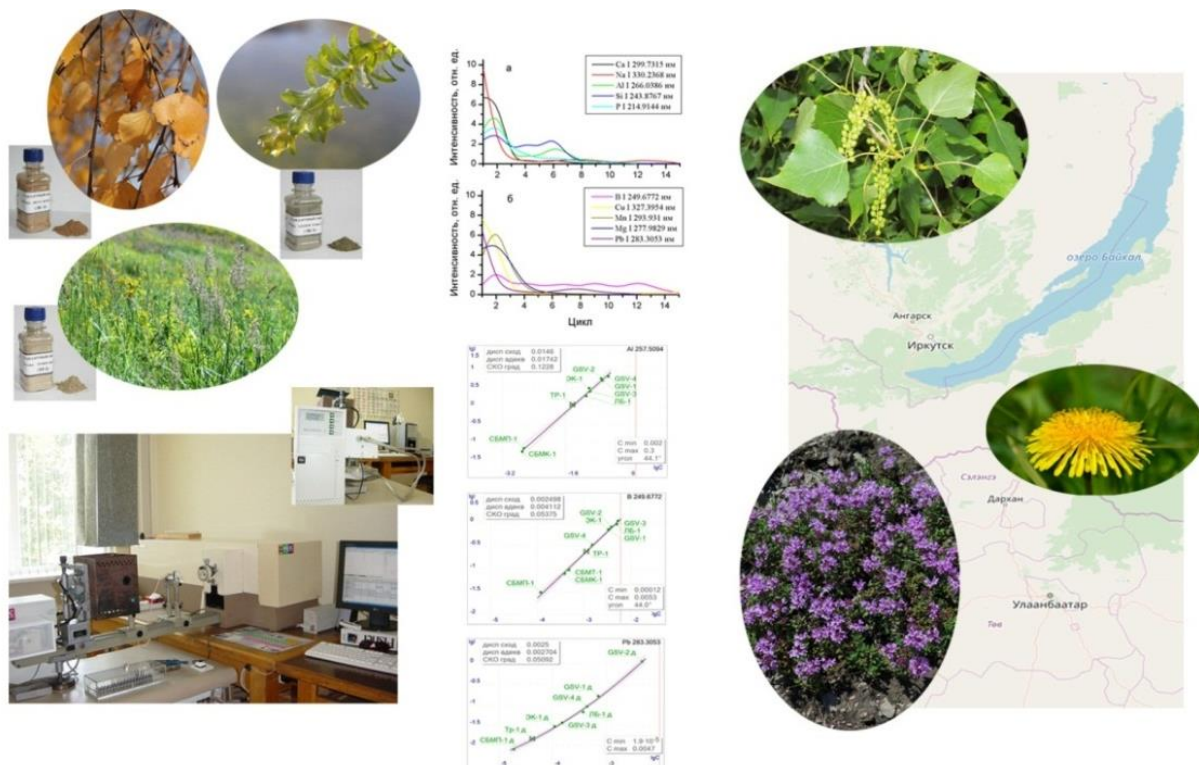


Рисунок 2.1 – Графическое представление методики анализа растений

Правильность результатов, полученных по методикам АЭС, подтверждена определениями содержаний определяемых элементов методами ААС, МС-ИСП и РФС, а также анализом зашифрованных СО.

Использование рациональных схем комплексирования методик количественного химического анализа способно обеспечить исследования по оценке состояния территорий необходимым объемом аналитических данных при минимальных финансовых затратах. На основе объективной обобщенной характеристики методик анализа – информативность ( $P_{inf}$ ) – предложен способ составления рациональных схем использования аналитических методов (методик) для определения элементного состава поверхностных почв, обеспечивающих необходимым объемом данных процедуры геостатистического моделирования для визуализации распределения макро- и микроэлементов, и выявления источников их поступления [28]. Аналитические данные об элементном составе поверхностных почв г. Улан-Батор (Монголия) с разной степенью техногенной нагрузки, полученные по составленной рациональной схеме и обработанные методами

многомерного статистического анализа (МСА), обеспечили характеризацию морфологии почв, выявление источников природного переноса элементов и антропогенного загрязнения [29, 30]. При использовании метода ординарного кригинга выполнена визуализация пространственного распределения элементов на территории каждого района г. Улан-Батор [29].

### **2.3.2 Разработка геохимических стандартных образцов состава почв и растений. Обоснование требований и критериев к их составу**

#### Многоэлементные стандартные образцы

Сертифицированные стандартные образцы (ГСО или ССО), референтные материалы (РМ) или образцы для контроля качества (КК) – необходимый инструмент для обеспечения единства измерений при изучении и оценке состояния окружающей среды при анализе проб сопряженных сред «почва–растение». В сфере обязательного государственного регулирования ССО, РМ и образцы для КК используют при выполнении химического анализа различными аналитическими методами для градуировки, аттестации и верификации аналитических методик, контроля качества результатов элементного состава почв, твердого остатка снега, растений и их органов [17].

На основе аналитических данных, собранных с использованием рациональной схемы комплексирования аналитических методик (методов), и их обработки методами МСА обоснован список 33-х элементов, рекомендуемых для аттестации в веществе почв – кандидатов в разрабатываемые стандартные образцы [30]. При геомониторинге аэрозольного переноса на территории Иркутской области были получены экспериментальные данные о составе 4-х многоэлементных ГСО из коллекции ИГХ СО РАН: зола уноса угля КАТЭКа (ЗУК-2), выделенные фракции ценосфер (КМЦ-1, КМЦ-2) и микросфер (КММ-1). Результаты анализа этих зашифрованных ГСО использовали для контроля качества результатов анализа проб почв и снегового покрова и изучения стабильности их вещества в условиях естественного старения за период 2013-2018 гг. Изменения аттестованных содержаний элементов/компонентов не были выявлены, поэтому применение (срок годности) по целевому назначению 4-х ГСО разрешено до 01 февраля 2024 года [31]. Аналогичные экспериментальные исследования, выполненные за период 2008-2017 гг. для подтвержденная стабильности материала ГСО растительного происхождения: элодеи канадской ЭК-1, травосмеси Тр-1, листа берёзы ЛБ-1, обеспечили продление срока их использования до 30 ноября 2027 года (рисунок 2.2) [31]. Для кластера «Растения» коллекции стандартных образцов ИГХ СО РАН [32] разработан новый многоэлементный СО – референтный материал (РМ) состава хвои сосны ХСС-1

(*Pinus sylvestris*), так как хвойные растения наиболее чувствительны к загрязнению окружающей среды [16]. Исследованы гранулометрический состав, однородность и стабильность вещества ХСС-1. Межлабораторная аттестация выполнена по данным 12 аналитических методов в 20 лабораториях. Для 28 элементов установлены аттестованные содержания и их погрешности, для 12 элементов – рекомендованные. По результатам сличения СО растительных материалов с новым РМ хвои сосны показана их согласованность между собой и с международными СО.



Рисунок 2.2 – Стандартный образец состава хвои 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

Обоснование списка элементов и требований, предъявляемых к аттестации вещества стандартных образцов почв и растений. На основании обобщения литературных данных, включая международные и российские нормативные документы, и в ходе экспериментальных исследований сформулированы критерии и требования к процедурам приготовления [27] и характеристики матричных СО растительных материалов для использования разными методами химического анализа [33]: (1) материал должен быть приготовлен таким образом, чтобы обеспечить длительное его хранение без разложения органических соединений; (2) приготовленный материал должен быть однородной смесью; (3) аттестация должна проводиться по результатам как минимум двух аналитических методов с учетом их прослеживаемости и (4) согласованности; (5) количество материала СО должно быть достаточным и доступным для длительного использования с применением разных аналитических методов; (6) список аттестуемых аналитов в СО растительного происхождения для оценки безопасности сельскохозяйственных продуктов, лекарственного растительного сырья, фармацевтических

и косметических препаратов должен включать элементы, содержания которых лимитируются документами Фармакопей РФ (4 элемента), США и Европейского союза (24 элемента).

Номенклатура существующих в мире ССО, РМ и КК по разнообразию комбинаций – свойств и уровней аналитов/матриц – не всегда позволяет аналитикам использовать для градуировки, аттестации (валидации) методик, и контроля правильности результатов анализа стандартные образцы, которые в полной мере соответствуют составу и свойствам анализируемых почв и растений. Условие адекватности составов проб и градуировочных образцов особенно критично для многоэлементных методов анализа, не требующих перевода проб в раствор. Как показано в обзорах [17], это характерно для аналитики всех стран мира, в том числе и России. Поэтому проблема получения прослеживаемых и надёжных аналитических результатов продолжает оставаться актуальной, и работы по созданию новых стандартных образцов и аналитических методик должны быть продолжены.

### **3 Влияние различных факторов на трансформацию биогеохимических процессов в системе «почва-растение» при техногенном воздействии**

#### **3.1 Влияние ризосферных бактерий на накопление и трансформацию соединений тяжелых металлов и As в системе «почва-растение»**

##### **3.1.1 Постановка проблемы**

Растительно-микробные и почвенные экосистемы тесно взаимосвязаны, включая взаимосвязь посредством обмена элементами. Реакцию воздействия тяжелых металлов и мышьяка на микроорганизмы можно рассматривать в разных аспектах. Микроорганизмы могут снижать концентрацию химических элементов в окружающей среде за счет процессов адсорбции металлов на поверхности клеток. Это пассивный процесс, не зависящий от метаболизма клетки бактерий. Имобилизация химических элементов может происходить как на живых, так и на мертвых клетках. Поглощение тяжелых металлов может происходить в результате их биоаккумуляции внутри клеток [35]. Они также могут сорбироваться полимерным веществом матрикса биопленки [36]. Техногенное загрязнение окружающей среды неминуемо приводит к вовлечению в этот обмен ксенобиотиков. Вопрос о том, какую роль играют в этом процессе сапротрофные почвенные бактерии, особенно в условиях техногенеза, активно обсуждается в последнее время. Все эти процессы зависят от многочисленных факторов: вида бактерий, времени их контакта с ксенобиотиком, pH среды, величины концентрации металлов и их формы соединений в окружающей среде.

В современных биотехнологиях используются препараты на основе сапротрофных бактерий из группы PGPR (Plant Growth Promoting Rhizobacteria), перспективные в развитии чистого растениеводства [37, 38]. Взаимосвязь растений, почв и ризосферных бактерий является пока недостаточно изученным биологическим и биогеохимическим комплексом. Ранее эти процессы были рассмотрены нами на примере воздействия комплексного препарата Azotobacter и Bacillus на трансформацию биогеохимических процессов в системе «почва-растение» [39, 40]. Сделан вывод о высокой иммобилизационной способности этого препарата концентрировать мышьяк и тяжелые металлы в ризосфере почвы и корнях растений, что указывало на перспективы его использования для фиторемедиации почв. Биосорбция с использованием бактерий считается также перспективной технологией для восстановления золота и других драгоценных металлов [41, 42]. О восстановлении золота на поверхности стенки бактерий, так и внутри показано в работе [43]. Наночастицы Au в настоящее время находят широкое применение в медицине, биологии, электронике [44]. Экономическая эффективность

является основной перспективностью биосорбции металлов микроорганизмами, так как этот процесс происходит без воздействия высоких температур.

Основной целью наших исследований в период 2017-2020 года являлось изучение влияния различных штаммов *Bacillus*: *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum* и *Bacillus mucilaginosus*, входящих в состав комплексного биопрепарата *Azotobacter* и *Bacillus*, на особенности изменения формы соединений тяжелых металлов, показанное на примере (Hg, Cd, Zn, Au) и мышьяка. Установлены закономерности их мобилизации и иммобилизации в системе «почва - растение». Рассмотрено воздействие этих штаммов на транслокацию биофильных элементов Si и P в растения. Биопрепарат *Azotobacter* и *Bacillus* разработан в Томском государственном университете [45].

### 3.1.2 Материалы и методы исследований

Модельные эксперименты для изучения распределения химических элементов в системе «почва-растение» под влиянием ризосферных бактерий проведен в камере выращивания фитотрона СИФИБР СО РАН. Для этого были использованы техногенные почвы, отобранные вблизи промышленной площадки Ангарского металлургического завода (АМЗ), расположенного в г. Свирске (Прибайкальский регион, Восточная Сибирь). Почвы для эксперимента отобраны на двух участках из верхнего горизонта с глубины 10-15 см. Один участок расположен в 500 м от основного источника загрязнения, имел сельскохозяйственное назначение. Почва представлена дерново – карбонатным составом с легким суглинком. Другой участок находился в 10 м от отвалов АМЗ. Почвы на этом участке сформированы на техноземах с небольшой примесью огарков от производства мышьякового концентрата.

Для экспериментов использовали два штамма бактерий *Bacillus*: (*Bacillus megaterium* var. *phosphaticum*, штамм P1-04, АСМ В-2357 D) – биопрепарат на основе живых почвенных кислотообразующих бактерий, который способен высвобождать фосфор из нерастворимой фракции в доступную для растений форму, стимулировать корнеобразование у растений и штамм (*Bacillus mucilaginosus*, АСМ В-1574) – биопрепарат на основе силикатных бактерий, который выделяет фермент силиказу и поставляет кремний и другие макро- и микроэлементы из природных силикатов в ризосферу растений.

Каждая почва с двух участков разделена на три: на контрольную (без внесения бактерий) и две почвы (с бактериями). Одну почву инокулировали штаммом *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum*, другую – *Bacillus mucilaginosus*. На всех трех почвах выращивали злаковые растения: овес *Avena sativa* L., пшеницу *Triticum aestivum* L.

Растения выращивали 35 дней, так как на техногенной почве растения стали высыхать, поэтому они не достигли зрелого состояния и эксперименты в этой стадии были закончены. Почву из прикорневой ризосферной части растения использовали для проведения постадийных вытяжек, для изучения формы нахождения химических элементов. За основу взята методика [46], которая и в настоящее время с некоторыми модификациями используется для изучения формы химических соединений в почве, для установления их подвижности и биодоступности. Из ризосферной части почв, на которых выросли растения, выделены постадийные вытяжки: легкообменная, карбонатная, органическая, гидроксида Fe, легко разрушаемых силикатов, твердый остаток. Отдельно проанализирована вытяжка этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА), которая характеризовала хелатные соединения тяжелых металлов. Химический анализ почв и растений выполнен с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования изотопно-геохимических исследований Института геохимии СО РАН.

### **3.1.3 Результаты исследований**

Цель исследования 2017 года – изучение миграционной активности Hg в почвах и особенности ее накопления в культурных растениях техногенных экосистем Приангарья. Исследование основано на изучении фазового состояния ртути в кислотнорастворимых и органических соединениях почв по [47] зоны техногенеза хлорно-щелочного производства «Усольехимпрома» и бывшего Ангарского мышьякового завода г. Свирска, где основным источником загрязнения почв являлись отходы рудных концентратов. Установлены значительные различия в фазовом состоянии Hg и особенности ее аккумуляции в растениях двух техногенных зон. Явное 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 (рисунок 3.1). Органические соединения ртути преобладали в техногенных почвах «Усольехимпром», которые в основном связаны со свободными гуминовыми кислотами (рисунок 3.2). 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, что указывало на повышенную+ миграционную активность ртути, способную интенсивно аккумулироваться в корневой части растений и возможность поступать в пищевые корнеплоды на этом участке.

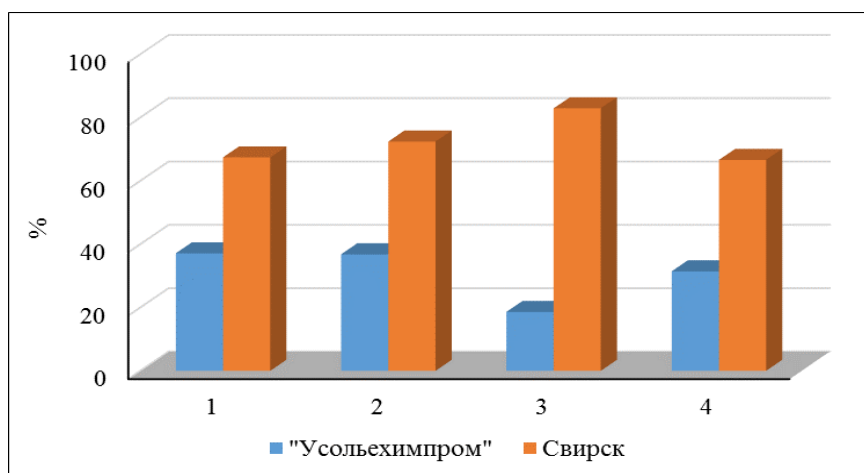


Рисунок 3.1 – Распределение содержаний Hg в прочносвязанных соединениях четырех техногенных почв (процент от суммы фракций) в зоне загрязнения «Усольехимпром» и г. Свирска

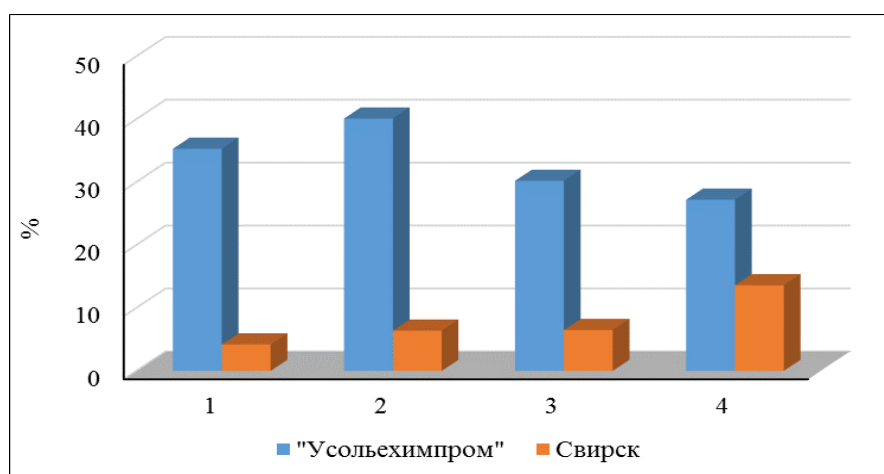


Рисунок 3.2 – Распределение содержания Hg в органокомплексах четырех техногенных почв (процент от суммы фракций) в зоне загрязнения «Усольехимпром» и г. Свирска

Проведен эксперимент с использованием техногенной почвы, отобранной вблизи АМЗ, на влияние двух штаммов ризобактерий *Bacillus mucilaginosus* и *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum* (таблица 3.1). Эксперимент показал максимальное увеличение ртути в ризосферной почве и корневой системе растений под влиянием бактерий *Bacillus megaterium* var. *Phosphaticum*, относительно контрольной почвы, в 9,4 раза. Установлено, что геохимическая активность ртути в почве, наряду с их физико-химическими свойствами зависит от формы нахождения ртути и влияния различных штаммов почвенных ризобактерий.

Таким образом, выявлено большое значение комплексообразования Hg с органическим веществом. Основными факторами, влияющими на аккумуляцию ртути в культурных растениях техногенных экосистем, являются ее формы соединений в почве и



воздействие ризосферных бактерий главным образом штамма *Bacillus megaterium* var. *Phosphaticum*, который инициирует значительную иммобилизацию ртути в ризосфере почвы.

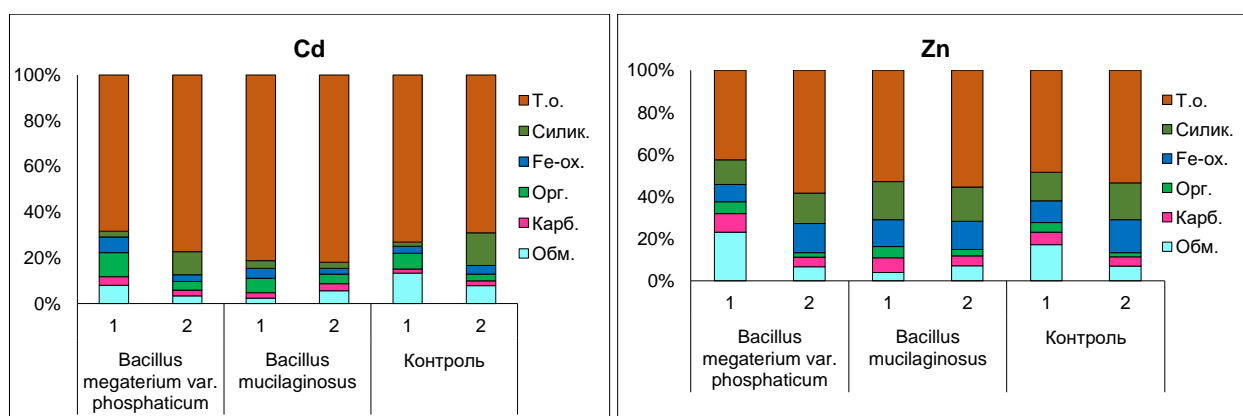
Таблица 3.1 – Концентрации ртути в ризосферной части техногенной почвы при инокуляции ее бактериями *Bacillus mucilaginosus*, *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum* и контрольной почве при выращивании злаковых растений

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

В 2018 году основной целью исследований являлось изучение влияния ризосферных бактерий *Bacillus mucilaginosus* и *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum* на формы нахождения соединений Cd и Zn в почве ризосферы и особенности их аккумуляции в растениях. В проведенном эксперименте при изучении соединений Cd и Zn использовали метод последовательных вытяжек из прикорневой части почв с различной техногенной нагрузкой. Изучено распределение содержаний этих элементов в контрольной почве, без внесения бактерий, и инокулированной двумя штаммами указанных бактерий при выращивании на этих почвах овса и пшеницы. Процентное распределение, выделенных фракций в почве, относительно их суммы, показано на рисунке 3.3, на примере выращивания овса.

Установлено, что Cd в почве преимущественно находится в твердом остатке, в отличие от цинка, который более подвижен, может также находиться в форме с гидроксидом Fe и связан с глинистыми минералами, особенно при воздействии штамма *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum*. Кадмий проявляет большее сродство с органическим веществом почв (рисунок 3.3). Детальное изучение гумусового вещества почв показало максимальное закрепление кадмия с гуминовыми кислотами (1,8 - 2,5 мг/л), которые отличаются наименьшей подвижностью. В тоже время, инокуляция почв ризобактериями *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum* инициирует увеличение содержания кадмия и в более подвижных фракциях органики, связанных с фульвокислотами до 1,65 мг/л, относительно контрольных почв 0,91 мг/л. Высокая биодоступность кадмия в биосфере определяется его способностью входить в хелатные соединения и накапливаться в растениях [48]. Это объясняет влияние ризобактерий на накопление кадмия в корневой

системе растений, относительно контроля, в нашем эксперименте. В отличие от кадмия, цинк в гумусовом веществе почв более подвижен, так как преимущественно связан с фульвокислотами, которые более мобильны в почве. Содержания цинка в растениях, выращенных на почвах с добавлением бактериальных препаратов, характеризуются пониженными концентрациями этого элемента, в связи с иммобилизацией его ризобактериями в почве. В некоторых случаях он может концентрироваться на корнях растений за счет его сорбции ризобактериями, главным образом штаммом *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum*. Цинк, в отличие от Cd, менее токсичный элемент и обладает эссенциальными свойствами, поэтому Zn может накапливаться бактериями, образуя биопленки на корнях растений, и концентрироваться в ризосферной части почвы в различных фракциях. Установлено, что штамм *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum* обладает большей биохимической активностью, устойчивостью к токсичным воздействиям Cd и способностью иммобилизации кадмия в почве.



Фракции: обм. – легкообменная; карб. – карбонатная; орг. – органическая; Fe-ох. – гидроксидов Fe; силик. – легко разрушаемых силикатов; т. о. – остаточная фракция.

Участки: 1- 10 м; 2 – 500 м от отвалов АМЗ.

Рисунок 3.3 – Распределение содержания Cd (процент от суммы фракций) в постадийных вытяжках из ризосферной зоны почвы с почвенными бактериями и в исходной контрольной почве ризосферы при выращивании овса

Изучение механизмов взаимодействия ризосферных бактерий с почвами, содержащими золото-сульфидные образования проведено в 2019 году. В настоящее время существует потребность в развитии безопасных для окружающей среды эффективных методов извлечения и синтеза различных наночастиц Au с применением микробных биотехнологий.

Цель наших исследований заключалась в изучении способности аккумуляции золота ризосферными бактериями *Azotobacter* и *Bacillus* из техногенных почв, содержащих

повышенные концентрации золота, источником которого являлись переработанные мышьяковые отвалы из золотосульфидного месторождения.

Получены результаты исследования распределения золота в системе «почва-растение» при воздействии биопрепаратом *Azotobacter* и *Bacillus*. В техногенной почве опыта с ризобактериями наблюдалось увеличение содержания Au в два раза относительно контрольной почвы. В растениях (пшеница, овес) максимальное количество золота аккумулировалось в корнях до 0,13 мг/кг (сухого вещества). В надземную часть растений поступало незначительное количество этого элемента, не более 0,0025 мг/кг. Среди подвижных и потенциально подвижных форм, максимальное накопление золота в вытяжках из техногенной почвы установлено в органической фракции с ризобактериями. Органические вещества в почвах и минеральной среде значительно влияют на протекание окислительно-восстановительных реакций и оказывают существенное влияние на возможность миграции и иммобилизации золота. Органическое вещество бактериального происхождения также может участвовать в процессах растворения, миграции и иммобилизации золота [49]. Это подтверждается и в нашем эксперименте (рисунок 3.4). Процент золота в подвижных фракциях выше в контрольной части ризосферы, а при инокуляции почвы бактериями количество золота в этих фракциях снижается и иммобилизуется в органических соединениях (опыт).

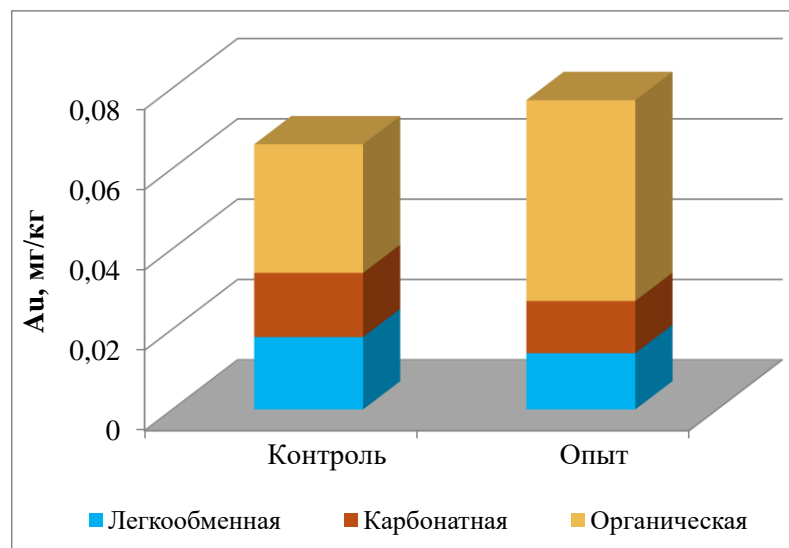


Рисунок 3.4 – Распределение содержания Au (% от суммы приведенных фракций) в различных формах ризосферной части техногенной почвы при выращивании пшеницы в контрольной почве и с биопрепаратом *Azotobacter* и *Bacillus* (опыт)

Для выявления более перспективных штаммов ризобактерий, обладающих способностью извлекать золото из почв техногенных объектов, проведены эксперименты по изучению двух штаммов бактерий *Bacillus*: *B. mucilaginosus* и *B. megaterium* var. var

*phosphaticum*. При сопоставлении этих двух штаммов бактерий, установлено преимущественное влияние бактерий *B. megaterium* var. *phosphaticum* на увеличение содержания золота в почве ризосферы в два раза от 0,55 мг/кг в контроле – до 1,04 мг/кг в почве ризосферы при выращивании пшеницы. При инокуляции почвы штаммом *B. mucilaginosus* такая закономерность отсутствует. Это наглядно видно на рисунке 3.5.

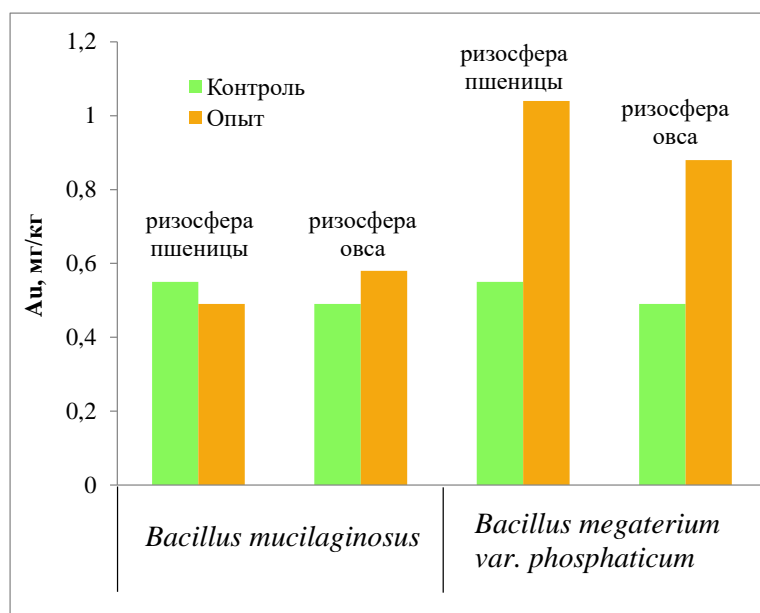


Рисунок 3.5 – Распределение содержания Au (мг/кг) в ризосферной части почвы с почвенными бактериями (опыт) и в исходной контрольной почве (без бактерий) при выращивании пшеницы и овса

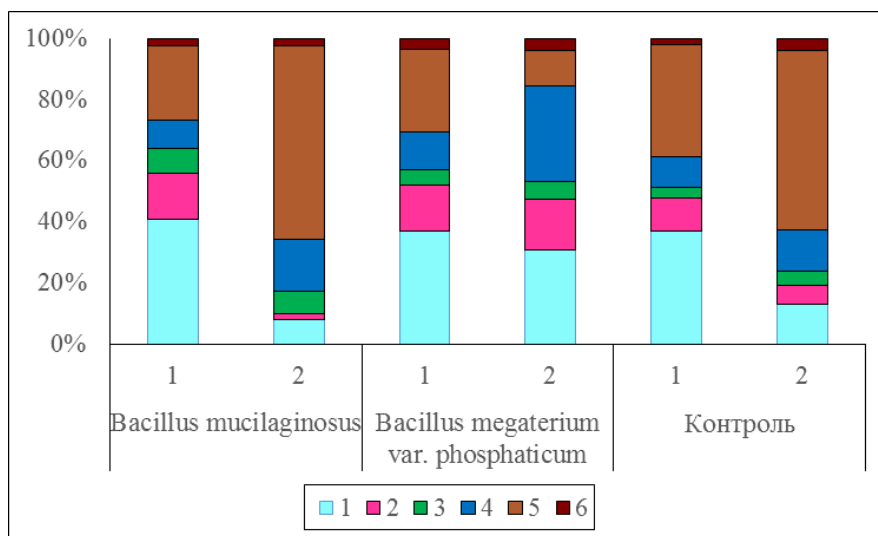
Подобная закономерность прослеживается и по распределению содержания золота в хелатных его соединениях в вытяжке ЭДТА из почв ризосферы. Таким образом, установлено значительное влияние штамма бактерий *B. megaterium* var. *phosphaticum* на иммобилизацию золота в техногенной почве, в том числе и в хелатных низкомолекулярных соединениях, которые могут адсорбироваться на поверхности бактериальных клеток.

Сделан вывод, что штамм *B. megaterium* var. *phosphaticum* обладает высокой биоактивностью, наиболее устойчив к высоким концентрациям тяжелых металлов и способен концентрировать тяжелые металлы в почве корневой системы растений.

В 2020 г. проведены исследования форм нахождения As в почвах и его миграции в системе «почва-растение» в техногенных условиях Прибайкалья под воздействием сапротрофных бактерий. Мышьяк имеет особое значение для живых организмов. Он известен как очень сильный экотоксикант и одновременно эссенциальный для человека химический элемент. Для растений его биогеохимическая роль изучена слабо. Основным

антропогенным источником загрязнения окружающей среды мышьяком являются пестициды и отходы горнообогатительных и металлургических предприятий. О распределении As в окружающей среде известно достаточно много. В тоже время особенности миграции As в системе «почва – растение» под влиянием ризобактерий в растениеводстве мало изучены, что объясняется его большой миграционной подвижностью и очень разнообразными фазовыми переходами в почве. Для миграции мышьяка большую роль играют почвенные бактерии. Это подтверждают и наши исследования. Мышьяк, содержащийся в легкообменной фракции наиболее подвижен и доступен для растений, связанный с карбонатами, органическим веществом почв и гидроксидами железа обладают меньшей подвижностью. Эти соединения представляют собой ближайший резерв, который может высвободиться при изменении некоторых свойств почвы (влажность, pH, Eh), фракция легко разрушаемых силикатов, характеризует более прочные соединения элементов, связанными с глинистыми и силикатными минералами.

Процентное распределение содержания As, относительно суммы выделенных фракций для почв, на которых были выращены растения, показаны на рисунке 3.6. Видно, что мышьяк обладает высокой подвижностью, так как легкообменная форма может достигать 40% от суммы всех фракций. Потенциально подвижные формы мышьяка (карбонатная и органическая) также характеризуются высоким процентным содержанием.



Фракции: 1 – легкообменная; 2 – карбонатная; 3 – органическая; 4 – гидроксидов Fe; 5 – легко разрушаемых силикатов; 6 – остаточная фракция. Участки: 1 – 500 м от АМЗ; 2 – 10 м от АМЗ

Рисунок 3.6 – Распределение содержания As (% от суммы фракций) в постадийных вытяжках из ризосферной зоны почвы с почвенными бактериями и в исходной контрольной почве при выращивании овса

В контрольной почве (без внесенных бактерий) наблюдается повышенная мобилизация мышьяка на участке 1, имеющем сельскохозяйственное значение, относительно техногенного участка 2. Мышьяк в почвах участка 2 находится частично в минеральной форме в виде арсенопирита и других вторичных минеральных соединений, поэтому слабо переходит в легко подвижные соединения. Это видно на примере контрольной почвы (рисунок 3.6). При инокуляции почв участка 2 штаммом *Bacillus megaterium* var. *Phosphaticum* установлен минимальный процент мышьяка в твердом остатке и силикатной фракции, наблюдается увеличение его концентрации с гидроксидами железа и – с более подвижными фракциями относительно контрольной почвы этого участка. В результате установлена значительная миграционная активность As под воздействием штамма *Bacillus megaterium* var. *Phosphaticum*, который инициировал мобилизацию мышьяка, связанного с минеральными формами в ризосферной части почвы (рисунок 3.6). Эта тенденция хорошо видна и по абсолютным концентрация мышьяка в ризосферной почве при выращивании овса и пшеницы, табл. 1. Концентрация As в легкообменной, карбонатной, органической формах и с гидроксидами Fe под воздействием штамма *Bacillus megaterium* var. *Phosphaticum* на участке 2 значительно увеличены, табл. 1. Легкообменная форма As является наиболее токсичной и способна легко поступать в растения. Повышение концентраций мышьяка в карбонатной и органических фракциях могут также быстро подвергаться изменениям за счет почвенных бактерий. Известно, что для мышьяка хорошо выражена связь с железом. Техногенные почвы участка 2 содержали высокие концентрации железа в почве в результате разрушения и окисления сульфидных минералов. Ризосферные бактерии инициировали накопление большого количества мышьяка в форме гидроксида Fe. Высокое накопление мышьяка во фракции легко разрушаемых силикатов (таблица 3.2) может быть обусловлено адсорбцией мышьяка, связанного бактериями, на глинистых и кварцевых минералах в ризосферной части почвы.

Таким образом, ризобактерии *Bacillus megaterium* var. *Phosphaticum* могут более активно влиять на миграционные процессы As, на его мобилизацию и иммобилизацию в ризосферной части почвы за счет выщелачивания мышьяка из минеральных и трудно разрушаемых форм и концентрированию его в ризосфере почвы.

Известно, что процессы выщелачивания химических элементов из минералов микроорганизмами могут проходить очень быстро, в течение нескольких дней. В растениях, выращенных на почвах с ризосферными бактериями, средняя концентрация As, относительно контроля, увеличивается (таблица 3.3). Связано это главным образом с сорбцией мышьяка на корнях растений. В надземной части растений

сельскохозяйственного участка 1 содержание As снижается или мало отличается от контрольной.

Таблица 3.2 – Распределение содержания As (мг/кг) в различных фракциях ризосферной части почвы с почвенными бактериями и в исходной контрольной почве при выращивании пшеницы и овса

Фракции	<i>Bacillus mucilaginosus</i>		<i>Bacillus megaterium</i> var. <i>phosphaticum</i>		Контроль	
	1	2	1	2	1	2
Почва пшеницы						
Обменная	183	165	176	<b>866</b>	198	201
Карбонатная	<b>107</b>	74	56	<b>407</b>	59	116
Органическая	24	69	<b>42</b>	<b>157</b>	27	84
Fe-ох.	<b>65</b>	200	<b>74</b>	<b>700</b>	48	200
Силикатная	113	593	<b>139</b>	<b>2323</b>	113	929
Остаточная	10.8	42	10.2	<b>90</b>	12	40
Вал	520	1300	440	4800	550	1600
Почва овса						
Обменная	201	153	153	<b>678</b>	204	175
Карбонатная	<b>73.8</b>	38	61	<b>364</b>	59	81
Органическая	<b>39</b>	<b>142</b>	22	<b>132</b>	20	65
Fe-ох.	46	<b>330</b>	50	<b>690</b>	55	180
Силикатная	119	<b>1232</b>	113	255	203	792
Остаточная	<b>12.4</b>	50	<b>14.2</b>	<b>85</b>	11	52
Вал	510	1130	525	3100	480	1300

1 – почва в 500 м от АМЗ. 2 – техногенная почва в 10 м от АМЗ. Жирным шрифтом выделено содержание As выше контрольного для каждого участка.

Таблица 3.3 – Распределение содержания As (мг/кг на сухое вещество) в растениях, выращенных на почвах с ризосферными бактериями и на контрольной почве

Растения	<i>Bacillus mucilaginosus</i>		<i>Bacillus megaterium</i> var. <i>phosphaticum</i>		Контроль	
	1	2	1	2	1	2
Пшеница верх	3.1	<b>8.5</b>	3.1	<b>16.3</b>	3.0	4.9
Пшеница корень	<b>108.0</b>	91.0	<b>143.0</b>	<b>183.0</b>	83.0	103.0
Овес верх	3.2	<b>8.8</b>	3.3	<b>7.8</b>	3.3	4.9
Овес корень	134.0	<b>107.0</b>	151.0	<b>181.0</b>	156.0	88.0
Среднее	62.0	<b>54.0</b>	<b>75.0</b>	<b>97.0</b>	61.0	50.2

1 – огородная почва в 500 м от АМЗ. 2 – техногенная почва в 10 м от отвалов АМЗ. Жирным шрифтом выделено содержание As выше контрольного для каждого участка.

Повышенными содержаниями мышьяка выделяются растения, выращенные под влиянием ризобактерий *Bacillus megaterium* var. *Phosphaticum* на участке 2 (таблица 3.3). В нашем эксперименте эти бактерии не инициировали накопление фосфора в растениях

(таблица 3.4). Содержание P снижалось или мало отличалось от контрольных. В то же время, ризобактерии способствовали транслокации Si в растения, особенно штамм *Bacillus mucilaginosus*.

Таблица 3.4 – Распределение содержания P, Si (% на сухое вещество) в растениях, выращенных на почвах с ризосферными бактериями, и на контрольной почве

Растения	<i>Bacillus mucilaginosus</i>		<i>Bacillus megaterium var. phosphaticum</i>		Контроль	
	1	2	1	2	1	2
Пшеница верх	0,47 <sup>a</sup>	0,58	0,63	0,58	0,66	0,62
	1,0 <sup>b</sup>	<b>0,47</b>	<b>1,27</b>	0,26	1,0	0,27
Пшеница корень	0,39	0,32	0,5	0,33	0,5	0,33
	<b>1,8</b>	<b>0,71</b>	<b>1,8</b>	<b>0,7</b>	1,2	0,35
Овес верх	0,6	0,58	0,45	0,62	0,51	0,61
	<b>1,25</b>	<b>0,64</b>	<b>1,18</b>	0,27	0,84	0,37
Овес корень	0,46	0,21	0,39	0,26	0,44	0,25
	<b>1,83</b>	<b>1,36</b>	<b>2,0</b>	0,6	1,8	0,83

1 – огородная почва в 500 м от АМЗ. 2 – техногенная почва в 10 м от отвалов АМЗ, а - P, b – Si. Жирным выделено содержание P, Si выше контрольного для каждого участка.

Учитывая то, что мышьяк является антагонистом для фосфора [48], не исключено, что ризобактерии могли взаимодействовать таким же образом и с As. Известно, что в некоторых случаях, As может поглощаться бактериями вместо фосфора [50], что обусловлено близкими химическими свойствами мышьяка и фосфора. Уменьшение фосфора в растениях при высокой концентрации мышьяка в них может быть связано с токсическим стрессом и межэлементным взаимодействием, связанным с антагонизмом между этими элементами. Полученные результаты эксперимента показывают на то, что почвенные бактерии могут оказывать большое влияние на миграцию и иммобилизацию мышьяка и в почве, что подтверждается в нашем эксперименте.

## 3.2 Накопление химических элементов в почвах и растениях в зоне влияния химических производств

### 3.2.1 Постановка проблемы

Изучение закономерностей мобилизации и миграции химических элементов в системе «почва-растение» в техногенных экосистемах является одной из актуальных научных проблем. В настоящее время эколого-геохимические исследования в условиях техногенеза базируются не только на изучении валовых содержаний элементов, но и форм их нахождения в почвах, влиянии этих форм на бионакопление растениями. Зачастую при техногенном загрязнении почв химические элементы наследуют техногенные формы, в



которых они поступают от источников загрязнения. Это касается в основном малорастворимых форм элементов. Такие элементы, как Hg, могут поступать в окружающую среду в газообразном состоянии и активно поглощаться почвой, образуя новые химические соединения и включаясь в биогеохимические циклы миграции. В присутствии больших концентраций элементов-загрязнителей, могут наблюдаться нарушения бионакопления растениями тяжелых металлов и необходимых элементов питания. Таким образом, наземные почвенно-растительные системы являются хорошим индикатором качественного изменения состояния окружающей среды при техногенном загрязнении.

Многие химические предприятия осуществляют сброс загрязняющих веществ в естественные водоемы, что приводит к изменению их природного состояния. Почвенно-растительный покров островов уникален своими эколого-геохимическими характеристиками благодаря особым условиям формирования и функционирования. Высокая влажность, которая в периоды половодья может достигать 100%, водно-солевой состав рек, илистые компоненты, а также интенсивность и направление водных течений определяют геохимическую специфику почв и растений островов. Очевидно, что процессы мобилизации-иммобилизации химических элементов в почвах в таких условиях происходят совершенно иначе, чем в почвах континента. При загрязнении рек химическими производствами важно отслеживать пути миграции потенциально опасных элементов и возможности их накопления в почвенно-растительном покрове островов, которые могут стать естественным геохимическим барьером. Давно известно, что почва является одним из главных и эффективных сорбционных субстратов, на органо-минеральной основе которого осаждаются большинство тяжелых металлов, в том числе ртуть. Многие прибрежно-водные растения (рогоз, тростник, стрелолист, частуха, элодея, роголистник, уруть и др.) являются индикаторами антропогенного загрязнения водоемов, в том числе в прибрежной части, т.к. способны аккумулировать тяжелые металлы [51, 52]. В южной части Прибайкалья давно существует проблема ртутного загрязнения окружающей среды. Целью данного исследования стало изучение поведения ртути в системе «почва-растения» периодически затапливаемых островов, которые могут быть естественными геохимическими барьерами на пути миграции ртути.

### **3.2.2 Материалы и методы**

Пробоотбор почв и растений осуществлялся в окрестностях химических производств (металлургический завод в г. Свирске, «Усольехимпром»), а также на периодически затапливаемых островах р. Ангары, расположенных выше и ниже по

течению от Усольского промышленного узла (рисунок 3.7). Основным источником ртутного загрязнения здесь является бывшее химическое предприятие «Усольхимпром» (УХП).

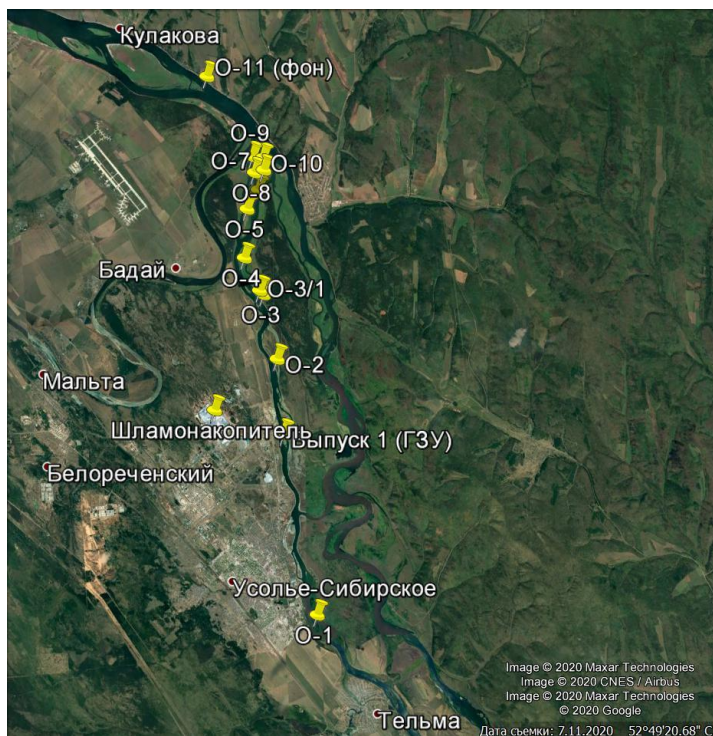


Рисунок 3.7 – Карта-схема района работ

Для изучения особенностей миграции ртути в системе «почва-растение» островов р. Ангары с корнеобитаемой глубины (до 30 см) были отобраны аллювиально-луговые почвы. Некоторые почвы отбирались в заплесковой зоне, поэтому они содержат иловый материал. В 17 км ниже по течению от промышленной зоны находился условно-фоновый участок О-11, где была отобрана аллювиально-луговая почва. Одновременно с почвами отобраны доминантные виды прибрежно-водных растений – двукосточник тростниковый *Phalaroides arundinacea* (L.) Rausch, тростник южный *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel, рогоз широколистный *Typha latifolia* L., отдельно надземные части (листья, стебли, соцветия) и корни. Перед химическим анализом все образцы почв и растений были высушены до воздушно-сухого состояния, почвы просеяны через сито с отверстиями 2 меш.

Кроме валовых концентраций Hg изучены также формы этого элемента в почвах, обладающие различной растворимостью. Использована методика постадийных вытяжек по [47]. Получено пять фракций (Фр.): 1 – водорастворимая – образец почвы обрабатывали дистиллированной водой, 2 – кислоторастворимая – остаток от предыдущей фракции обрабатывали смесью 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,01 М раствора  $\text{HCl}$ , 3 – органическая – остаток от фракции 2 обрабатывали 1 М раствором  $\text{NaOH}$ , 4 –

прочносвязанная в решетке минералов – остаток от фракции 3 обрабатывали 12 М раствором  $\text{HNO}_3$ , 5 – сульфидная – остаток от фракции 4 обрабатывали царской водкой. Валовые концентрации Hg в почвах и растениях, а также в вытяжках из почв, измеряли атомно-абсорбционным методом на спектрометре «РА-915+» с приставкой «РП-91С» (Lumex, Россия). Нижний предел обнаружения Hg в почвах и растениях составляет 0,005 мг/кг, в вытяжках из почв – 0,0005 мг/кг. Концентрации Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb в почвах анализировались методом РФА на рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker, Германия). Исследование гуминовых кислот осуществлялось по методике В.В. Пономаревой, Т.А. Плотниковой (1980). Все аналитические работы проведены на оборудовании Центра коллективного пользования изотопно-геохимических исследований Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

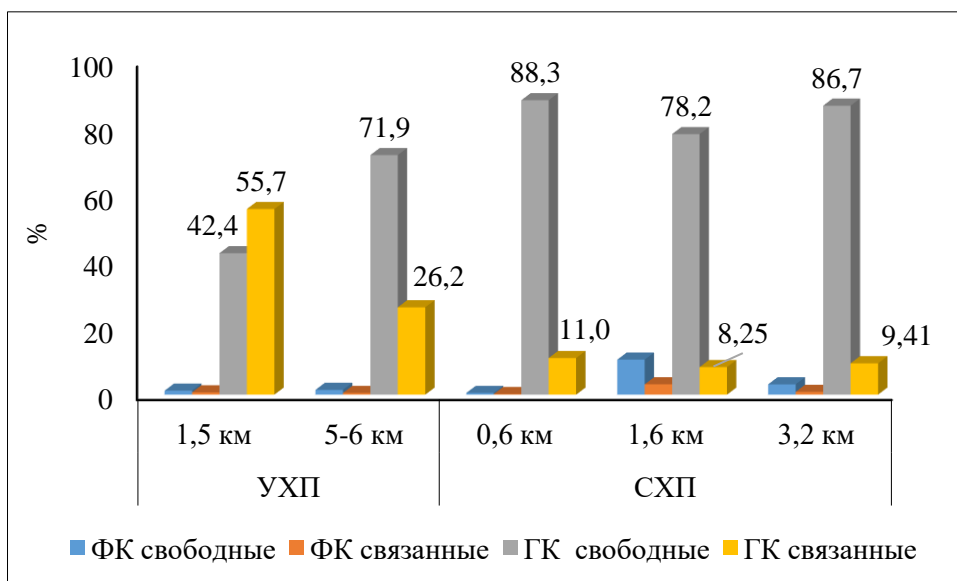
### 3.2.3 Результаты и обсуждение

Результаты изучения соединений ртути в почвах вокруг хлорно-щелочных предприятий, использовавших металлическую ртуть в производственных процессах, показали преимущественное накопление этого элемента в органической фракции (25-71%). Некоторая часть ртути входит в состав прочносвязанных минеральных комплексов, в том числе сульфидов. Однако последние обладают низкой растворимостью и поэтому малодоступны для растений. Именно ртутьорганические комплексы играют важную роль в биодоступности этого элемента [54], что подтверждается значимой положительной корреляцией ( $R = 0,91$ ,  $p = 0,033$ ) между органической фракцией ртути и концентрациями ее в растениях.

В эксперименте по изучению органических комплексов Hg в почвах установлено, что основная часть почвенной Hg входит в состав свободных ГК (гуматы Hg) (рисунок 3.8). Известно, что способность гумусовых кислот и их солей к биоаккумуляции уменьшается в ряду: свободные ФК > связанные ФК > свободные ГК > связанные ГК [55].

Коэффициенты биологического накопления травянистых растений (Кб) рассчитаны по формуле:  $\text{Кб} = \text{C}[\text{Hg}]_{\text{растения}} (\text{мг кг}^{-1}) / \text{C}[\text{Hg}]_{\text{гумусовые кислоты}} (\text{мг кг}^{-1})$ , где  $\text{C}[\text{Hg}]_{\text{растения}}$  – средняя концентрация Hg в растениях,  $\text{C}[\text{Hg}]_{\text{гумусовые кислоты}}$  – концентрация Hg в соответствующей фракции гумусовых кислот. Коэффициенты биологического накопления (рисунок 3.9) показывают, что Hg в растения поступает преимущественно с фракцией свободных и связанных ФК, и в значительно меньшей степени с фракциями ГК. В этой связи не происходит чрезмерного накопления Hg в растениях изученных территорий. Фракции свободных и связанных ГК являются резервом металла для растений, который может высвободиться в динамических условиях почвы.

Эти данные подтверждают важность органических кислот почв в процессах мобилизации-иммобилизации ртути, что определяет и доступность ее для растений.



1,5 км, 5-6 км, 0,6 км, 1,6 км, 3,2 км – расстояние от УХП и СХП

Рисунок 3.8 – Процентное распределение Hg по фракциям органического вещества почв в окрестностях «Усольехимпром» (УХП) и «Саянскхимпласт» (СХП)

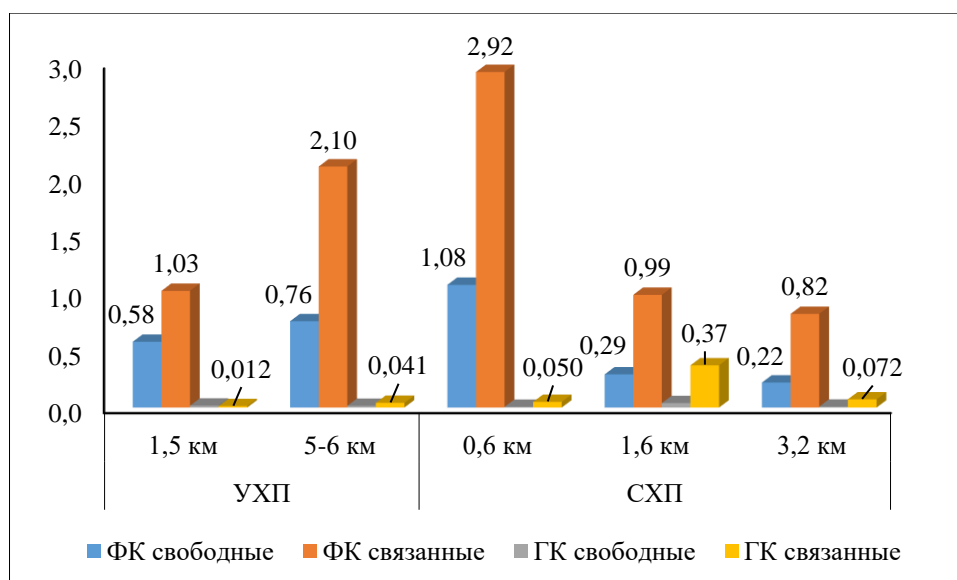
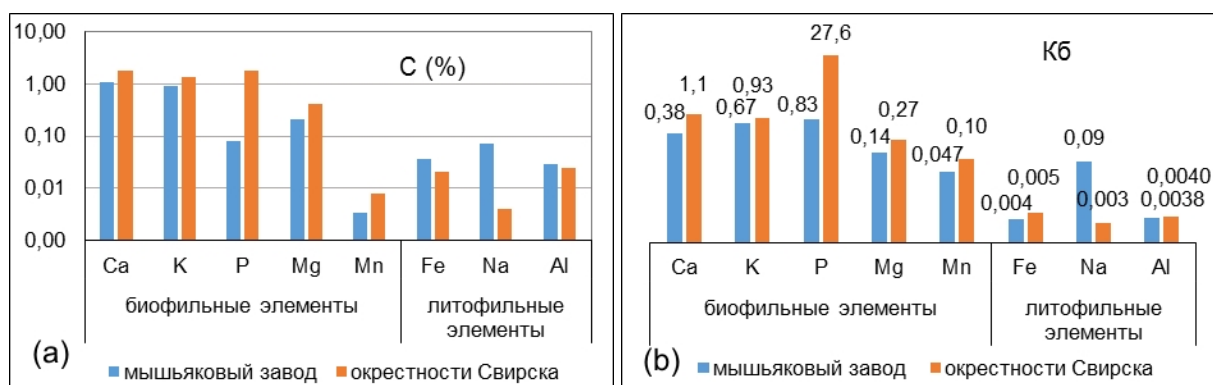


Рисунок 3.9 – Коэффициенты биологического накопления растений

Многолетние исследования миграции химических элементов в системе «почва-растения» показали, что на техногенных территориях происходит нарушение в накоплении не только фитотоксичных элементов, но и необходимых элементов питания растений. Растения проявляют различные адаптационные свойства по самосохранению и регулированию накопления макроэлементов, участвующих во многих важных

метаболических процессах. Так, установлено, что при сильном загрязнении почв количества Ca в некоторых видах в разы увеличивается, что можно рассматривать, как защитную реакцию растений. Это объясняется тем, что в растениях Ca проявляет антагонизм со многими тяжелыми металлами, участвуя в их иммобилизации [56]. Исследования показали, что по мере удаления от импактной зоны в растениях возрастают количества металлов с повышенной биофильностью (Cu, Zn) и необходимых элементов питания (P, K, Mn, Mg), снижаются концентрации фитотоксичных элементов (Pb, Hg, Cd, As, Na) (рисунок 3.10). Однако следует иметь в виду, что длительное воздействие техногенеза может приводить к снижению устойчивости растений к вредителям, болезням, а в конечном итоге к их выживаемости, подавлению естественных растительных сообществ и формированию специфических.

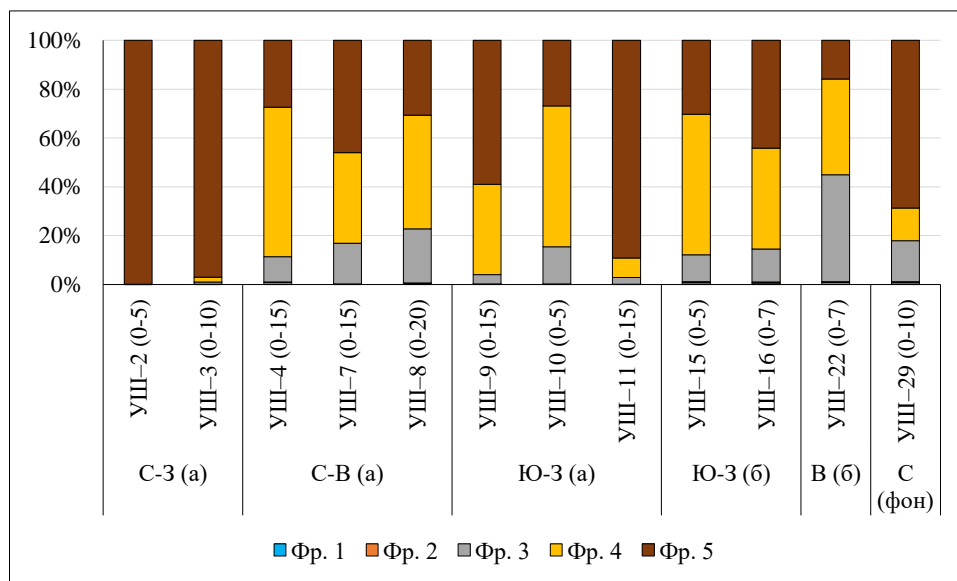


Рисуно 3.10 – Концентрации элементов в травах (а) и коэффициенты биологического накопления Кб (b) на примере кровохлебки аптечной

Изучение ртутного загрязнения окружающей среды предприятием «Усольехимпром» (УХП) продолжено в районе расположения его шламонакопителя (ШН). Непосредственно вблизи ШН концентрации Hg в техноземах могут достигать ураганных значений (1,6-295 ПДК). Исследование форм нахождения Hg в этих почвах (рисунок 3.11) показало преобладание ее в сульфидной и прочносвязанной минеральной фракциях.

Распределение Hg по фракциям объясняется использованием специальных реагентов для связывания Hg в ШН в период работы цеха ртутного электролиза УХП. Многочисленные переливы техногенного материала через дамбу, происходившие в постиндустриальный период, загрязняли окружающие почвы минеральными комплексами Hg техногенного происхождения. Во многом благодаря этому количество мобильной почвенной Hg, доступной для растений, низкое, так как сульфиды и некоторые другие минеральные соединения Hg обычно малорастворимы в почвах. Превентивные меры

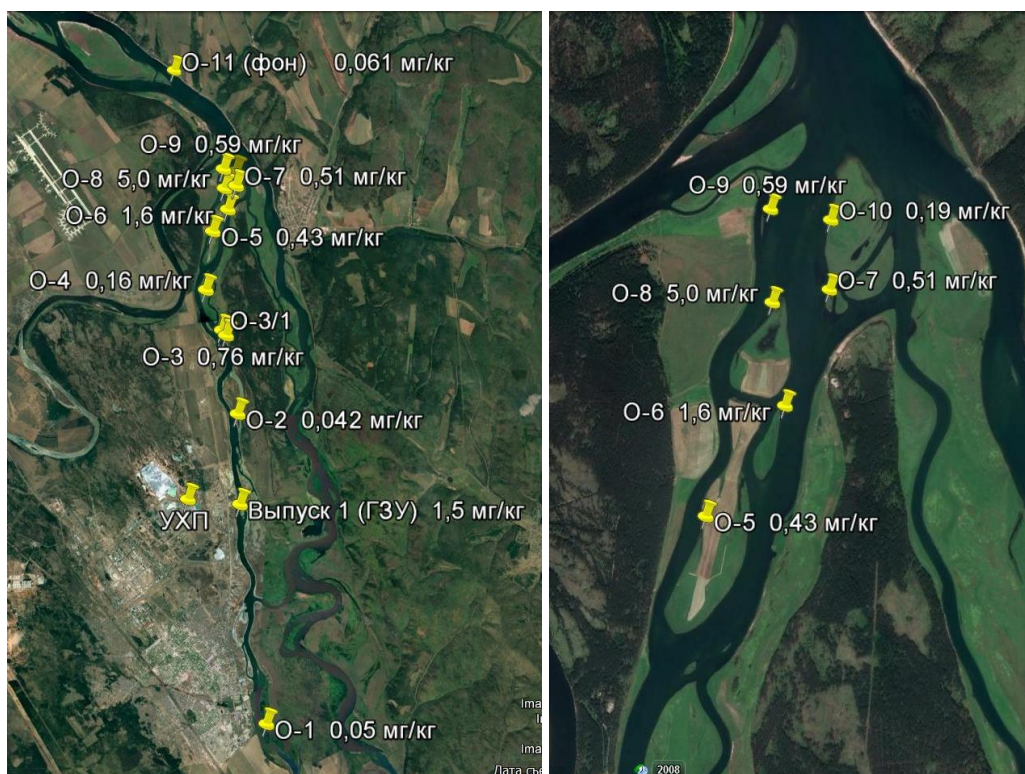
предупредили распространение ртутного загрязнения почвенно-растительного покрова на большие территории, в связи с чем значительное бионакопление Hg растениями наблюдается лишь непосредственно вблизи ШХ. Тем не менее, следует учитывать, что даже минеральные комплексы Hg, в том числе сульфидные, не являются абсолютно стабильными – подщелачивание почв, присутствие ризосферных бактерий, физиологическая активность корней растений приводят к постепенному их растворению и, как результат, накоплению растениями Hg.



С-3, С-В, Ю-3, В, С – направления дамбы ШН по сторонам света, (а) – по периметру ШН, (б) – на удалении от ШН. Фр. – фракции: 1 – водорастворимая, 2 – кислоторастворимая, 3 – органическая, 4 – прочносвязанная, 5 – сульфидная

Рисунок 3.11 – Формы нахождения Hg в почвах по периметру шламонакопителя УХП

Ртуть в островных почвах. Распределение валовых концентраций Hg в почвах островов р. Ангары выше и ниже по течению от УХП представлено на рисунке 3.12. Средние концентрации Hg в почвах составляют 0,85 мг/кг. Превышение ПДК Hg (2,1 мг/кг) наблюдается в одной пробе О-8 (5,0 мг/кг). Во всех образцах установлено превышение регионального фона (0,02 мг/кг) в 2,5-80 раз без учета максимальной концентрации (5,0 мг/кг). Значительное увеличение концентраций Hg в островных почвах относительно регионального и локального (О-11, 0,061 мг/кг) фона указывает на перенос соединений Hg на значительные расстояния от основного техногенного источника. Этому способствуют существующие выпуски – повышенные концентрации Hg в почвах вблизи выпуска №1 (1,5 мг/кг) объясняются выносом ртутьсодержащего техногенного материала с территории УХП и оседанием его в почвах.



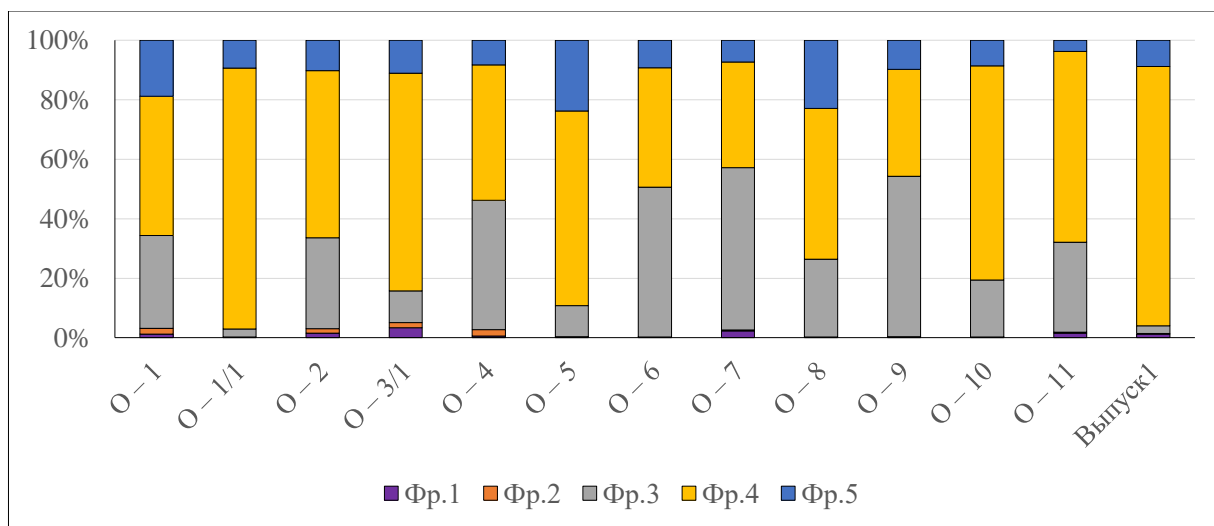
Рисуно 3.12 – Общие концентрации Hg в островных почвах р. Ангары выше и ниже по течению от УХП

Результаты исследования форм нахождения Hg в почвах изученных островов (рисунок 3.13) показали, что Hg находится в основном в прочносвязанной минеральной фракции – 36-88%, меньше в органической – 3-55% и существенно меньше в сульфидной – 4-24%.

Эти данные значительно отличаются от результатов, полученных ранее для континентальных почв, удаленных от импактной зоны на 2-5 км, где было установлено следующее распределение Hg по фракциям: органическая > прочносвязанная минеральная > сульфидная. В почвах вокруг ШН Hg распределилась по фракциям также иначе: сульфидная > прочносвязанная минеральная > органическая. Количество Hg в двух первых наиболее растворимых фракциях – водо- и кислоторастворимой – во всех исследованных почвах остается низким.

Такие отличия в формах нахождения Hg в почвах островов и континента связаны, прежде всего, с особенностями структуры и состава самих почв, формирующихся в принципиально разных условиях. Почвы островов формируются при повышенной увлажненности, в периоды половодья они могут полностью покрываться водой. В таких условиях образование постоянного гумусового слоя почв (в результате разложения органических остатков) затруднено. В аэробных условиях континентальных почв

образование почвенного гумуса зависит от процессов окисления, температуры, микроорганизмов, pH, Eh и некоторых других факторов, что в конечном итоге приводит к формированию относительно устойчивых гумусовых кислот, способных сорбировать Hg. В условиях повышенной влажности органические компоненты, участвующие в удержании Hg, вымываются из верхнего горизонта почв в водную толщу. В связи с высокой промываемостью изученные островные почвы характеризуются наличием большого количества песка, представляющего собой различные кремнистые минералы. Такие условия почвообразования стали причиной преобладания преимущественно прочносвязанных минеральных комплексов Hg, в том числе сульфидных. Роль органического вещества в закреплении Hg в данном случае не так велика. С большой вероятностью формирование различных комплексов Hg островных почв происходит при участии илистых компонентов речной системы.



Фр. – фракции: 1 – водорастворимая, 2 – кислоторастворимая, 3 – органическая, 4 – прочносвязанная, 5 – сульфидная

Рисунок 3.13 – Распределение Hg в различных фракциях почв периодически затопляемых островов р. Ангары

Немаловажным фактором является исходная техногенная форма Hg, в которой она поступает в окружающую среду. В наземных экосистемах это преимущественно газообразная Hg, а в случае сильного загрязнения, рассмотренного ранее на примере ШН УХП, - минеральная и сульфидная формы Hg. Газообразная ртуть, поступающая из атмосферного воздуха, легко связывается органическими кислотами почвы. Минеральная и сульфидная Hg труднорастворима, поэтому в почвах она может находиться в неизменной форме долгое время.



Кроме Hg в островных почвах изучены также концентрации некоторых других элементов (таблица 3.5). Многие из них являются важными компонентами питания растений (Mn, Fe, Co, Cu, Zn), но в то же время относятся к тяжелым металлам, требующим санитарно-эпидемиологического нормирования. Сравнение с предельно допустимыми и ориентировочно допустимыми концентрациями (ПДК, ОДК) для песчаных почв показывает увеличение в почвах концентраций Cr, Ni, Cu и Zn, что указывает на некоторое загрязнение островных почв этими металлами. Концентрации As в почвах оказались ниже предела обнаружения (< 10 мг/кг). Источниками этих металлов могут быть предприятия Усольского промышленного комплекса – УХП (как сопутствующие элементы-загрязнители), а также дымовые выбросы ТЭЦ.

Таблица 3.5 – Общие концентрации химических элементов в островных почвах

Параметр сравнения	Mn %	Fe %	Cr мг/кг	Co мг/кг	Ni мг/кг	Cu мг/кг	Zn мг/кг	Pb мг/кг
Среднее	0,061	3,5	115	14	79	37	80	13
Минимальное	0,054	2,8	95	12	64	22	60	10
Максимальное	0,077	4,0	141	17	97	60	146	18
ПДК / ОДК	Кларк 0,085	Кларк 3,8	100	50	50	33	55	32

Ртуть в островных растениях. Результаты бионакопления Hg в островных растениях показаны на примере трех островов (О-1 – О-3). Бионакопление Hg рассмотрено на примере тростника южного, двухкосточника тростникового и рогоза широколиственного. Средние концентрации Hg в общем массиве этих растений (n=31) составляют 0,016 мг/кг (0,005-0,04 мг/кг). Самые высокие средние содержания Hg характерны для двухкосточника (0,023 мг/кг). Кларки Hg для наземной растительности составляют 0,001 [57] – 0,015 [58] мг/кг. Сравнение с ними показало, что в 100% образцов островных растений повышены концентрации Hg относительно минимального значения кларков, и только для двухкосточника установлено небольшое превышение максимального кларкового значения. В то же время, естественные содержания Hg в травах по Кабата-Пендиас, Пендиас (1989) составляют 0,1 мг/кг, что значительно выше, чем концентрации Hg в изученных островных растениях.

В общем массиве не установлено корреляций концентраций Hg в системе «почва-растения». Однако, корреляция, рассчитанная только для тростника, составила 0,98 при степени значимости  $p < 0,02$ , что указывает на значимую корреляцию для этого вида. Распределение средних концентраций Hg по органам растений представлено на рисунке 3.14.

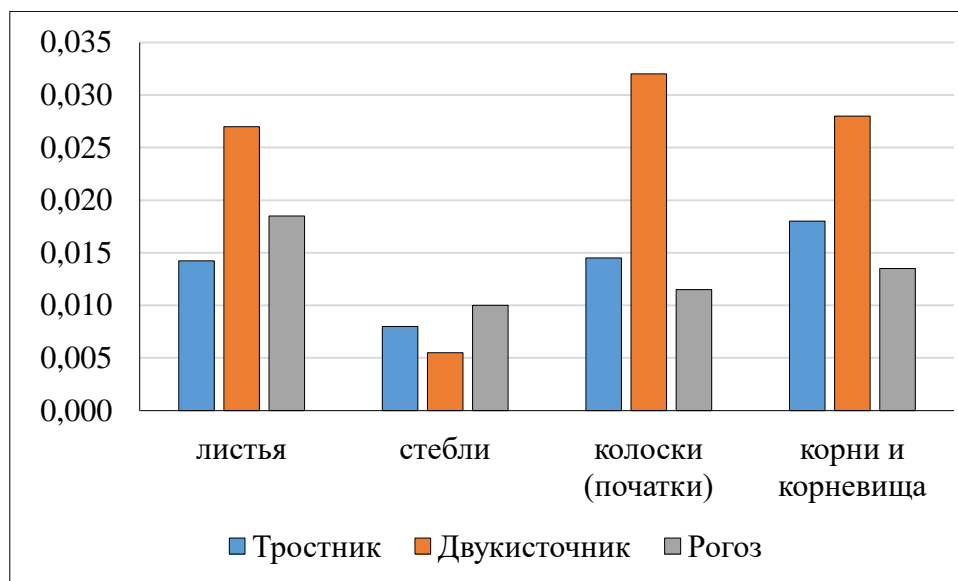


Рисунок 3.14 – Распределение Hg по органам прибрежно-водных растений, мг/кг

Как было сказано ранее, самые высокие концентрации Hg характерны для двухкосточника тростникового. В целом, разброс концентраций Hg в разных органах островных растений невысокий. Меньше всего Hg концентрируется в стеблях. Корни могут выполнять барьерную функцию, сдерживая перемещение Hg по растению. Это видно на примере тростника (рисунок 3.15). При концентрациях Hg в почвах 0,042-0,050 мг/кг содержания Hg в корнях тростника не самые высокие по сравнению с другими органами. Однако при возрастании содержания почвенной Hg до 0,76 мг/кг, концентрации Hg в корнях также возрастают на порядок, чего не происходит в других органах тростника.

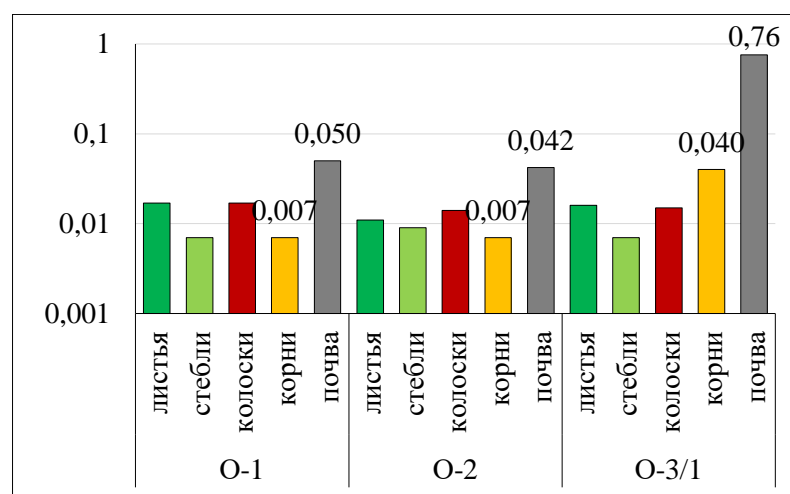


Рисунок 3.15. Концентрации Hg в органах тростника южного и в почвах, мг/кг

На примере тростника южного показано также накопление других химических элементов растениями (рисунок 3.16).

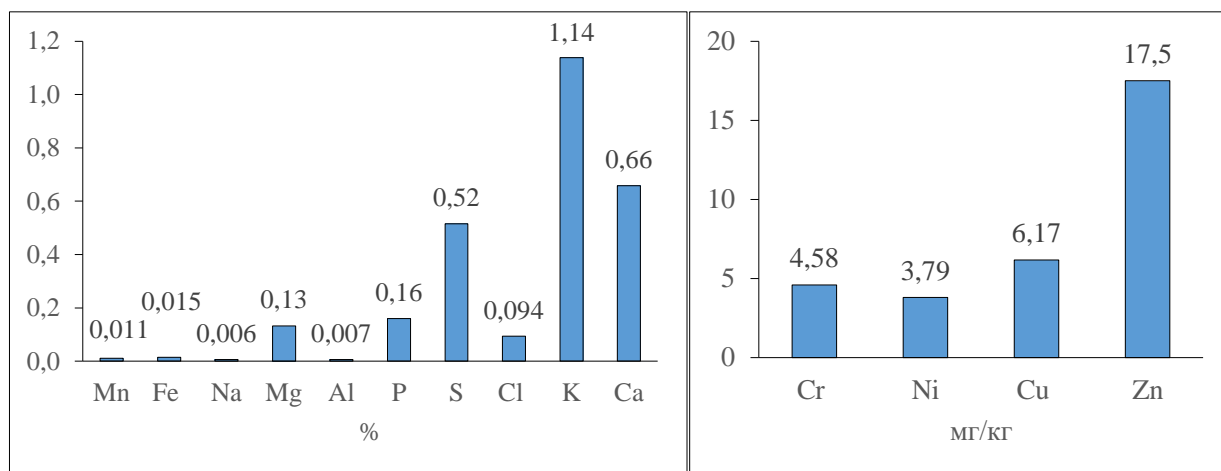


Рисунок 3.16 – Средние концентрации химических элементов в листьях тростника южного

Из группы макро- и микроэлементов в листьях тростника больше всего накапливаются K, Ca, S, P, Mg и Cl. Это связано с природными факторами, а именно гидрохимическим составом вод р. Ангары, который характеризуется, в основном, как гидрокарбонатно-кальциевый, реже – сульфатно-хлоридный магниевый и натриевый [59]. Растворенные в воде ионы этих элементов безусловно присутствуют и в островных почвах, откуда они могут поступать в растения. Среди тяжелых металлов максимальное бионакопление листьями тростника установлено для Zn, концентрации которого в островных почвах составляют 1,1-2,6 ПДК. Тем не менее, количества поглощенных листьями тростника Zn, Cu и Cr не превышают фоновых значений для наземной растительности [56, 57, 60, 61]. Для Ni наблюдается превышение фона в 3,4 раза.

## **4 Специфика химического состава водных экосистем Прибайкалья при воздействии природных и техногенных факторов**

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

#### **4.1.1 Постановка проблемы**

Редкоземельные элементы (РЗЭ) с их уникальными химическими свойствами широко используются в качестве мощных индикаторов фундаментальных геохимических процессов в поверхностных и подземных водах [62, 63]. Присутствие и характер распределения растворенных РЗЭ в водных системах традиционно связывают с выветриванием субстрата [62] или антропогенным влиянием [64]. Прямые связи между РЗЭ и коренными породами плохо проявляются в данных по водотокам в пределах больших водосборов [65] из-за комплексного воздействия химического и физического выветривания на обширных территориях. С другой стороны, структуры РЗЭ, включая аномалии европия, в речных водах небольших водосборов, обычно хорошо коррелируют с литологией водоразделов [66]. В общем случае, содержание РЗЭ и их распределение в речных водах зависят от: литологии водосбора, гидрология потока, климата, физико-химических параметров подземных вод (Fe, Mn, Al и ТОС; Eh и pH), ландшафта и антропогенного воздействия.

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 [67-69]. В Прибайкалье исследование поведения РЗЭ проведено только для твердого стока и только для нескольких крупных притоков оз. Байкал - рек Селенги и Баргузин [70], Селенги, Бугульдейки, и Голоустной [71]. 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.

#### **4.1.2 Материалы и методы**

Выполнены гидрогеохимические исследования 65 притоков озера Байкал (рисунок 4.1). Пробы водотоков отбирались в их нижнем течении, в местах наиболее быстрого течения, с глубины 0,2-0,5 м. Температура воды, pH, Eh и растворенный кислород измерялись непосредственно во время отбора проб в полевых условиях. Основные анионы ( $\text{HCO}_3^-$ , Cl,  $\text{SO}_4^{2-}$ , F) в пробах воды, собранных в пластиковые бутылки объемом 1,5 л,

были определены по стандартным аналитическим методикам для пресной воды. Основные катионы и микроэлементный состав вод определен методом ICP-MS на масс-спектрометре высокого разрешения Finnigan Element-2.

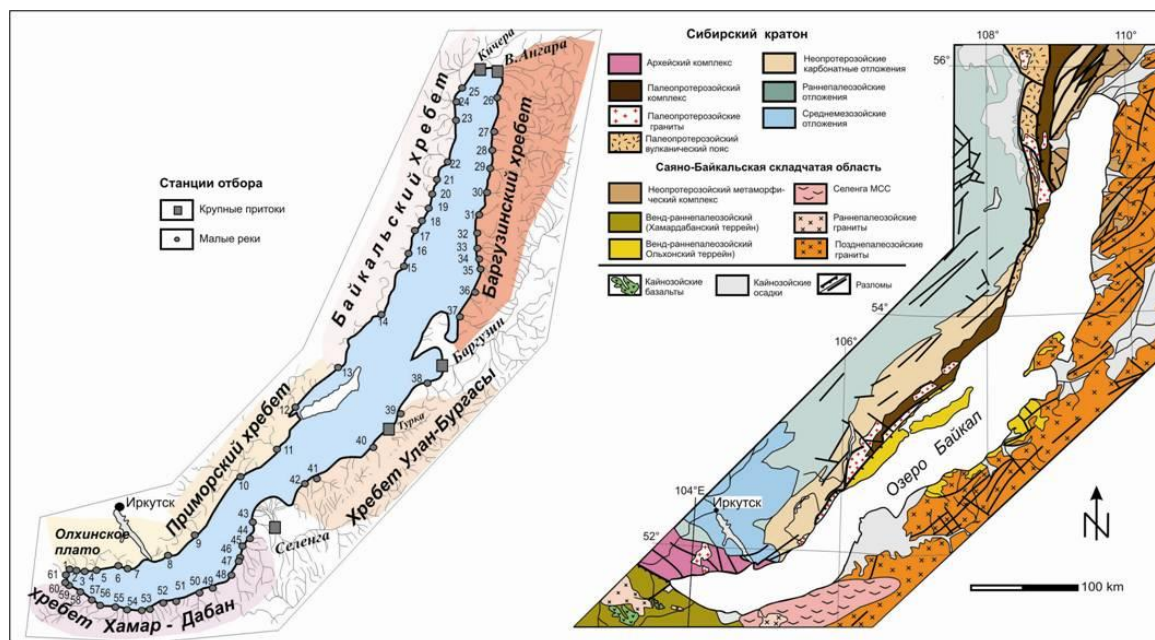


Рисунок 4.1 – Схема отбора проб воды притоков оз. Байкал с выделенными провинциями; литология водосборного бассейна озера

#### 4.1.3 Результаты и обсуждение

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 (рисунок 4.1). 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 (рисунок 4.2).

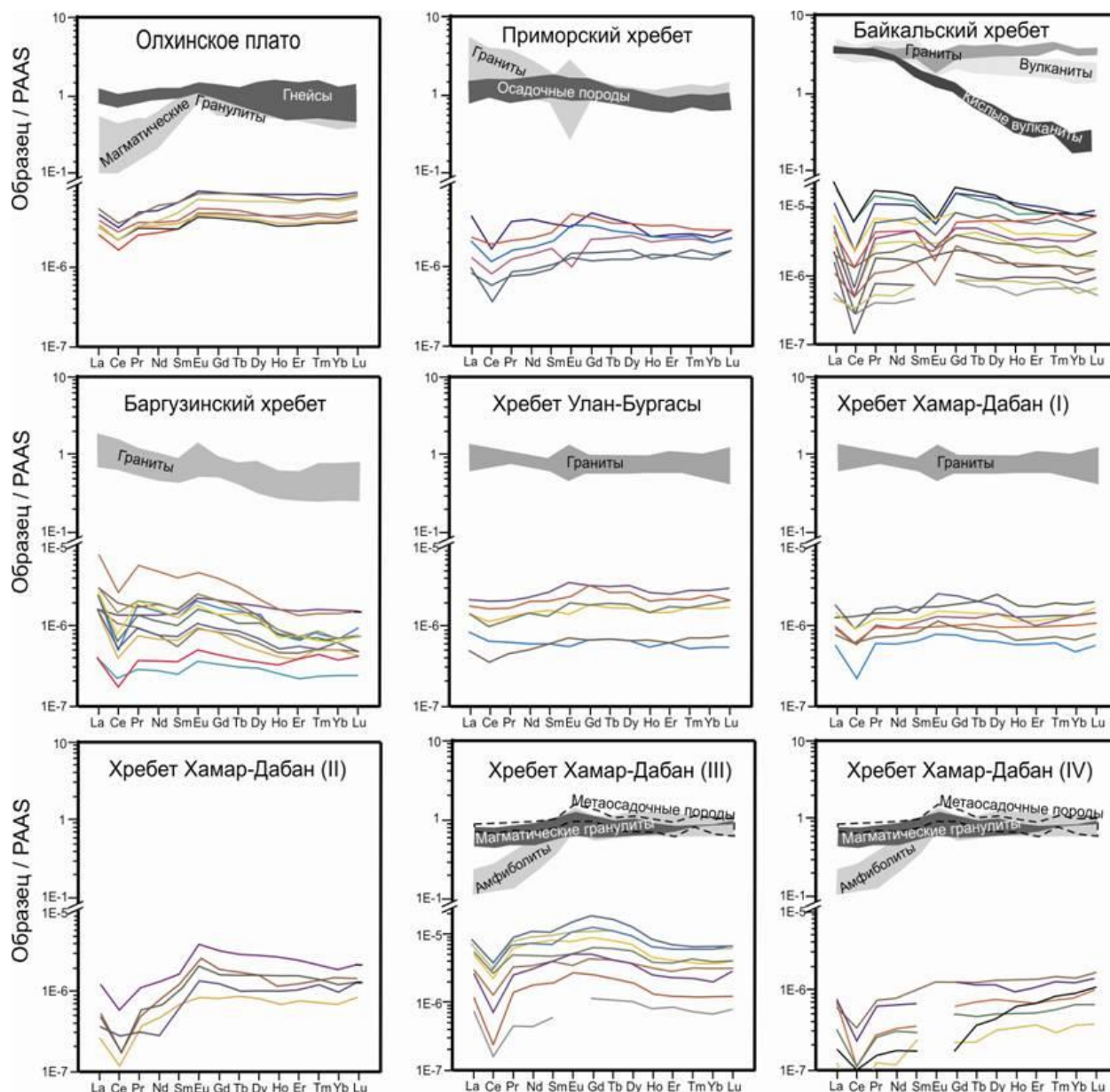


Рисунок 4.2 – Распределение РЗЭ в воде средних и малых притоков (линии) и в породах соответствующих водосборных бассейнов (области), сравнение

Фракционирование РЗЭ в поверхностных условиях выражается только в появлении цериевого минимума в РЗЭ паттернах ( $Se^* = 0,12-0,97$ ), 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 алювиальных тонко- и

мелкозернистых отложений. Это приводит к усреднению состава вод, близости РЗЭ паттернов этих рек и меньшей зависимости от локальных особенностей литологии водосборных бассейнов.

## **4.2 Динамика гидрохимического состава Братского водохранилища в разные периоды антропогенной нагрузки**

### **4.2.1 Постановка проблемы**

Особо острой проблемой, отражающей вмешательство человека в природную среду, является химическое загрязнение водных экосистем. Одними из самых распространенных загрязнителей природных сред являются микроэлементы [72, 73]. Поступающие в водоем микроэлементы антропогенного происхождения остаются в водной экосистеме [74], нарушая естественные гидрохимические и гидробиологические процессы. К негативным последствиям техногенного поступления микроэлементов относят ухудшение качества вод [75], накопление микроэлементов в донных отложениях [76] и трофических цепях [77] водоема. Поступившие в водную экосистему микроэлементы непосредственно (использование в качестве питьевой воды) или косвенно (через пищевые цепи) оказывают влияние и на человека [78, 79].

Одной из главных экологических проблем для Братского водохранилища является антропогенное поступление токсикантов, в основном ртути, со сточными водами хлорщелочного завода (предприятие «Усолъехимпром») [80, 81]. Исследований, направленных на изучение потенциально опасных элементов в воде Братского водохранилища, водный потенциал которого широко используется для питьевых, энергетических, хозяйственно-бытовых, судоходных, рыбохозяйственных и рекреационных нужд населения в литературе крайне мало [82, 83]. Временной интервал таких работ заканчивается в 2005 г., хотя считается, что одной из первостепенных мер, применяемых для эффективного поддержания экологического равновесия в экосистемах водоемов, является непрерывный мониторинг их гидрохимического состава [84]. Учитывая недостаток данных по содержанию элементов в водах Братского водохранилища и постоянно изменяющуюся во временном аспекте степень антропогенной нагрузки на окружающую природную среду, целью исследования стало: а) изучение пространственного распределения макро- и микроэлементов в водах Братского водохранилища, б) определение межгодовой динамики макро- и микроэлементного состава вод; в) оценка техногенного воздействия на качество вод водоема.

## 4.2.2 Материалы и методы

### Отбор проб и аналитические методы

Данные о временной динамике концентраций элементов в воде Братского водохранилища получены по результатам работ, проведенных в 2003-2018 гг. На протяжении этого периода объем, поступающих в Братское водохранилище сточных вод, постепенно уменьшался за счет снижения мощностей и последующего закрытия предприятия «Усольехимпром».

Для пространственного анализа концентраций микроэлементов в воде Братского водохранилища отобраны образцы воды в русловой части водоема с 29 станций (рисунок 4.3). Образцы воды собраны с поверхностного (0,6 м) и придонного (в метровом слое от дна) слоев воды.

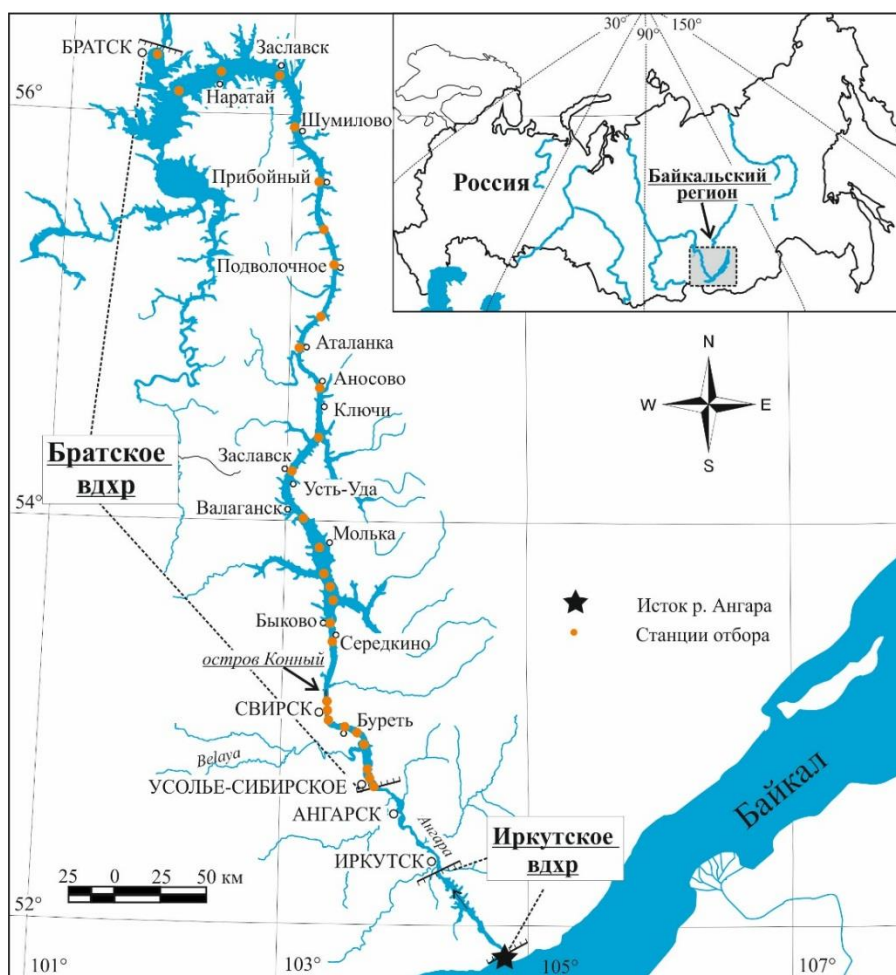


Рисунок 4.3 – Карта-схема станций отбора проб воды Братского водохранилища

Образцы воды отобраны в 1,5-л полиэтиленовые контейнеры для определения концентраций главных ионов, в 2-л – для определения концентраций ртути, в 50-мл – для определения остальных микроэлементов. На месте образцы воды для определения ртути консервировались 2%  $\text{KMnO}_4$  и 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , для определения остальных микроэлементов –



подкислены  $\text{HNO}_3$  (ultrapure «Merk»). Химический анализ образцов воды осуществлен в центре коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН (г. Иркутск, Россия). определение главных ионов определено с помощью стандартных гидрохимических методов [85]. Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Cs, Pb, U в воде были проанализированы методом масс-спектрометрии с индуктивной связанной (ICP-MS) на масс-спектрометре высокого разрешения с двойной фокусировкой ELEMENT-2 (Thermo Finnigan, Bremen, Германия). Определение концентраций Hg в воде проведено с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием ртутного анализатора RA-915+ (Lumex, St. Petersburg, Russia).

#### Индексы загрязнения

Для расчета загрязнения вод Братского водохранилища применены следующие индексы:

1. Однофакторный индекс загрязнения ( $CF$ ), используемый для учета загрязнения отдельного элемента в каждом образце [86]:

$$CF = \frac{C_i}{C_0}, \quad (1)$$

где  $C_i$  – тестируемая концентрация элемента,  $C_0$  – концентрация элемента в контрольном материале.

2. Индекс загрязнения  $NPI$ , разработанный для учета средних и максимальных значений однофакторного индекса загрязнения [87]:

$$NPI = \frac{\sqrt{(PI_a)^2 + (PI_{max})^2}}{2} \quad (2)$$

где  $PI_{max}$  – максимальное значение однофакторного индекса загрязнения,  $PI_a$  – среднее значение однофакторных индексов загрязнения.

3. Индекс нагрузки загрязнения ( $PLI$ ), используемый для расчета суммарного загрязнения каждого образца [88]:

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \cdot CF_2 \cdot \dots \cdot CF_n}, \quad (3)$$

где  $CF$  – индекс загрязнения отдельного элемента.

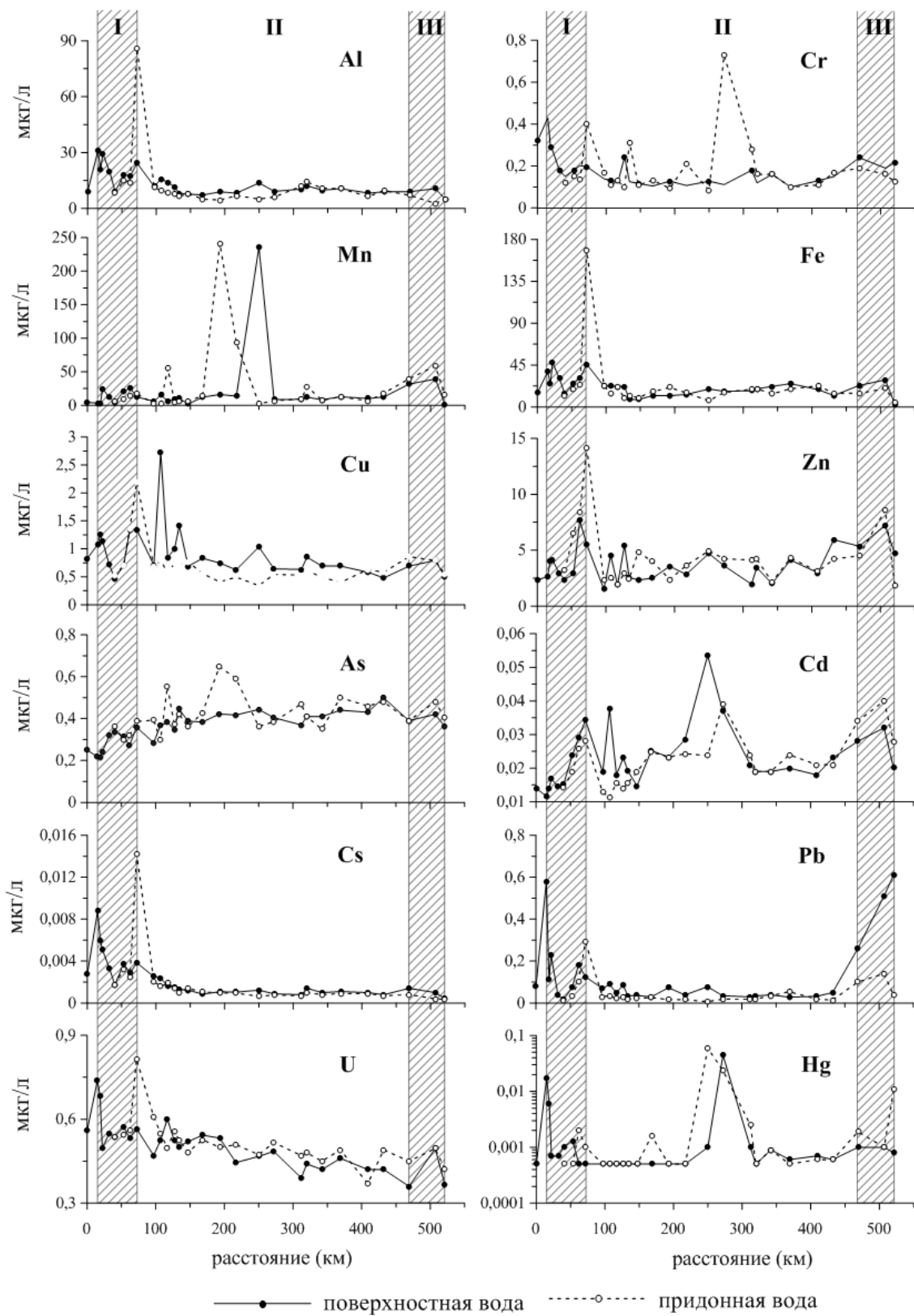
#### **4.2.3 Результаты и обсуждение**

Результаты исследований показывают, что в современный период главными природными факторами, определяющими основной ионный состав Братского водохранилища, являются сток оз. Байкал (р. Ангара), воды притоков и геологические условия бассейна. Постоянство этих факторов обуславливает гидрокарбонатный

кальциевый состав вод и небольшие колебания концентраций всех главных ионов на участке д. Молька – г. Братск (рисунок 4.3). В зоне переменного подпора (г. Усолье-Сибирское – г. Свирск) концентрации главных 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, в районе которой концентрации элементов техногенного происхождения уменьшаются.

Сравнение гидрохимического состава Братского водохранилища в различные по техногенной нагрузке периоды показало, 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 в береговой полосе, которые, как было определено ранее [89], 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  $\text{Ca}^{2+}$ . 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.

Результаты изучения пространственной динамики концентраций микроэлементов в воде Братского водохранилища позволило разделить водоем на три участка, различных по степени антропогенной нагрузки (рисунок 4.4). Главными поставщиками элементов техногенного генезиса в воды наиболее загрязненного I участка (от г. Усолье-Сибирское до д. Быково) являются предприятия Усольской промышленной зоны. Установлено, что повышение концентраций Al, Cr, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, Cs, U в воде связано, в большей степени, с сточными водами ТЭЦ, зола которой обогащена большим количеством элементов-примесей. В настоящее время основным источником поступления техногенной Hg в Братское водохранилище является поверхностный сток дождевых и талых вод с промплощадки предприятия «Усольехимпром». Снижение концентраций микроэлементов в поверхностной и увеличение в придонной воде на участке от г. Свирск до о. Конный отражают как аккумуляцию загрязняющих веществ, так и их вторичное поступление из донных отложений. Участок II (от д. Быково до д. Наратай) – вне явного влияния промышленных объектов. Локальные повышения концентраций микроэлементов в разные



I – участок от г. Усолье-Сибирское до д. Быково, II – участок от д. Быково до д. Наратай, III – участок от д. Наратай до г. Братск

Рисунок 4.4 – Вариации концентраций микроэлементов в воде Братского водохранилища (2018 г.)

по техногенной нагрузке периоды на этом участке отражают как природные (абразия берегов, влияние грунтовых вод), так и антропогенные (миграция в составе загрязненной взвеси и поступление из донных отложений) факторы. Повышенные концентрации Cr, Zn, Mn, Cd, Pb, Hg на участке III (от д. Наратай до г. Братск) связаны с влиянием Братской промышленной зоны, в которой основным поставщиком загрязняющих веществ являются предприятия Братского лесопромышленного комплекса.

Наиболее высокие концентрации микроэлементов в воде Братского водохранилища зарегистрированы в период максимальной антропогенной нагрузки (2003 г.), снижение которой в последующие периоды обуславливает уменьшение концентраций большинства микроэлементов в воде Братского водохранилища. В большей степени это относится к I участку водохранилища и связано с закрытием предприятия «Усольехимпром». Для Al, Cr, Mn, Fe, Zn, Cs, U и Hg наблюдается довольно резкое снижение концентраций в 2009–2012 гг. и последующая тенденция их увеличения в 2018 г. При значительном снижении антропогенного воздействия и при отсутствии новых источников загрязнения, такая тенденция может указывать на усиление роли вторичного поступления микроэлементов из загрязненных донных отложений и поверхностного стока из промышленных зон с большими объемами неликвидированных опасных отходов.

Индексы загрязнения CF, NPI и PLI, рассчитанные с использованием в качестве контрольного материала нормативы, определяющие безопасные концентрации микроэлементов в питьевой воде [90], показали, что Братское водохранилище не подвергается существенному антропогенному влиянию. Принимая во внимание, что в воде Братского водохранилища, по сравнению с другими водохранилищами и реками мира, в большинстве случаев содержатся более низкие концентрации микроэлементов даже в период высокой техногенной нагрузки, в качестве контрольного материала использованы концентрации микроэлементов в истоке р. Ангара. В то же время, индексы загрязнения, рассчитанные с использованием в качестве контрольного материала концентраций микроэлементов в воде истока р. Ангара, показали, что антропогенная нагрузка на водоем довольно существенна. По индексу CF выделено умеренное загрязнение вод, очень высокое загрязнение и значительное загрязнение вод (рисунок 4.5). По индексу NPI в разные годы исследования сильное загрязнение воды отмечено по концентрации в воде Mn и Pb, Cu, Fe, Cd, Al, Cr, Zn, Cs, Hg. Тенденция межгодовых изменений, определенных по PLI, показывает, что уменьшение техногенной нагрузки ведет к улучшению качественных характеристик вод.

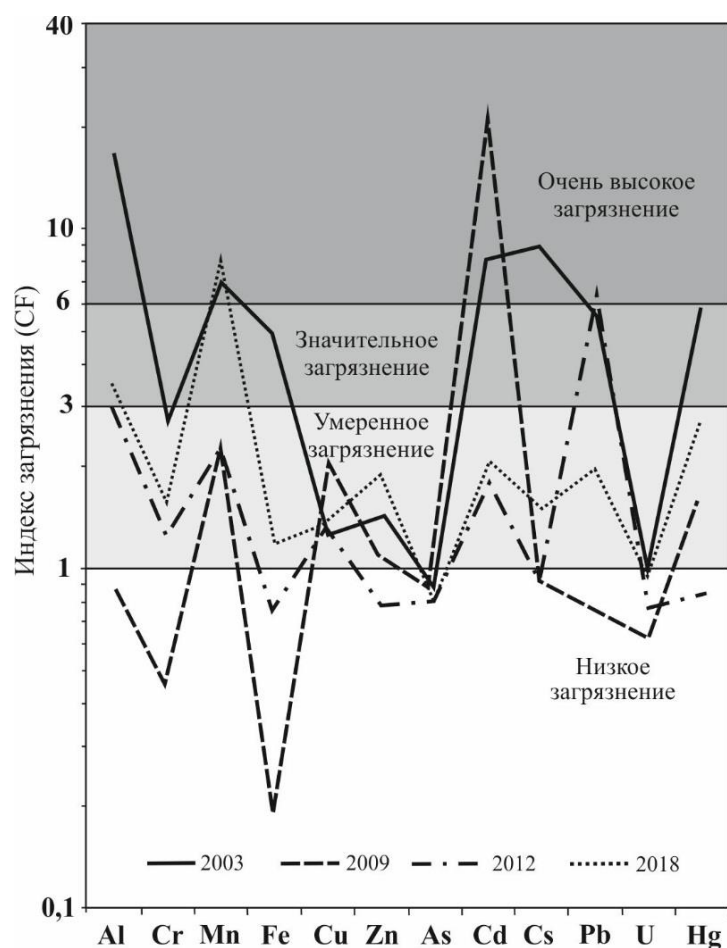


Рисунок 4.5 – Средние значения индекса загрязнения (CF) вод Братского водохранилища

### 4.3 Многолетняя динамика ртутного загрязнения донных отложений и рыб Братского водохранилища в период снижения техногенной эмиссии. Факторы, влияющие на накопление и миграцию ртути

#### 4.3.1 Постановка проблемы

Загрязнение ртутью Братского водохранилища (БВ) является одной из наиболее значимых экологических проблем Прибайкалья [91]. Суммарное поступление ртути в водохранилище от основного источника загрязнения – хлор-щелочного комбината «Усольехимпром» (УХП) превышает 76 т, основная доля Hg аккумулирована донными осадками верхней части БВ. Общий объем эмиссии ртути в окружающую среду за период работы комбината оценивается в 1327 т [92]. В связи с экологической опасностью, балансирующей на грани катастрофы, работа цеха ртутного электролиза комбината была остановлена в 1998 г. В этом же году, для оценки степени воздействия ртутного загрязнения на экосистему БВ начат комплексный эколого-геохимический мониторинг. Одним из объективных методов выявления техногенного загрязнения водной экосистемы является химический анализ донных осадков, депонирующих в процессе седиментации,

поступающие в водоем вещества. В то же время, чтобы оценить транспорт ртути из воды и донных осадков в биотические компоненты БВ, нами проведены мониторинговые исследования накопления Hg в рыбах различных трофических статусов. Рыбы, замыкающие трофические цепи большинства пресноводных экосистем, способны по сравнению с другими гидробионтами накапливать в своих органах и тканях наибольшие концентрации ртути. В мышцах рыб БВ 92-97% от общего содержания ртути находится в высокотоксичной метилированной форме [93]. Помимо того, рыба является основным источником поступления метилртути в организм человека. В связи с этим, целью представленного исследования стала оценка ртутного загрязнения донных осадков и рыб верхней части БВ в межгодовом аспекте и выявление факторов, влияющих на миграционные характеристики ртути.

#### **4.3.2 Материалы и методы**

Мониторинговые исследования распределения ртути в донных осадках проведены в верхней части БВ, наиболее подверженной техногенному ртутному загрязнению. Для оценки динамики концентраций ртути анализировался поверхностный слой донных отложений, отобранных в период снижения ртутной эмиссии – с 1998 г. по 2018 г. Отбор проб производился на 15 мониторинговых станциях, равномерно расположенных по акватории верхней части водоема, начиная с зоны стабильного осадконакопления (3 км выше г. Свирск) (рисунок 4.6).

Отбор проб производился с борта судна с помощью гравитационной трубки ГОИН-1. Полученные керны разделялись на сегменты по 2 см и помещались в пластиковые емкости. Средняя глубина осадков в верхней части БВ составляет 28 см, максимальная – 92 см в районе основного седиментационного барьера. В лабораторных условиях донные осадки лиофилизировались, после чего отправлялись на химический анализ. В качестве фонового значения использовалась средняя концентрация ртути в донных осадках Иркутского водохранилища, расположенного выше по течению р. Ангары и не испытывающего значительной техногенной нагрузки.

Рыба отлавливалась ставными сетями ячеей 14-70 мм на различных глубинах по разрешениям Росрыболовства, выданным в научно-исследовательских целях. В полевых условиях производилось препарирование органов и тканей рыб, определение пола и стадии зрелости, измерение линейно-весовых показателей. Навеска сырой массы образцов составляла не менее 1 г (в среднем 10 г). Для лиофильной сушки отбиралась навеска не менее 10 г. Также отбирались пробы для биологического анализа питания рыб и определения их возраста. Далее пробы помещались в маркированные полиэтиленовые

пакеты и замораживались при температуре  $-18^{\circ}\text{C}$  и в таком виде передавались на анализ. Общий объем собранного материала составил 1800 проб мышечной ткани рыб.

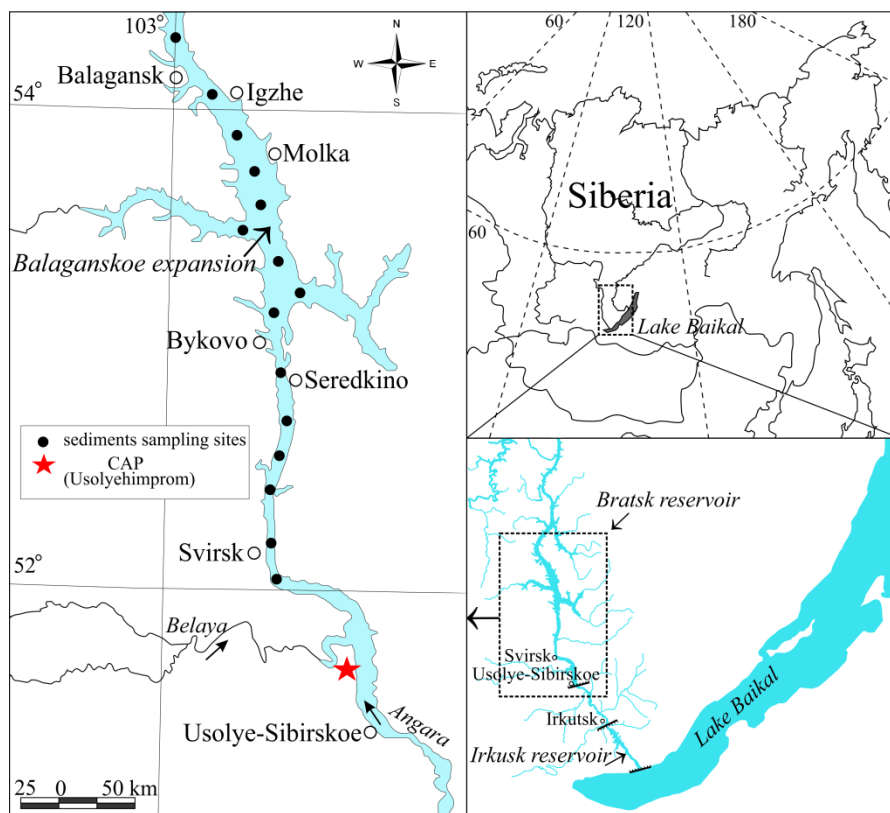


Рисунок 4.6 – Карта-схема расположения станций отбора проб донных осадков в Братском водохранилище

Аналитические работы выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН (г. Иркутск). Определение концентраций Hg в донных осадках, рыбах проведено на атомно-абсорбционном анализаторе РА-915+ с приставкой РП-91 методом «холодного пара». Формы нахождения Hg (водорастворимая, кислоторастворимая, органическая, прочносвязанная, твердый остаток) в кернах донных осадков определены по методике [47]. Составление карт-схем выполнено в программе QGIS. Для построения полей распространения использовалась среда Surfer, методом Kriging выполнялась интерполяция значений концентраций Hg. Статистическая обработка данных проведена при помощи программы Statistica 10.

### 4.3.3 Результаты и обсуждение

#### Донные осадки

Результаты мониторинговых исследований в целом показали динамику снижения уровня ртутного загрязнения поверхностного слоя донных осадков верхней части БВ за

20-летний период – средние концентрации ртути уменьшились с 2,03 до 0,79 мг/кг (рисунок 4.7). Наиболее заметное снижение произошло в период с 2003 по 2009 гг. Однако, освобождение донных осадков водной экосистемы от ртути процесс сильно растянутый во времени. При общей положительной тенденции очищения донных осадков Балаганского расширения и участка водохранилища, прилегающего к барьерной зоне седиментации, по-прежнему в поверхностном слое осадков возле пос. Быково наблюдаются высокие концентрации ртути, превышающие 1,5 мг/кг (рисунок 4.7).

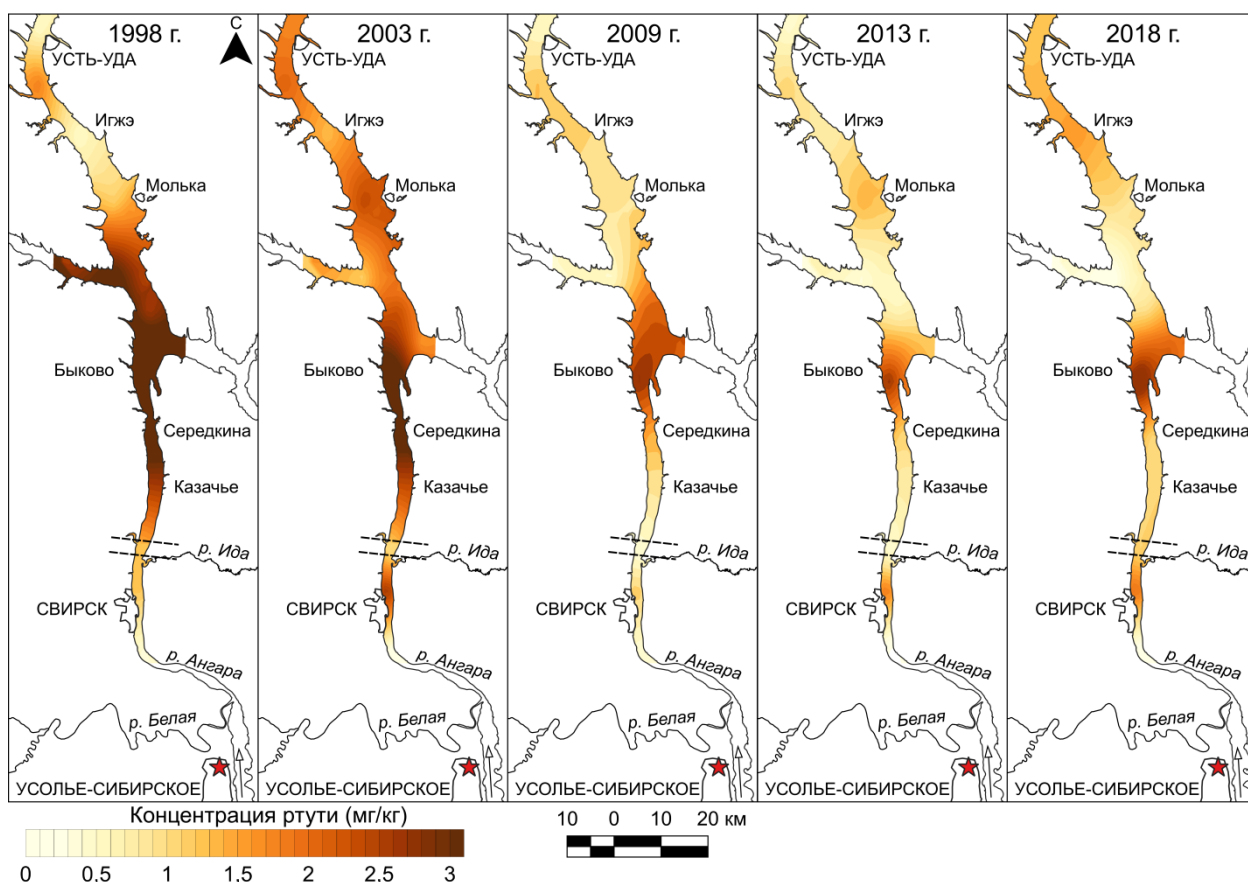


Рисунок 4.7 – Межгодовая динамика ртутного загрязнения донных осадков верхней части Братского водохранилища. Пунктирными линиями обозначена зона основного седиментационного барьера, звездочкой – расположение комбината «Усольхимпром»

В 2018 г на разных станциях отбора проб БВ концентрации ртути в донных осадках превышали фоновое значение в 5–54 раза. Причиной такой инерционности процесса самоочищения является комплекс внешних и внутриводоемных факторов, основные из которых рассматриваются ниже.

Несмотря на полную остановку работы УХП, высокие концентрации ртути в аллювиальных отложениях (1,7–2,9 мг/кг) по-прежнему приурочены к местам сброса организованных выпусков УХП, что значительно выше фоновых значений (0,03 мг/кг).

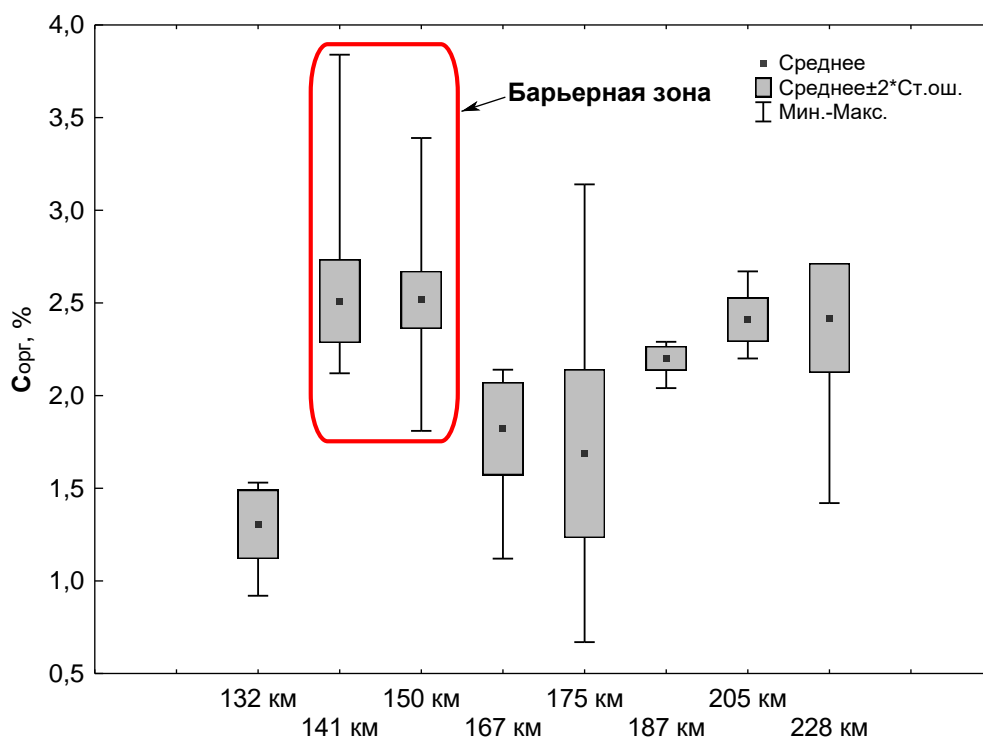


Это указывает на продолжающееся поступление этого токсичного элемента в водоем с поверхностным стоком, дренажной канавой ртутьсодержащего шламохранилища и сточными водами канавы гидрозолаудаления. По ориентировочной оценке, при поверхностном стоке с загрязненной территории УХП площадью 12 км<sup>2</sup>, ежегодно в р. Ангара поступает ~115 кг Hg [94].

Высокая скорость осадконакопления на основном седиментационном барьере БВ способствует сбросу и закреплению в донных осадках основной массы техногенной ртути. Анализ вертикального распределения Hg в донных осадках этого района показал, что поверхностные горизонты менее обогащены ртутью по сравнению со средними слоями керна, где ее концентрации достигают 13,6 мг/кг. Значительные концентрации Hg соответствуют годам интенсивной работы УХП, далее, по мере сокращения объемов производства, они перекрываются осадками с меньшими содержаниями токсиканта. Существенное влияние на концентрации Hg в донных осадках водохранилища оказывают крупные притоки Ангары (реки Иркут, Белая, Китой), привносящие во время паводков большое количество незагрязненной терригенной взвеси. Однако большая часть такой взвеси осаждается в барьерной зоне и лишь в малом количестве переносится вниз по течению. Барьер, выполнявший функцию сдерживания распространения ртути во взвешенной форме вниз по течению в период высокой техногенной нагрузки, в настоящее время препятствует транзиту незагрязненной взвеси притоков, тем самым продлевая период перекрытия загрязненных осадков новыми слоями.

Одним из основных факторов, влияющих на динамику ртутного загрязнения донных осадков в период снижения техногенной эмиссии, является уровень режим водохранилища, межгодовые колебания которого могут достигать 7 метров. В годы низкой водности, значительные площади прибрежных мелководных зон осушаются, ослабевают процессы транспорта взвешенного вещества. В период повышения уровня воды происходит перемыв донных осадков, высвобождение на поверхность слоев с высокими концентрациями ртути, перенос и переотложение загрязненной мелкодисперсной фракции вниз по течению. Так, например, в маловодный период 2013–2017 гг. происходило снижение и стабилизация концентраций ртути в донных осадках верхней части БВ. Напротив, в 2018 г., когда наблюдалось значительное повышение уровня воды в БВ, наблюдалось увеличение концентраций ртути в поверхностном слое донных осадков и ее распространение по акватории водохранилища (рисунок 4.7). При понижении глубины и возрастании температуры воды БВ в маловодные периоды происходит массовое развитие высших водных растений и планктона, как следствие, в водоеме возрастает количество автохтонного легкоразлагаемого органического вещества.

Значительное количество доступного органического углерода, поступающее в донные осадки, изменение окислительно-восстановительных условий в периоды повышения уровня воды способствует активизации процесса метилирования ртути в поверхностных слоях осадков [95–98]. Следует отметить, что содержания Сорг в донных отложениях русловой части БВ в разные годы варьировали от 0,67 до 3,84 %. Наибольшие концентрации Сорг отмечаются в барьерной зоне БВ (рисунок 4.8).



На оси абсцисс указаны километры по судовому ходу от г. Иркутска, соответствующие станциям отбора проб

Рисунок 4.8 – Содержание Сорг (%) в кернах донных отложений на разных станциях верхней части БВ

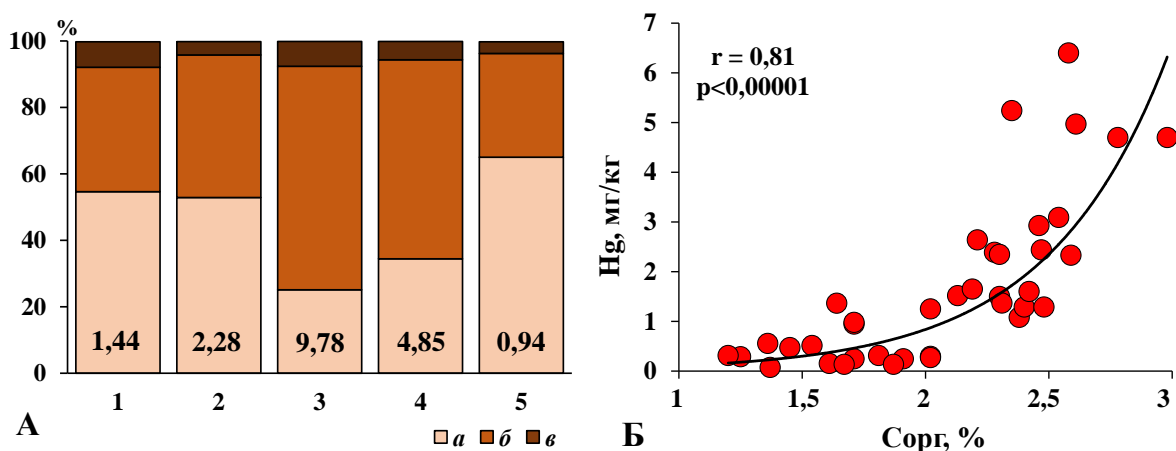
На рисунке 4.8 первые 5 точек отбора проб донных отложений БВ (132 – 175 км с.х.) относятся к речной части водохранилища, для которой характерны довольно высокие скорости течения и небольшие биомассы планктонных организмов и высших водных растений. В связи с этим, преобладающая часть органического вещества, поступающего в донные отложения, имеет аллохтонное происхождение, включая и техногенные источники, расположенные выше по течению. В барьерной зоне происходит основная седиментация привносимых органических веществ, поэтому на участках речной части, предшествующих и последующих барьеру, в донных осадках наблюдается низкое содержание Сорг (рисунок 4.8). В озеровидном Балаганском расширении (187–228 км с.х.), в которое переходит речной участок БВ, содержание Сорг в донных осадках вновь начинает увеличиваться. Здесь заметно снижаются скорость течения и происходит

массовое развитие фито- и зоопланктона в теплый период года. Следовательно, увеличивается количество автохтонного органического вещества, выводимого в донные осадки. В поступление органических веществ эту часть водохранилища также вносят и многочисленные заливы, в которых активно развивается высшая водная растительность и периодически затопляются богатые гумусом прибрежные почвы.

Экспериментальные работы по изучению форм нахождения ртути показали, что значительная ее доля достаточно прочно зафиксирована в донных осадках БВ. Содержание Hg в водорастворимых и кислоторастворимых фракциях низкое – по всем кернам донных отложений составляло 0.0...% от суммы выделенных фракций. Прочносвязанная форма Hg, увеличивающаяся пропорционально ее валовой концентрации ( $r = 0,94$ ,  $p < 0,001$ ). Вероятно, ртуть в этой фракции изоморфно входит в структуру силикатных минералов. К закрепленной форме элемента относится и твердый остаток. Высокое содержание ртути в органической фракции, которая включает гуматы Hg и метилртуть, указывает на важную роль в ее миграции гумусовых веществ. Органические комплексы являются потенциальным резервом подвижной Hg в донных осадках. Изменение физико-химических параметров среды в толще отложений, присутствие достаточного количества органического вещества и активизация анаэробных Hg-метилирующих сообществ микроорганизмов приводят к разрушению связанных комплексов, образованию метилированных форм ртути и, как следствие, увеличению ее биодоступности [95, 96]. Об этом свидетельствуют высокие уровни аккумуляции ртути в рыбах верхней части БВ, в мышечной ткани которых доля метилированной ртути в среднем составляет 94,2% [93]. Изучение форм нахождения ртути в разных по глубине залегания слоях донных осадков барьерной зоны, обнаружило интересную закономерность – установлено, что чем больше концентрация валовой Hg донных осадках, тем меньше ее доля в органической фракции (рисунок 4.9 А). В то же время, концентрации валовой ртути и Сор<sub>г</sub> в донных отложениях исследуемого участка имеют выраженную положительную корреляционную связь при высоком уровне значимости (рисунок 4.9 Б).

Такой дисбаланс вероятно можно объяснить тем, во время интенсивной работы цеха ртутного электролиза ртуть с производственными стоками поступала в водоем в уже прочносвязанной с минералами форме и с ними мигрировала в зону основного седиментационного барьера. Косвенно это подтверждают результаты исследования форм нахождения ртути в природных и загрязненных почвах г. Свирск и г. Усолье-Сибирское [99], показывающие, что преобладание Hg в той или иной фракции обусловлено исходной формой, в которой она поступала из техногенного источника. Другими факторами,

влияющими на уменьшение доли органической фракции ртути в слоях с её высоким валовым содержанием может быть избыток органического вещества, его частичная деструкция в процессе диагенеза.



А) В столбцах цифрами указаны валовые концентрации Hg (мг/кг);

фракции: а – органическая, б – прочносвязанная, в – твердый остаток;

Б) Донные осадки зоны основного седиментационного барьера (1 – 0-10 см, 2 – 16-17 см, 3 – 24-25 см, 4 – 35-37 см) и района пос. Середкино (5 – 0-10 см).

Рисунок 4.9 – А – Распределение Hg в различных фракциях донных отложений Братского водохранилища (% от суммы фракций); Б – Зависимость концентраций Hg от содержания органического углерода в донных отложениях барьерной зоны Братского водохранилища

### Рыбы

Проведенные в период 1992-1996 гг. исследования показали, что в органах и тканях рыб Братского водохранилища содержание ртути намного выше регионального фона (0,05 мг/кг) и в большинстве случаев превышает уровень ПДК (для хищных рыб – 0,6 мг/кг, для не хищных – 0,3 мг/кг). Во время работы электролизного цеха на предприятии «Усолехимпром» превышение ПДК Hg у хищных рыб БВ (окунь (*Perca fluviatilis*)) составляло – 4,1 раза, у нехищных (лещ (*Abramis brama*)) – 4,6 раз. Наибольший уровень загрязнения рыб отмечен в верхней части БВ (г. Усолье-Сибирское – Балаганское расширение). Прекращение ртутного электролиза в 1998 г. привело к значительному снижению поступления техногенной ртути в БВ. В связи с этим, в последующие годы (1999-2004 гг.), наблюдалось существенное уменьшение средних концентрации ртути в большинстве видов рыб, до уровней не превышающих ПДК. Особенно отчетливо это проявилось в нижней части водохранилища. Здесь концентрации ртути в рыбах имели невысокие значения, и лишь в единичных случаях превышали допустимые уровни [100].

В 2005-2018 гг. были проведены более детальные исследования ртутного загрязнения Братского водохранилища. В нижней и центральной частях водоема средние концентрации ртути в рыбах в этот период не превышали, а в отдельные годы были в 2-4 раза ниже, уровня ПДК. Иная картина наблюдается в верхней части водохранилища. Намечившаяся тенденция улучшения экологической обстановки в этой части водоема, по всей вероятности, была лишь временным явлением. Начиная с 2005 г., концентрации ртути в рыбах верхней части водоема вновь стали возрастать и достигли своего максимума в 2008 г. В современный период основным источником загрязнения рыб Братского водохранилища становятся донные осадки, где депонировано большое количество техногенной ртути. При низких температурах воды и слабощелочной рН интенсивность биотической метиляции ртути в донных осадках водохранилища невысокая, в связи с чем, этот процесс сильно растянут во времени.

В организмы рыб ртуть (главным образом метилртуть) поступает с объектами их питания, в гораздо меньшей степени с водой, частичками взвеси и при дыхании через жабры. В связи с этим, содержание ртути в рыбах напрямую связано с их пищевой избирательностью, а также с биотопами, в которых они обитают. Наибольшему загрязнению, подвержены рыбы из районов, прилегающих к г. Усолье-Сибирское и г. Свирск. Максимальные уровни загрязнения отмечены в окуне и леще, причем повышенные содержания ртути наблюдались в этих рыбах не зависимо от времени года. Так, среднее содержание в мышцах 5-летних окуней района водохранилища, прилегающего к г. Свирск в феврале 2007 г. составило 0,87 мг/кг, в июне – 0,82 мг/кг, в августе – 0,77 мг/кг. Отсутствие существенных сезонных вариаций в концентрации ртути в мышцах окуня объясняется его круглогодичным активным питанием, в отличие от большинства других рыб водохранилища. Некоторое повышение концентраций ртути в окуне в зимний период, по всей вероятности связано с переходом большинства особей на питание молодью рыб, накапливающей более высокие концентрации ртути в сравнении с бентосом и планктоном. Возле г. Усолье-Сибирское, где расположен основной источник поступления Hg в экосистему, на протяжении всего периода исследований (2007-2018 гг.) в окуне наблюдаются высокие концентрации ртути (35-100% рыб загрязнены ртутью выше уровня ПДК) (рисунок 4.10).

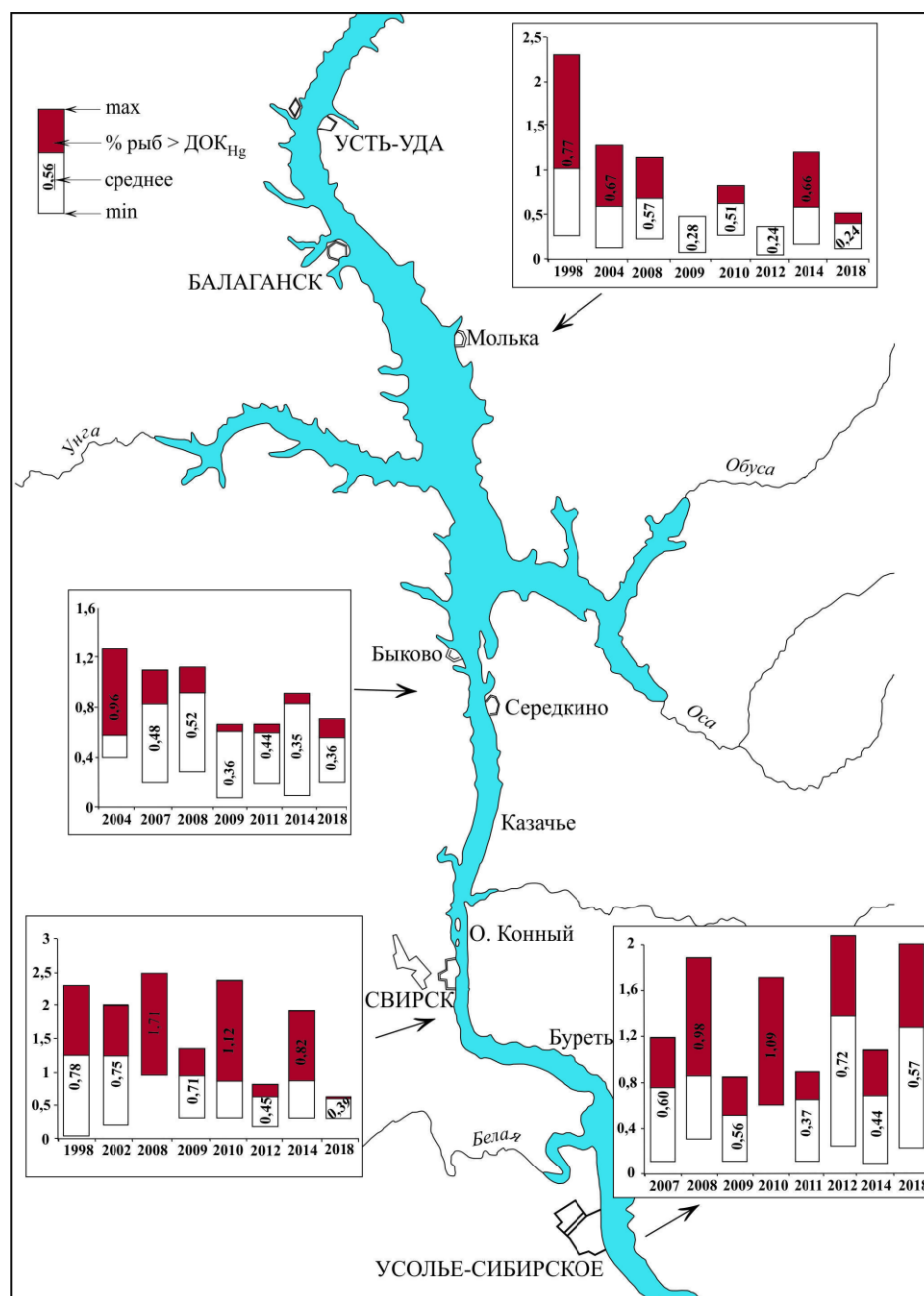


Рисунок 4.10 – Динамика накопления ртути в мышечной ткани окуня Братского водохранилища

Тренда уменьшения ртутного загрязнения окуня на этом участке Ангары не наблюдается. В районе г. Свирск (район седиментационного барьера) на протяжении всего периода исследований (2005-2014 гг.) в окуне отмечаются высокие концентрации ртути, превосходящие таковые на других станциях водохранилища. Значительную роль в повышенной аккумуляции ртути рыбами в этом районе, так же как и для планктона и бентоса, играют сильно загрязненные донные осадки, с большим количеством органики, и, как следствие, активизированными процессами биотического метилирования ртути. Косвенным свидетельством этому является наибольший уровень развития

сульфатредуцирующих бактерий, в донных осадках седиментационной зоны, в сравнении с близлежащими участками водоема [101]. В 2008 г. зафиксированы самые высокие значения концентраций ртути в окуне за исследуемый период. Содержание ртути в 100% окуней превышало уровень ПДК (рисунок 4.10). В многоводном 2018 г., после 4-летнего периода низких уровней воды БВ, на участке, прилегающем к г. Свирск, наблюдается существенное снижение концентраций ртути в мышцах окуня. Вероятно, это связано с двумя основными причинами: большим разбавлением загрязненных Hg стоков, поступающих с промплощадки «Усольехимпром» и поступлением значительного количества чистой по ртутному показателю взвеси из боковых притоков р. Ангара. На участке возле пос. Быково и Балаганском расширении в межгодовом аспекте наблюдается постепенное снижение концентраций Hg в этом виде рыб.

Межгодовая и пространственная динамика накопления ртути в мышечной ткани лещей во многом сходна с таковой у окуня (рисунок 4.11). Максимальные уровни концентраций ртути в леще также отмечаются в непосредственной близости к источнику ртутного загрязнения («Усольехимпром») и в зоне основного седиментационного барьера (г. Свирск – о. Конный). На этом участке водохранилища в маловодный 2008 год наблюдаются максимальные уровни накопления ртути в мышцах и у леща, и у окуня (у 100% особей концентрации ртути превышали ПДК). Такое сходство в уровнях накопления ртути у этих двух видов, вероятно, обусловлено похожим пищевым поведением – как в питании окуня, так и леща, значительную роль играет зообентос, жизненные циклы представителей которого непосредственно связаны с донными осадками. Как было указано выше, именно донные осадки в настоящий период являются основным источником вторичного ртутного загрязнения. Рассматривая межгодовую динамику ртутного загрязнения леща речного участка БВ (г. Усолье-Сибирское – пос. Быково), следует отметить, что на протяжении всего периода исследований (1999-2018 гг.) средние концентрации Hg в мышечной ткани значительно превышали предельно допустимый уровень, а доля рыб в уловах с Hg > ПДК составляла от 47 до 100%. В то же время в Балаганском расширении БВ наблюдается устойчивая тенденция снижения концентраций Hg в мышцах лещей до безопасных, значительно ниже уровня ПДК.

Межгодовая динамика концентраций ртути в мышечной ткани промысловых рыб (окуня и леща), наиболее часто вылавливаемых местным населением на исследуемом участке Ангары, показала сходство аккумуляции ртути у этих двух видов в разные годы исследований ( $R=0,72$ ,  $p<0,01$ ). Просматривается положительная тенденция снижения концентраций ртути в окуне, по сравнению с 2008 г. (рисунок 4.10). У леща такое

снижение практически не выражено (рисунок 4.11). У обоих видов средние концентрации ртути в мышечной ткани за весь период исследований превышают уровень ПДК.

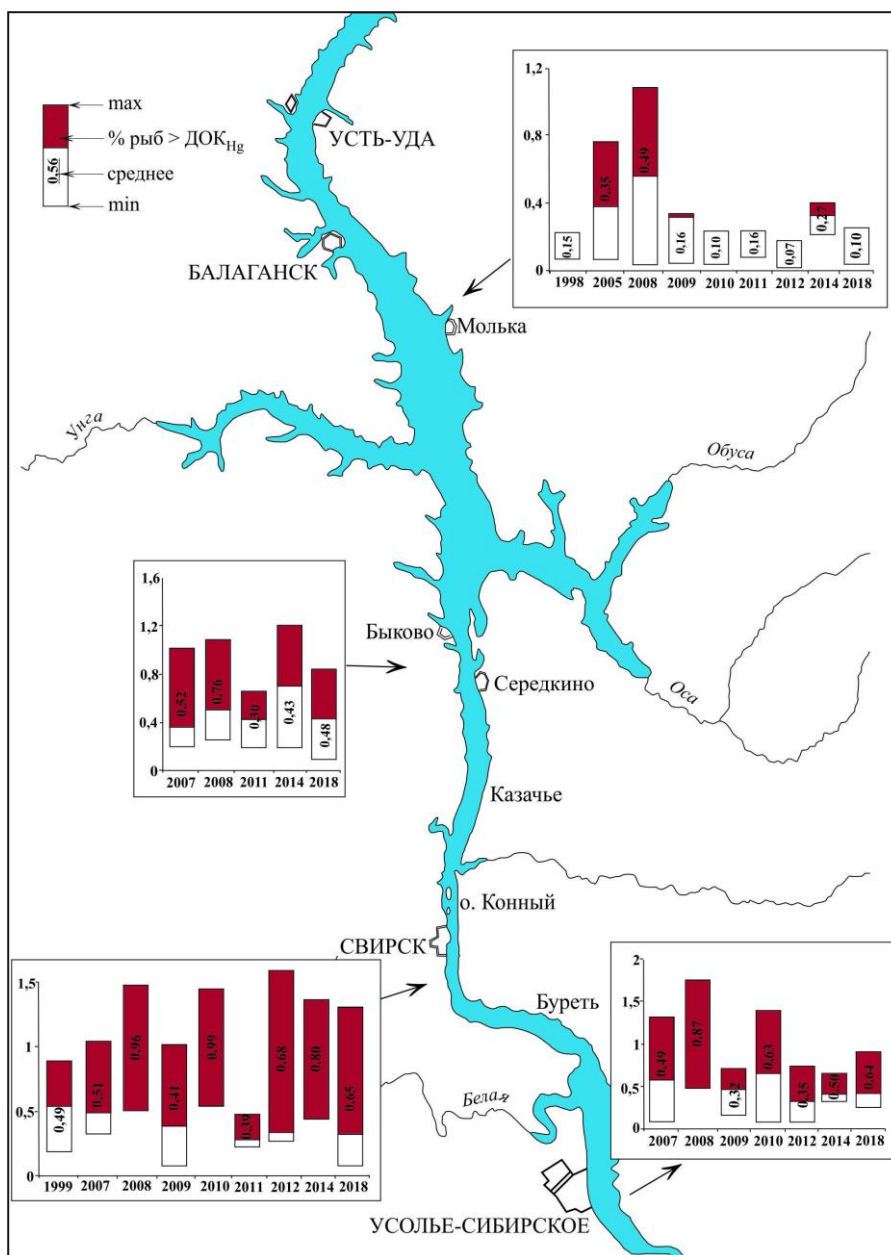


Рисунок 4.11 – Динамика накопления ртути в мышечной ткани леща Братского водохранилища

Основной причиной столь резкого повышения ртутных показателей в рыбе является крайне низкий уровень воды в водохранилище в этом году. В период резкого снижения поступления ртути от предприятия «Усольехимпром» и уровень воды становится одним из основных факторов, влияющих на поведение ртути в экосистеме водоема. Резкое падение и повышение уровня водохранилища в разные сезоны и годы приводит к серьезным биогеохимическим переменам, как в водной толще, так и в донных



осадках. Особенно отчетливо такие изменения проявляются в верхней части БВ, в наибольшей степени подвергнутой техногенному ртутному загрязнению. В годы с низким уровнем воды происходит меньшее разбавление производственных выпусков предприятий химической промышленности и поверхностного стока с загрязненных ртутью территорий. С одной стороны, это приводит к снижению концентрации ртути в верхнем слое осадка, с другой – к частичной десорбции ртути из мелкой фракции осадка, переведенной во взвешенное состояние, вторичному загрязнению водных масс и гидробионтов. В многоводные годы, следующие за периодами низкого уровня воды, отмечается противоположная закономерность – значительное уменьшение концентраций ртути в гидробионтах и резкое возрастание ее содержания в поверхностном слое донных осадков. Большая амплитуда колебаний уровня водохранилища активизирует процессы размыва отложений и абразии берегов, приводя к взмучиванию донных осадков и вторичному поступлению ртути в водную среду.

#### **4.4 Аккумуляция и распределение потенциально токсичных микроэлементов в органах и тканях байкальских тюленей**

##### **4.4.1 Постановка проблемы**

Байкальский тюлень – эндемик оз. Байкал, единственный вид тюленей, обитающий исключительно в пресной воде и занимающий высший трофический уровень пелагической пищевой цепи озера [102]. Благодаря тому, что морские млекопитающие имеют высокий трофический уровень и долгую продолжительность жизни, они могут накапливать в своих тканях и органах значительное количество токсичных соединений, в том числе микроэлементов. В последние несколько десятилетий произошла массовая гибель нескольких популяций морских млекопитающих, включая байкальского тюленя. Такие события могут быть связаны с воздействием токсичных загрязнителей [103]. В настоящее время загрязнение озера Байкал вызывает озабоченность, так как оно было объявлено объектом Всемирного наследия ЮНЕСКО в 1996 году. Рост антропогенной и промышленной деятельности приводит к увеличению поступления различных химических элементов, особенно токсичных химических элементов, в экосистему Байкала. В настоящее время исследования уровней микроэлементов в байкальских тюленях в основном проводились на взрослых тюленях, а данные об уровнях химических элементов ограничиваются концентрациями в мышцах, печени, почках и волосах [104-106]. В этом исследовании изучалось распределение выбранного элемента в других органах и тканях, таких как мозг, надпочечники, щитовидные железы и гонады, с акцентом на первогодков (детенышей) байкальского тюленя. Они могут быть более уязвимы для токсичных

элементов даже в относительно чистой окружающей среде, такой как озеро Байкал. Токсичные элементы у детенышей в основном поступают от их матерей и переносятся во время родов и лактации. Таким образом, исследование материнского переноса может обеспечить дальнейшее понимание потенциальных рисков, вызванных антропогенным воздействием загрязняющие вещества на байкальских тюленей.

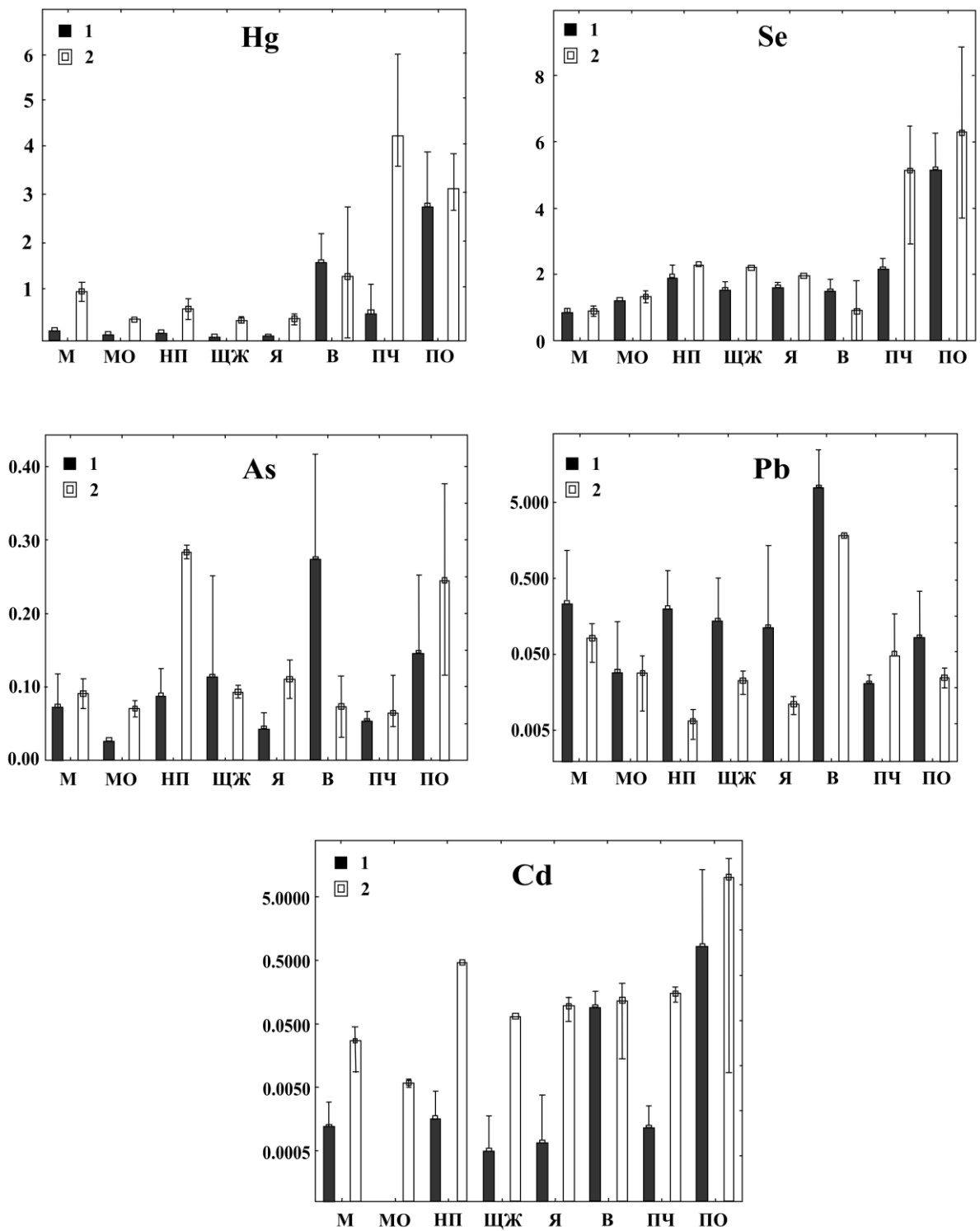
#### **4.4.2 Материалы и методы**

Отбор проб органов и тканей байкальских тюленей производился на Южном Байкале в весенний период. Байкальские тюлени добывались охотниками-промысловиками по разрешениям Росрыболовства, выданным по квотам для малых народностей Прибайкалья. В полевых условиях отбирались пробы для химического анализа, также производился биологический анализ тюленей. Отобранные пробы помещались в полиэтиленовые пакеты с ЗИП замком, замораживались и в таком виде доставлялись в ИГХ СО РАН для лиофилизации. Пробы отобраны от 18 байкальских тюленей – 4 взрослых самок и 14 первогодков.

Определение концентраций Hg в байкальских тюленях проведено на атомно-абсорбционном анализаторе РА-915+ с приставкой РП-91 методом «холодного пара». Определение As, Cd, Pb, Se в пробах органов и тканей байкальских тюленей выполнено методом ICP-MS на масс-спектрометре ELEMENT-2 (Thermo Finnigan, Bremen, Германия). Калибровку прибора проводили с использованием растворов 0,6 HNO<sub>3</sub> матричных многоэлементных стандартов. Для этих стандартов была построена калибровочная кривая, состоящая из 5 различных концентраций. Чтобы проверить отклонение инструмента, многоэлементные стандарты были проанализированы в каждом десятом образце. Точность метода была подтверждена путем анализа сертифицированных эталонных материалов DOLT-3 (Канада) и Chicken GBW 10018 (Китай). Статистическая обработка данных проведена при помощи программы Statistica 10.

#### **4.4.3 Результаты и обсуждение**

Концентрации As, Cd, Hg, Pb и Se в надпочечниках и щитовидной железах, почках, печени, головном мозге, гонадах, мышцах и волосах 18 байкальских тюленей (4 взрослых самок и 14 первогодков) показаны на рисунке 4.12.



1 – первогодки; 2 – взрослые самки;  
 М – мышцы, МО – мозг, НП – надпочечники, ЩЖ – щитовидная железа, Я – яичники, В – волосы, ПЧ – печень, ПО – почки

Рисунок 4.12 – Концентрации Hg, Se, As, Pb и Cd (мкг/г сухой массы) в различных органах и тканях байкальских тюленей. Полоски и усы представляют собой средние значения и стандартные отклонения, соответственно.

## Ртуть

Среди пяти выбранных микроэлементов, которые были проанализированы, ртуть, по-видимому, вызывает наибольшее беспокойство из-за ее токсичности и способности к биоаккумуляции. Относительно высокие концентрации Hg были обнаружены в волосах, печени и почках (рисунок 4.12). В отличие от взрослых самок байкальских тюленей, у которых биоаккумуляция ртути в печени выше по сравнению с почками, у первогодков наблюдается противоположная закономерность – концентрация ртути в почках в среднем в 3,3 раза выше, чем в печени. Вероятно, такие отличия связаны с отставанием физиологической активности печени от почек во время эмбриогенеза, молочным питанием первогодков и с разной «инерционностью» аккумуляции ртути этими органами в первые месяцы постэмбрионального развития. Концентрации Hg в печени взрослых самок были выше, чем у детенышей (рисунок 4.12), что согласуется с ранее полученными результатами [106, 107], где концентрациях Hg в печени взрослых самок байкальского тюленя составляли  $3,9 \pm 2,9$  мкг/г и  $5,83 \pm 1,85$  мкг/г, соответственно, а у первогодков –  $0,71 \pm 0,65$  мкг/г и  $0,42 \pm 0,14$  мкг/г, соответственно. Более высокие концентрации Hg в мышцах, головном мозге, надпочечниках, щитовидной железе и гонадах взрослых самок, чем у первогодков, указывают на накопление Hg с возрастом.

Сравнительный анализ концентраций ртути в печени пресноводных тюленей семейства Phocidae показал значительные отличия в накоплении этого элемента у разных видов. У кольчатых тюленей (*Phoca hispida saimensis*) из озера Сайма в Финляндии концентрация ртути в печени варьировала от 240 до 1698 (в среднем 766) мкг/г сух. веса [108], а у кольчатого тюленя из Ладожского озера (*Phoca hispida ladogensis*) – от 1,37 до 568 (в среднем 118) мкг/г сух. веса [109]. В нашем исследовании концентрация ртути в печени байкальской нерпы (*Phoca sibirica*) изменялась от 0,27 до 6,2 (в среднем 2,1) мкг/г сух. веса, что на 2 порядка ниже по сравнению с аналогичными результатами в озерах Сайма и Ладога. Вероятно, это связано с низким фоновым уровнем Hg в озере Байкал [110]. Кроме того, относительно высокая концентрация Hg в волосах указывает на важную роль волос в выделении Hg. Wagemann and Kozłowska [111] определили, что концентрация Hg в слоях эпидермиса в пять раз выше, чем в слоях дермы, и, таким образом, Hg из эпидермиса может выводиться посредством линьки животных. Волосы функционируют как выделительная ткань также потому, что значительное количество Hg может быть удалено из крови и сохранено в волосах, а Hg в волосах не является биодоступной [112].

Токсикологическая и биологическая активность ртути в организмах тюленей зависит от форм нахождения Hg в окружающей среде, а также путей ее поступления

(через кожу, вдыхание или пищевыми объектами). Метилртуть (MeHg) - наиболее токсичная форма ртути [113], ее концентрация в мышечной ткани байкальских тюленей в среднем составляет 83%. У млекопитающих MeHg может вызывать повреждение центральной нервной системы, включая сенсорный и моторный дефицит и нарушение поведения [114]. Ртуть также может быть гепатотоксичной для ластоногих [115] и оказывать пагубное воздействие на семенники ластоногих, изменяя биосинтез стероидов [116]. Ciesielski et al. [107] сообщали о высокой степени обогащения Hg в печени байкальских тюленей по отношению к воде Байкала, что указывает на значительный потенциал накопления Hg в пищевой цепи.

### Селен

Se показал самые высокие концентрации по сравнению с другими выбранными элементами во всех органах и тканях, кроме волос. Наибольшие концентрации селена были обнаружены в почках, а затем в печени байкальских тюленей тюленя (рисунок 4.12). Такое распределение Se указывает на важную роль печени и почек в метаболизме Se, поскольку печень является основным органом для продукции селенофермента [117], в то время как экскреция Se в основном происходит с мочой через почки [118]. Более низкие концентрации Se в мышцах, печени и почках были обнаружены у молодых гренландских тюленей (*Pagophilus groenlandicus*) и хохлача (*Cystophora cristata*) из Гренландского моря [119], чем у годовиков байкальского тюленя в этом исследовании. Se является необходимым для млекопитающих элементом, главным образом, он важен для антиоксидантных систем, а также для гомеостаза гормонов. Также хорошо известно, что Se может образовывать комплексы с несколькими металлами, такими как Hg, As, Cu и Cd, выполняя функцию детоксикации этих металлов [118]. В нашем исследовании наблюдалась значимая положительная корреляция селена и ртути в почках молодых тюленей ( $R = 0,91$ ,  $p < 0,001$ ). Антагонистический эффект между Se и Hg стал одним из самых показательных примеров взаимодействия между химическими элементами [120]. Se может связывать Hg и, таким образом, снижать биодоступность Hg в организме. Напротив, Hg имеет сильное сродство к Se и ингибирует активность Se-зависимых функций за счет образования нерастворимых видов селенида Hg (комплексы Se-Hg). Предыдущие исследования показали, что молярное соотношение Se:Hg в тканях животных больше единицы является порогом защитного действия Se против токсичности Hg [121, 122]. В настоящем исследовании молярные отношения Se:Hg были значительно выше предлагаемого защитного отношения 1 (от 2,24 до 102). Эти молярные отношения намного выше, чем ранее сообщавшиеся значения для других морских млекопитающих [123, 124]. Кроме того, обнаружены более низкие молярные отношения Se:Hg у взрослых

самок, чем годовиков байкальского тюленя. Значительный молярный избыток Se по сравнению с Hg в органах и тканях байкальских тюленей указывает на то, что, хотя озеро Байкал является средой с дефицитом селена, его концентрации в тюленях, особенно у годовиков, достаточно высоки, чтобы препятствовать возникновению индуцированной токсичности Hg. Вероятно, это связано с низкими концентрациями Hg в озере Байкал и его биоте. Следовательно, в настоящее время нет потенциального токсикологического риска Hg для байкальских тюленей. В отличие от Hg, накопление Se с возрастом по результатам нашего исследования не выявлено. Вероятно, это связано с ролью Se как важного для организма элемента, который подвергается гомеостатической регуляции и будет поддерживать стабильные концентрации, пока воздействие не перегружает гомеостатические механизмы.

### Кадмий

Концентрации Cd были самыми низкими во всех органах и тканях по сравнению с концентрациями других выбранных элементов у годовиков байкальского тюленя и взрослых самок. Самые высокие концентрации кадмия были обнаружены в почках, как у годовиков, так и у взрослых самок байкальских тюленей (рисунок 4.12). В то же время, Cd не был обнаружен в мозге годовиков тюленей. В предыдущих работах Ciesielski et al. [104], Ikemoto et al. [105] и Watanabe et al. [106] сообщается о более высоких концентрациях Cd в печени и почках байкальских тюленей, чем в настоящем исследовании. Измеренные концентрации кадмия у годовиков байкальского тюленя, также были ниже по сравнению с молодыми особями других морских млекопитающих [125-127]. Тем не менее, Lahaye et al. [128] не обнаружили кадмий, как в печени, так и в почках плода короткоклювых дельфинов (*Delphinus delphis*), и предположили, что проникновение Cd через плаценту предотвращается путем его связывания с металлотонином. Более высокие концентрации Cd в головном мозге, надпочечниках и щитовидной железах, гонадах, печени и мышцах у взрослых самок, чем у годовиков, указывают на накопление Cd с возрастом. Помимо этого, следует отметить, что в нашем исследовании два образца почек показали очень высокие концентрации Cd (12,9 мкг/г и 20,1 мкг/г), в то время как другие образцы находились в диапазоне от 0,0013 до 0,038 мкг/г. Причина столь высоких для оз. Байкал концентраций Cd у этих особей неясна и требует дальнейшего анализа. Поскольку концентрации кадмия в озере Байкал низкие [110], даже небольшие колебания концентраций Cd могут иметь негативные последствия для байкальских тюленей, поскольку они не адаптированы к его высоким концентрациям.

## Свинец

Pb был обнаружен во всех пробах байкальских тюленей, и его концентрации были относительно низкими, за исключением концентраций в волосах, значительно превышающих уровни накопления в других органах и тканях (рисунок 4.12). Подобные результаты также приводятся в работе Ikemoto et al. [105], где концентрации Pb в волосах каспийских тюленей (*Phoca caspica*) и северных морских котиков (*Callorhinus ursinus*) были намного выше, чем в печени, почках и мышцах, что указывает на активную элиминацию Pb через волосяной покров у этих морских млекопитающих. Поскольку концентрации Pb были близкими во всех тканях и органах, кроме волос, это указывает на то, что байкальские тюлени могут подвергаться воздействию неорганического Pb, так как накопление органический Pb происходило бы в почках, печени и головном мозге [129], а уровни концентраций Pb имели бы более высокие значения. Большая часть Pb, поступающего с пищей, переносится в костную ткань [130]. Pb в костях имеет период полураспада в несколько лет и выделяется в кровь в равновесном состоянии [131], в то время как мягкие ткани такие как печень и почки, обладают способностью выводить Pb из организма [132]. Следовательно, концентрации Pb в мягких тканях могут отражать только текущее и недавнее воздействие [133] и не могут отражать полную картину воздействия Pb на байкальских тюленей. Концентрации Pb в настоящем исследовании (рисунок 4.12) были значительно ниже концентраций, которые, вызывали пагубное воздействие на млекопитающих (5 мкг/г в печени, 15 мкг/г в почках) [134]. Вероятно, это связано с низким содержанием свинца в озере Байкал [110] и указывает на то, что токсический эффект свинца маловероятен. Кроме того, более низкие концентрации Pb были обнаружены в органах и тканях взрослых самок, чем у годовиков. Это объясняется тем, что концентрации Pb в мягких тканях стабилизируются или уменьшаются с возрастом [130].

## Мышьяк

Вариации концентраций As среди органов и тканей были относительно небольшими по сравнению с Hg, Se, Cd и Pb. Самые высокие концентрации As у годовиков байкальского тюленя были обнаружены в волосах, затем следуют почки и щитовидная железа (рисунок 4.12). Julshamn и Grahl-Nielsen [119] обнаружили более высокие концентрации As в печени молодых гренландских тюленей ( $0,13 \pm 0,05$  мкг/г) и хохлача ( $0,27$  и  $0,64$  мкг/г) из Гренландского моря, чем в печени годовиков байкальского тюленя ( $0,063 \pm 0,02$  мкг/г) из нашего исследования. Kubota et al. [135] сравнили концентрации мышьяка в печени байкальских тюленей с другими млекопитающими, обитающими в разных водоемах. Авторы обнаружили, что байкальские

и каспийские тюлени, населяющие воды, не имеющие выхода к морю, содержат более низкие концентрации As в печени, чем морские млекопитающие. Это может быть связано с различиями между морской и пресноводной средой. До сих пор не было установлено, выше ли концентрации As у морских млекопитающих, чем у пресноводных млекопитающих, тогда как общепринято считать, что концентрации As в морских организмах намного выше, чем у наземных организмов [136]. Kubota et al. [135] предположили, что низкие концентрации As у пресноводных млекопитающих могут быть связаны с низкими концентрациями As у их объектов питания в пресноводной среде. Kubota et al. [135] также не обнаружили явной тенденции к накоплению As в печени тюленей с возрастом или длиной тела. Однако более высокие концентрации As в головном мозге, надпочечниках, гонадах и мышцах взрослых самок, чем у годовиков байкальских тюленей, указывают на возможность накопления мышьяка с возрастом. Несмотря на то, что в научной литературе имеются ограниченные данные о токсичности мышьяка для морских млекопитающих, обнаруженные концентрации мышьяка в щитовидной железе и других органах и тканях могут вызывать опасения для здоровья байкальских тюленей. Например, сообщалось, что воздействие As может вызывать изменения в биосинтезе стероидов *in vitro* в надпочечниках и семенниках серых тюленей [116]. Davey et al. [137] также сообщили, что воздействие As *in vitro* может вызвать нарушение некоторых рецептор-зависимых процессов, и, таким образом, As потенциально имеет отношение к проблемам развития человека и риску заболеваний. Кроме того, хотя токсическое действие As на морских млекопитающих плохо изучено, но употребление загрязненной As воды может вызвать рак кожи, печени, легких, почек и мочевого пузыря у людей [138]. Наземные млекопитающие способны метилировать и выделять As с мочой, когда воздействие не перегружает механизмы детоксикации [139]. Kubota et al. [135] обнаружили низкие концентрации As как в байкальском тюлене, так и в его пищевых объектах, и предположили, что тюлень оз. Байкал может также обладать способностью выводить токсины и выделять As.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выделены элементы с повышенными концентрациями в снеговом и почвенном покровах городов Прибайкалья. Концентрации Ag, Hg, Cd, Mo, Pb (г. Иркутск), Al, F, Be, Li (г. Шелехов), As, Cd, Pb, Zn (г. Свирск), Hg, Si (г. Усолье-Сибирское); U, S, РЗЭ (г. Ангарск) свидетельствуют о геохимической специфике промышленных предприятий, находящихся на городских территориях. Концентрации перечисленных элементов могут быть значительно выше региональных фоновых содержаний, а также ПДК для почв и кларков городских почв. Установлено, что в городах Иркутской области относительно повышенными содержаниями характеризуется группа элементов (U, Th, S, Hg, Cr, Co, Ni, V), концентрации которых всегда выше региональных фоновых содержаний и близки или выше кларка городских почв. Полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии на окружающую среду Байкальского региона не только разноориентированных промышленных производств городов (антропогенный фактор), но и предприятий теплоэнергетики за счет сжигания местного угля Иркутского угольного бассейна (природное загрязнение), содержащего перечисленные выше элементы в относительно повышенных количествах.

Для повышения достоверности геоэкологического мониторинга территорий улучшена точность результатов атомно-эмиссионного анализа почв, рыхлых и донных отложений, растений, золы углей и твердого остатка снега благодаря разработки 3-х методик атомно-эмиссионного анализа. Результаты, полученные этими методиками, использованы для изучения стабильности материала и продления срока годности 6-ти ГСО из коллекции ИГХ СО РАН: зола углей и выделенные из неё фракции (ЗУК-2, КММ-1, КМЦ-1, -2); наземные (ЛБ-1 – лист березы, Тр-1 – травосмесь) и водное (ЭК-1 – элодея канадская) растения. На основе объективной обобщенной характеристики методик анализа – информативность ( $P_{inf}$ ) – предложен способ построения рациональных схем аналитических методов (методик) определения элементного состава почв, который обеспечивает необходимым объемом данных процедуры геостатистического моделирования для визуализации распределения макро- и микроэлементов и выявления их источников поступления. Сформированы списки элементов и требований, рекомендуемых при аттестации вещества почв и растений – кандидатов в разрабатываемые стандартные образцы. Разработан новый, не имеющий аналогов в России, многоэлементный стандартный образец (РМ) состава хвои сосны – ХСС-1, предназначенный для градуировки, аттестации и верификации методик, применяемых при

определении состава биологических материалов растительного происхождения различными методами химического анализа.

Сделан вывод, что штамм *B. megaterium* var. *phosphaticum* обладает максимально высокой биоактивностью, наиболее устойчив к высоким концентрациям тяжелых металлов и As. Этот штамм способен концентрировать тяжелые металлы в почве корневой системы растений. Наблюдалось значительное влияние штамма бактерий *B. megaterium* var. *phosphaticum* на иммобилизацию золота в техногенной почве, в том числе и в хелатных низкомолекулярных соединениях, которые могут адсорбироваться на поверхности бактериальных клеток. Установлены особенности влияния разных штаммов ризобактерий на транслокацию As, P, Si в растения. Штамм *B. megaterium* var. *phosphaticum* способен изменять минеральные и закрепленные формы соединений мышьяка и инициировать перевод его в подвижные формы, которые хорошо доступны для корневой системы растений. В результате эксперимента прослеживается межэлементное взаимодействие As и P в растениях. При интенсивном накоплении As в ризосферной части техногенной почвы, инокулированной ризобактериями, происходит снижение концентрации фосфора в растениях, что обусловлено антагонизмом этих элементов. Установлена транслокация Si в растения под воздействием штамма *Bacillus mucilaginosus*. Полученные результаты могут иметь фундаментальное значение для выяснения механизмов поведения тяжелых металлов, As в системе «почва – растение» и их взаимоотношение с биофильными элементами при воздействии ризосферных бактерий. Исследование биогеохимической активности химических элементов в почве ризосферы под воздействием бактерий может иметь также большое практическое значение, связанное с возможностью использовать штаммы живых почвенных бактерий *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum* и *Bacillus mucilaginosus* для ремедиации почв, в агропроизводстве и в нанотехнологиях.

Изучение поведения ртути в системе «почва-растения» в районе предприятия «Усольехимпром» показало, что его территория остается одним из главных источников техногенной Hg в регионе. Ртуть, эмитируемая этим предприятием, разносится на значительные расстояния, из-за чего повсеместно наблюдается увеличение концентраций Hg в почвах относительно регионального фона. Непосредственно вблизи шламонакопителя и цеха ртутного электролиза УХП концентрации Hg в почвах могут достигать ураганных значений. Несмотря на это количество мобильной Hg, доступной для растений непосредственно из почвенных растворов, низкое, благодаря чему не произошло чрезмерного заражения ртутью растений на большой территории, а только непосредственно вблизи шламонакопителя. Однако, результаты фракционирования Hg в

почвах показали наличие большого количества органической и минеральной Hg, способной к растворению в сложившихся физико-химических условиях почв. Органо-минеральные комплексы Hg не являются абсолютно стабильными – подщелачивание почв, присутствие ризосферных бактерий, физиологическая активность корней растений приводят к постепенному их растворению и, как результат, накоплению растениями Hg. Важную роль органических и минеральных соединений Hg в миграции из почв в растения подтверждают значимые положительные корреляции.

В почвах островов р. Ангары, особенно расположенных ниже по течению от УХП, зафиксировано увеличение Hg в количествах выше регионального и локального фона, иногда – ПДК. В этой связи острова можно рассматривать, как естественные геохимические барьеры на пути миграции Hg. Исследование форм Hg в почвах показало, что Hg в основном закреплена в различных минеральных фракциях, как правило, слаборастворимых, а потому обладает низкой мобильностью и биодоступностью. Можно предположить, что растворенные соединения вымываются в водную толщу или поглощаются растениями. Из-за низкой гумификации почв органическое вещество здесь не играет существенной роли в закреплении Hg, как это наблюдалось в почвах континента. В целом, превентивные меры по стабилизации Hg путем связывания ее в сульфиды во многом определили низкую мобильность Hg в почвах, благодаря которой не наблюдается значительного загрязнения островной растительности этим элементом, хотя концентрации ее в некоторых видах могут превышать общепризнанные мировые кларки. Прослеживается барьерная функция корней при увеличении ее концентраций в почве.

Предприятия Усольского промышленного комплекса, прежде всего УХП, ТЭЦ, повлияли на концентрации других тяжелых металлов в островных почвах – наблюдается небольшое увеличение Cr, Ni, Cu и Zn относительно ПДК (ОДК). В растениях тяжелые металлы накапливаются слабо, за исключением Ni. При техногенном загрязнении почв нарушается элементный баланс и межэлементные взаимоотношения в растениях, которые проявляют различные адаптационные свойства по самосохранению и регулированию накопления макроэлементов, участвующих во многих важных метаболических процессах. Однако длительное воздействие техногенеза приводит к снижению устойчивости растений к вредителям, болезням и др., а в конечном итоге к подавлению естественных растительных сообществ и формированию специфических. Недостаток главных элементов питания (N, P, K) снижает урожайность сельскохозяйственных культур.

Установлено, что притоки озера Байкал демонстрируют большое разнообразие по общему содержанию РЗЭ, которое различается по сезонам и годам, в то время как структура РЗЭ остается более или менее стабильной. Спектр РЗЭ вод притоков, в

основном, контролируется литологией водоразделов и образует шесть групп по шести литологическим провинциям: Олхинское плато, Приморский, Байкальский, Баргузинский, Улан-Бургасский и Хамар-Дабанский хребты. Провинция Хамар-Дабан литологически неоднородна и включает четыре субпровинции с разным составом РЗЭ в речных водах соответственно. Распределение РЗЭ в реках имеет яркий индивидуальный характер и определяется взаимодействием воды и пород подземных aquifers, питающих притоки Байкала. Показано, что распределение РЗЭ в воде малых рек можно использовать в качестве реперов для экспресс-определения литологии водосборных бассейнов.

На основе данных многолетнего мониторинга (2003-2018 гг.) проведен анализ пространственно-временной динамики химического состава вод Братского водохранилища. Показана высокая степень зависимости компонентов основного ионного состава вод от природных факторов его формирования (сток оз. Байкал (р. Ангара), воды притоков и гидрогеологические условия бассейна), что обеспечивает относительное постоянство в концентрации главных ионов. Техногенные факторы связаны, в большей степени, с поступлением элементов с промышленных зон. По концентрациям элементов в воде Братское водохранилище разделено на три участка. Участок I находится под влиянием стоков Усольской промышленной зоны (повышенные концентрации Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Al, Cr, Fe, Cu, Zn, Cd, Cs, U и Hg), участок II – вне явного влияния промышленных объектов (локальные повышения концентраций Pb, Cd, Hg, Cr, Ni), участок III – влияние Братской промышленной зоны (повышенные концентрации Cr, Zn, Mn, Cd, Pb, Hg).

Природные особенности формирования экосистемы Братского водохранилища определили необходимость использования строгих критериев при изучении трансформации гидрохимического состава, вызванной техногенным воздействием. В качестве эталонных уровней предложено использовать концентрации микроэлементов в воде истока р. Ангара. Это позволило выявить значительную степень загрязнения вод Братского водохранилища. Индексы загрязнения (CF, NPI) показали загрязнение вод Братского водохранилища по ряду элементов не только в период значительной техногенной нагрузки, но и в период ее спада. Тенденция межгодовых изменений, определенных по PLI, показывает, что уменьшение техногенной нагрузки ведет к улучшению качественных характеристик вод.

Результаты 20-летнего комплексного мониторинга, проводимого после прекращения интенсивного техногенного ртутного загрязнения Братского водохранилища предприятием «Усольхимпром», показали, что крупной водной экосистеме, с высокой степенью самоочищения, необходимы десятилетия для нормализации экологической обстановки. Основными факторами, препятствующими очищению водоема, являются –

большие запасы ртути в донных осадках, значительные межгодовые и сезонные колебания уровня воды, приводящие к ее вторичному поступлению в водную среду, увеличение доли мобильных органических форм и поверхностный сток с загрязненных территорий. Установлена важная роль основного седиментационного барьера в распределении Hg по акватории водохранилища. Барьерная зона, сдерживающая распространения Hg во взвешенной форме вниз по течению в период высокой техногенной нагрузки, в настоящее время препятствует транзиту незагрязненной взвеси притоков, тем самым продлевая период перекрытия загрязненных осадков новыми слоями. Проблема ртутного загрязнения рыб верхней части водоема стоит по-прежнему остро и в наши дни. Даже спустя 20 лет после закрытия цеха ртутного электролиза на комбинате «Усольехимпром», в больших количествах сбрасывавшего ртуть в водохранилище, содержания этого токсичного элемента в рыбах верхней части водоема остаются очень высокими. Сохраняется риск употребления в пищу местной рыбы жителями прибрежных населенных пунктов. В маловодные годы концентрации ртути в гидробионтах различного трофического уровня резко увеличиваются и снижаются в поверхностном слое донных отложений. В многоводные годы наблюдается обратная тенденция.

Проведен анализ накопления и распределения As, Cd, Hg, Pb и Se в мышцах, головном мозге, надпочечниках и щитовидной железах, гонадах, печени, почках и волосах годовиков и взрослых самок байкальского тюленя. В целом, концентрации этих пяти выбранных элементов были ниже у байкальских тюленей, чем опубликованные уровни концентраций для других морских млекопитающих. Это подтверждает низкий естественный фон исследуемых микроэлементов в озере Байкал. Высокие молярные отношения Se:Hg, наблюдаемые во всех органах и тканях, указывают на то, что даже в условиях дефицита Se, таких как озеро Байкал, концентрации Se были достаточно высокими, чтобы предотвратить токсичность, вызванную Hg, и, таким образом, свидетельствует об отсутствии риска токсичности Hg для байкальских тюленей в настоящее время. У годовиков байкальского тюленя обнаружена высокая корреляция между концентрациями Se и Hg в почках. Это указывает на важную роль Se в детоксикации Hg. В отличие от других морских млекопитающих, в нашем исследовании не наблюдалось значительной корреляции концентраций Hg между волосами и почками, а также между волосами и печенью. В связи с этим, использование волос для мониторинга уровней Hg в органах и тканях морских млекопитающих может быть неприемлемым для годовиков байкальского тюленя. Результаты этого исследования показали, что основной путь передачи ртути от матери к детенышу может происходить во время внутриутробного развития и родов, в то время как основным путем передачи Cd и Pb от матери может быть

лактация, поскольку проникновение Cd и Pb через плаценту, по-видимому ограничено. Плацента тоже вероятно частично блокирует поступление в плод As. Было установлено, что перенос рассматриваемых химических элементов от матери представляет собой низкий потенциальный риск для детенышей из-за низких концентраций этих элементов, как у взрослых самок, так и у детенышей. Требуются дальнейшие исследования, такие как изучение концентраций потенциально токсичных микроэлементов в плазме и молоке, которые могут дать лучшее понимание материнского переноса у байкальских тюленей.

Полученные по проекту результаты найдут практическое использование при выработке стратегий планирования мер по рациональному природопользованию региона, в проведении эколого-геохимического мониторинга, в прогнозировании изменений наземных и водных экосистем под воздействием техногенеза, в ремедиации почв, в агропроизводстве и в биотехнологиях. .

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Grebenschikova V.I., Efimova N.V., Doroshkov A.A. Chemical composition of snow and soil in Svirsk city (Irkutsk Region, Pribaikal'e) // *Environmental Earth Sciences*. – 2017. – V. 76. – № 20. – P. 712–722.
2. Grebenschikova V.I., Kuzmin M.I. Comparative Analysis of Chemical Composition of Snow Melt Water and River Water from Areas with Aluminum Production (Russia, Baikal region) // *Environmental Science: Research and Reviews*. – 2020. – V.1. – P. 1–15.
3. Гребенщикова В.И., Китаев Н.А., Лустенберг Е.Е., Ломоносов И.С. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон) / Науч. ред. М. И. Кузьмин. – Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2008. – 234 с.
4. Alekseenko V., Alekseenko A. The abundances of chemical elements in urban soils // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2014. – V. 147. – P. 245–249.
5. Гребенщикова В. И., Грицко П.П., Кузнецов П.В., Дорошков А.А. Уран и торий в почвенном покрове Иркутско-Ангарской промышленной зоны (Прибайкалье) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2017. – Т. 328. – № 7. – С. 93–104.
6. Гребенщикова В.И., Кузнецов П.В., Ефимова Н.В., Халбаев В.Л., Холодова М.С. Эколого-геохимическая оценка Иркутско-Ангарской промышленной зоны // *География и природные ресурсы*. – 2017. – № 3. – С. 56–66.
7. Гребенщикова В.И., Грицко П.П. Источники урана, тория и серы в снеговой воде Иркутско-Ангарской промышленной зоны (Прибайкалье) // *Геосферные исследования*. – 2020. – № 4. – P. 98–107.
8. Ефимова Н.В., Мыльникова И.В., Парамонов В.В., Кузьмина М.В., Гребенщикова В.И. Оценка химического загрязнения и риска для здоровья населения Иркутской области // *География и природные ресурсы*. – 2016. – № S6. – С. 99–103.
9. Рукавишников В.С., Ефимова Н.В., Горнов А.Ю., Зароднюк Т.С., Заборцева Т.И., Гребенщикова В.И., Журба О.М., Лещенко А.Я., Донских И.В. Оценка среды обитания и здоровья населения в зоне размещения производства алюминия в условиях Восточной Сибири (на примере г. Шелехова) // *География и природные ресурсы*. – 2016. – №6. – С. 104–107.
10. Фролов А.А., Белов С.В. Комплексные карбонатитовые месторождения Зиминского рудного района (Восточный Саян, Россия) // *Геология рудных месторождений*. – 1999. – Т. 41. – № 2. – С. 109–130.

11. Китаев Н.А., Гребенщикова В.И. Редкие и рудные элементы в окружающей среде Прибайкалья. – Иркутск: ИГУ, 2014. – 123 с.
12. Кузьмин М.И., Рукавишников В.С., Сысоева Н.М., Гребенщикова В.И., Кузнецова А.Н. Россия на пути к “зеленому” недропользованию // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – № 27. – С. 536–545.
13. Reimann C., Koller F., Frengstad B., Kashulina G., Niskavaara H., Englmaier P. Comparison of the element composition in several plant species and their substrate from a 1 500 000-km<sup>2</sup> area in Northern Europe // *Sci. Total Environ.* – 2001. – V. 278. – № 1–3. – P. 87.
14. Eggen O.A., Reimann C., Flem B. Reliability of geochemical analyses: Deja vu all over again // *Sci. Total Environ.* – 2019. – V. 670. – P. 138.
15. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Doroshkov A.A., Proydakova O.A., Otgontuul Ts., Khuukhenkhuu B., Byambasuren Ts. Distribution of Toxic and Essential Elements in Soils of Ulaanbaatar City. Pollution Assessment of Urban Areas // *Environment and Sustainable Development in Mongolian Plateau and Surrounding Regions: Proceedings of the IX Intern. Conf. / ed. F.K. Tulokhonov.* – 2013. – V. 1. – P. 67–71.
16. Михайлова Т.А., Шергина О.В. Питательный статус древесных растений как интегральный показатель состояния урбоэкосистемы // *Известия Иркутского государственного университета. Серия «Биология. Экология».* – 2011. – Т. 4. – № 2. – С. 66–73.
17. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения (обзор) // *Аналитическая химия.* – 2017. – Т. 72. – № 2. – С. 129–146.
18. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений // *Стандартные образцы в технологиях и измерениях: тезисы докл. 4-ой научной конференции (Санкт-Петербург, 1-3 декабря 2020 г.).* – Санкт-Петербург, 2020. – С. 28-29.
19. Золотов Ю.А. Эволюция методов химического анализа // *Вестник Российской академии наук.* – 2020. – Т. 90. – № 2. – С. 140–147.
20. Senila M., Droic A., Pintar A., Senila L., Levei E. Validation and Measurement Uncertainty Evaluation of the ICP-OES Method for the Multi-Elemental Determination of Essential and Nonessential Elements from Medical Plants and Their Aqueous Extracts // *J. Anal. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 5. – P. 37.
21. Butcher D.J. Characterization of Conifer and Their Products by Optical Atomic Spectrometry // *App. Spectroscopy.* – 2015. – Vol. 50. – P. 27–45.



22. Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Забанов Ю.А. Комплексование методов атомно-эмиссионной спектроскопии при анализе сопряжённых сред "порода – почва – вода – растение" // Современные проблемы геохимии: всеросс. совещ. посвящ. 95-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона. – Иркутск, 2012. – С. 275–278.

23. ФР.1.31.2020.36185 (СТП ИГХ-020-2019). Методика измерений массовой доли элементов в порошках органоминеральных проб методом атомно-эмиссионной спектроскопии с непрерывным введением вещества в плазму дугового разряда и интегральной регистрацией спектров фотодиодными линейками / Отв. исп. Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева. – ИГХ СО РАН, 2019. – 42 с. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт). Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 253.0234/RA.RU.311866/2019 от 15.11.2019 <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/972015> (25.12.2020).

24. Интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» (ИПП АРДЭС). Реестр программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (Свидетельство № 2006610490 от 1 февраля 2006 г.).

25. Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Новые возможности многоканального спектрометра «Колибри-2» при анализе геологических образцов // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – № 1. Ч. II. – С. 38–45.

26. Шабанова Е.В., Зак А.А., Васильева И.Е. Пробоподготовка геологических образцов для одновременного определения пяти щелочных элементов методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т.73. – № 8. – С. 671–679.

27. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Определение микроэлементов в растениях методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23. – № 3. – С. 298–313.

28. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Vyambasuren Ts., Ochirbat G., Khuukhenkhuu B., Khomutova M.Y. Rational scheme of chemical analysis of urban soils for ecological monitoring // Proceedings 2nd CAJG - Springer Conference of the Arabian Journal of Geosciences (25-28 November 2019). – Sousse, Tunisia, 2019. (в печати)

29. Бямбасурэн Ц., Шабанова Е.В., Корольков А.Т., Васильева И.Е., Очирбат Г., Хуунхэнхуу Б. Распределение микроэлементов в почвах г. Улан-Батор // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Науки о Земле». – 2018. – Т. 26. – С. 31–45.

30. Shabanova E.V., Byambasuren Ts., Ochirbat G., Vasil'eva I.E., Khuukhenkhuu B., Korolkov A.T. Relationship between major and trace elements in Ulaanbaatar soils: a study based on multivariate statistical analysis // *Geography, Environment, Sustainability*. – 2019. – Vol.12. – № 3. – P. 199–212.
31. Федеральный информационный фонд средств измерений «Аршин» <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/10> (25.12.2020).
32. Коллекция стандартных образцов ИГХ СО РАН <http://igc.irk.ru/ru/uslugi/eksperimentalnye-obraztsy> (25.12.2020).
33. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Зак А.А., Таусенев Д.С., Scherbarth S., Pierauc U., Хомутова М.Ю. Характерные свойства кластера «Растения» в коллекции стандартных образцов ИГХ СО РАН // Стандартные образцы в технологиях и измерениях: тез. докладов 4-ой научной конференции (Россия, Санкт-Петербург, 1-3 декабря 2020 г.). – Санкт-Петербург, 2020. – С. 28-29. <http://conference.gssso.ru/theses.pdf> (25.12.2020).
34. Астафьев С.И., Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Баженов Б.Н. Пробоподготовка образцов почв и растений для химического анализа // *Вопросы естествознания*. – 2018. – № 3 (18). – С. 14–19.
35. Tabak, H. H., Lens, P., van Hullebusch, E. D., Dejonghe, W. (2005). Developments in Bioremediation of soils and sediments polluted with metals and radionuclides – 1. Microbial processes and mechanisms affecting bioremediation of metal contamination and influencing metal toxicity and transport. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. – 2005. – V. 4. – P. 115–156.
36. Liu, H., Fang, H. H. P. (2002). Characterization of electrostatic binding sites of extracellular polymers by linear programming analysis of titration data. *Biotechnology and Bioengineering*. – 2002. – V. 80. – № 7. – P. 806–811.
37. Vimal S.R., Singh J.S., Arora N.K. Singh S. Soil-plant-microbe interactions in stressed agriculture management: A review // *Pedosphere*. – 2017. – V. 27 – № 2. – P. 177–192.
38. Barea J.M. Future challenges and perspectives for applying microbial biotechnology in sustainable agriculture based on a better understanding of plant-microbiome interactions // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. – 2015. – Vol. 15 – № 2. – 261–282.
39. Belogolova, G. A., Sokolova, M. G., Gordeeva, O. N., Vaishlya, O. B.. Speciation of arsenic and its accumulation by plants from rhizosphere soils under the influence of Azotobacter and Bacillus bacteria // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2015. – V. 149. – P. 52–58.
40. Belogolova, G., Gordeeva, O., Sokolova, M., Pastukhov, M., Vaishlya, O., Poletaeva, V., Belozeroва, O. Transformation of lead compounds in the soilplant system under

the influence of Bacillus and Azotobacter Rhizobacteria // Chemistry and Ecology. – 2020. – V. 36 – № 3 – P. 220-235.

41. Mao J., Won S.W., Vijayaraghavan K., Yun Y.S. Surface modification of Corynebacterium glutamicum for enhanced Reactive Red 4 biosorption // Bioresource Technology. – 2009. – V. 100(3). – P. 1463–1466.

42. Tsuruta T. Biosorption and recycling of gold using various microorganisms // Journal of General and Applied Microbiology. – 2004. – V. 50. – P. 221–228.

43. Коробушкина Е. Д., Коробушкин И. М. Роль микроорганизмов в геохимии золота зоны гипергенеза Дарасунского золотосульфидного месторождения // ДАН. – 1998. – Т. 359. – № 6. – С.811–813.

44. Ветчинкина Е.П., Буров А.М., Агеева М.В., Дыкман Л.А., Никитина В.Е. Биологический синтез золотых наночастиц ксилотрофным базидомицетом *Lentinula edodes* // Прикладная биохимия и микробиология. – 2013. – Т. 49. – № 4. – С. 402–408.

45. Вайшля О. Б., Ведерникова А. А., Бондаренко А. П. Микробиологические аспекты гипергенеза. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2007. – 288 с.

46. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals // Anal. Chem. – 1979. – V. 5. – P. 844–851.

47. Bloom, N. S., Preus E., Katon J., et al. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils // Analytica Chimica Acta. – 2003. – V. 479. – P. 233–248.

48. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soil and Plants. – New York: CRC Press Taylor and Francis Group, LLC, 2011. – 505 p.

49. Маракушев С.А. Геомикробиология и биохимия золота. – М: Наука, 1991. – 111 с.

50. Oremland R.S., Chad W.S., Wolfe-Simon F., Stolz J.F. Arsenic in the Evolution of Earth and Extraterrestrial Ecosystems // Geomicrobiology Journal. – 2009. – V. 26 – № 7. – P. 522–536.

51. Садчиков А.П., Кудряшов М.А. Экология прибрежно-водной растительности. – М.: Изд-во НИА-Природа, РЭФИА, 2004. – 220 с.

52. Макаров В.Н. Микроэлементы в камышах городских водоемов г. Якутск // Вестник ЗабГУ. – 2017. – Т.3. – №5. – С. 15–26.

53. Пономарева В. В., Плотникова Т. А. Гумус и почвообразование. – Л.: Наука, 1980. – 222 с.

54. Гордеева О.Н., Белоголова Г.А., Пастухов М.В. Формы ртути в почвах при техногенном загрязнении от различных источников // Вопросы естествознания. – 2015. – Т.3. – № 7. – С. 78–84.
55. Гуминовые вещества в биосфере. / под ред. Д.С. Орлова. – М.: Наука, 1993. – 238 с.
56. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
57. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М.: АН СССР, 1957. – 238 с.
58. Ковальский В. В. Геохимическая экология. – М.: Наука. – 1974. – 298 с.
59. Гидрогеология СССР: в 45 т. Иркутская область / под ред. А. В. Сидоренко, В. Г. Ткачук. – М.: Недра, 1968. – 495 с.
60. Добровольский В. В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. – М.: Мысль, 1983. – 272 с.
61. Bowen H. J. M. Trace elements in biochemistry. – Ld. – N.Y.: Acad. Press, 1966. – P. 17-206.
62. Dia A., Gruau G., Olivie-Lauquet G., Riou C., Molenat J., Curmi P. The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source rock composition, redox changes and colloidal particles // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2000. – V. 64. – № 24. – P. 4131–4151.
63. Stille P., Steinmann M., Pierret M.C., Gauthier-Lafaye F., Chabaux F., Viville D., Pourcelot L., Matera V., Aouad G., Aubert D. The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case) // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – V. 70. – № 13. – P. 3217–3230.
64. Zhang J., Liu C.-Q. Major and rare earth elements in rainwaters from Japan and East China Sea: natural and anthropogenic sources // *Chemical Geology*. – 2004. – V. 209. – № 3. – P. 315–326.
65. Zhang C., Wang L., Zhang S., Li X. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China. // *Applied Geochemistry*. – 1998. – V. 13. – P. 451–462.
66. Leybourne M.I., Johannesson K.H. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe/Mn oxyhydroxides: fractionation, speciation, and controls over REE þ Y patterns in the surface environment // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2008. – V. 72. – P. 5962–5983.

67. Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. – М.: Наука, 2006. – 360 с.
68. Pokrovsky O.S., Schott J., Dupr E.B. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – V. 70. – P. 3239–3260.
69. Stolpe B., Guo L., Shiller A. M. Binding and transport of rare earth elements by organic and iron-rich nanocolloids in Alaskan rivers, as revealed by field flow fractionation and ICP-MS // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2013. – V. 106. – 446–462.
70. Бобров В.А., Ходжер Т.В., Гранина Л.З., Мельгунов М.С., Колмогоров Ю.П., Пословин А.Л. Редкоземельные элементы в эоловой и речной взвеси в регионе озера Байкал // *Геология и геофизика*. – 2001. – Т. 42. – № 1–2. – С. 267–277.
71. Ломоносов И.С., Антипин В.С., Ломоносова Т.К. Сопоставление состава и геохимических особенностей коренных пород и твердого стока крупных рек водосборного бассейна озера Байкал // *Геология и геофизика*. – 2001. – Т. 42. – № 1–2. – С. 278–297.
72. Meena N.K., Prakasam M., Bhushan R., Sarkar S., Diwate P., Banerji U. Last-five-decade heavy metal pollution records from the Rewalsar Lake, Himachal Pradesh, India // *Environmental Earth Sciences*. – 2017. – V. 76. – P. 39.
73. Dippong T., Mihali C., Hoaghia M.-A., Cical E., Cosma A. Chemical modeling of groundwater quality in the aquifer of seini town – someș plain, northwestern Romania // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2019. – V. 168. – P. 88–101.
74. Kumar P., Meena N.K., Diwate P., Mahajan A.K., Bhushan R. The heavy metal contamination history during ca 1839–2003 AD from Renuka Lake of Lesser Himalaya, Himachal Pradesh, India // *Environmental Earth Sciences*. – 2019. – V. 78. – P. 549.
75. Dippong T., Mihali C., Năsu D., Berinde Z., Butean C. Assessment of Water Physicochemical Parameters in the Strîmtori-Firiza Reservoir in Northwest Romania // *Water Environment Research*. – 2018. – V. 90. – № 3. – P. 220–233.
76. Luo K., Liu H., Yu E., Tu Y., Gu X., Xu M. Distribution and release mechanism of heavy metals in sediments of Yelang Lake by DGT // *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*. – 2020. – V. 34. – P. 793–805.
77. Jabłońska-Czapla M., Zerzucha P., Grygoyć K. Impact of River Water and Bottom Sediment Pollution on Accumulation of Metal(loid)s and Arsenic Species in the Coastal Plants *Stuckenia pectinata L.*, *Galium aparine L.*, and *Urtica dioica L.*: A Chemometric and Environmental Study // *Archives Environmental Contamination and Toxicology*. – 2020. – V. 79. – P. 60–79.

78. Martínez-García J., Jaramillo-Colorado B.E., Fernández-Maestre R. Water quality of five rural Caribbean towns in Colombia // *Environmental Earth Sciences*. – 2019. – V. 78. – P. 575.
79. Moyo N.A.G., Rapatsa M.M. Trace Metal Contamination and Risk Assessment of an Urban River in Limpopo Province, South Africa // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2019. – V. 102. – P. 492–497.
80. Koval P.V., Kalmychkov G.V., Udodov Yu.N., Butakov E.V., Alieva V.I., Lavrov S.M., Fifield F.W. Anthropogenic component and mercury balance in ecosystem of the Bratsk hydropower reservoir // *Doklady Earth Sciences*. – 2003. – V. 388. – № 1. – P. 60–62.
81. Алиева В.И., Бутаков Е.В., Пастухов М.В., Андрулайтис Л.Д. Особенности техногенного загрязнения и формы переноса ртути в Братском водохранилище // *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*. – 2011. – № 5. – С. 431–438.
82. Karnaukhova G.A. Hydrochemistry of the Angara and reservoirs of the Angara cascade // *Water Resources*. – 2008. – V. 35. – № 1. – P.71–79.
83. Алиева В.И., Ломоносов И.С., Гребенщикова В.И. Динамика поступления техногенных микроэлементов в воды Братского водохранилища // *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*. – 2009. – № 3 – С. 241–247.
84. Singh N., Sharma N., Katnoria J.K. Monitoring of Water Pollution and Its Consequences: An Overview // *International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering*. – 2014. – V. 8. – № 2. – P.133–141.
85. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши: ч.1 / Под ред. Л.В. Боевой. – Ростов-на-Дону: НОК, 2009. – 1044 с.
86. Hakanson L. Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control – A Sedimentological Approach // *Water Research*. – 1980. – V. 14. – № 8. – P.975–1001.
87. Benhaddya M.L., Halis Y., Lahcini, A. Concentration, Distribution, and Potential Aquatic Risk Assessment of Metals in Water from Chott Merouane (Ramsar Site), Algeria // *Archives Environmental Contamination and Toxicology*. – 2019. – V. 77. – P.127–143.
88. Tomlinson D.L., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffrey D.W. Problem in the assessment of heavy metals level in estuaries and the formation of a pollution index // *Helgoländer Meeresunters*. – 1980. – V. 33. – P.566–575.
89. Овчинников Г.И., Павлов С.Х., Тржицинский Ю.Б. Изменение геологической среды в зоне влияния Ангаро-Енисейских водохранилищ – Новосибирск: Наука: Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 254 с.

90. WHO. Guidelines for drinking-water quality // World Health Organization. – 2011. – Geneva. – 513 p.
91. Koval P.V., Kalmychkov G.V., Gelety V.F., Leonova G.A., Medvedev V.I., Andrulaitis L.D. Correlation of natural and technogenic mercury sources in the Baikal polygon, Russia // *J. Geochem. Explor.* – 1999. – Vol. 66. – P. 277–289.
92. Koval P.V., Kalmychkov G.V., Lavrov S.M., Udodov Y.N., Butakov E. V., Fifield F.W., Alieva V.I. Anthropogenic component and mercury balance in ecosystem of the Bratsk hydropower reservoir *Dokl. Earth Sci.* – 2003. – Vol. 388 (1). – P. 60–62.
93. Perrot V., Epov V.N., Pastukhov M.V., Grebenshchikova V.I., Zouiten C., Sonke J.E., Donard O.F.X., Amouroux D. Tracing Sources and Bioaccumulation of Mercury in Fish of Lake Baikal – Angara River Using Hg Isotopic Composition // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 44. – P. 8030–8037.
94. Руш Е.А., Коваль П.В., Удодов Ю.Н., Королева Г.П., Гапон А.Е., Андрулайтис Л.Д. Экологические технологии: очистка поверхностного стока предприятия «Усольехимпром» (проблемы снижения поступления ртути в экосистему Братского водохранилища) // *Инженерная экология.* – 2007. – № 5 . – С. 3–15.
95. Eckley C.S., Luxton T.P., McKernan J.L., Goetz J., Goulet J. Influence of reservoir water level fluctuations on sediment methylmercury concentrations downstream of the historical Black Butte mercury mine, OR // *Appl. Geochem.* – 2015. – Vol. 61. – P. 284–293.
96. Ndungu K., Schaanning M., Braaten H.F.V. Effects of organic matter addition on methylmercury formation in capped and uncapped marine sediments // *Water Res.* – 2016. – Vol. 103. – P. 401–407.
97. Meng B., Feng X., Qiu G., Li Z., Yao H., Shang L., Yan H. The impacts of organic matter on the distribution and methylation of Hg in a hydroelectric reservoir in Wujiang River, Southwest China // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2016. – Vol. 35. – P. 191–199.
98. Xiang Y., Wang Y., Zhang C., Shen H., Wang D. Water level fluctuations influence microbial communities and mercury methylation in soils in the Three Gorges Reservoir, China // *J. Environ. Sci. (China).* – 2018. – Vol. 68. – P. 206–217.
99. Gordeeva O.N., Belogolova G.A., Pastukhov M.V. Mercury speciation and mobility in soils of industrial areas in the Baikal region, Southern Siberia, Russia // *Environmental Earth Sciences.* – 2017. – V. 76: 558.
100. Пастухов М.В., Гребенщикова В.И. Биоиндикация ртутного загрязнения Братского водохранилища // *Известия Иркутского государственного университета. Серия «Биология, экология».* – 2008. – № 2. – С. 132–135.

101. Коваль П.В., Бутаков Е.В., Виноградова Т.П., Пастухов М.В., Удодов Ю.Н. Ртуть в биогеохимическом цикле Братского водохранилища и экологические последствия ртутного загрязнения / В кн.: Изменение окружающей среды и климата, природные и связанные с ними техногенные катастрофы. Отв. ред. Г.А. Заварзин, В.Н. Кудеяров – М.: ИФЗ РАН, 2008. – Т. IV. – С. 99–121.
102. Пастухов В. Д. Нерпа Байкала. – Новосибирск: Наука, 1993. – 272 с.
103. Watanabe I., Ichihashi H., Tanabe S., Amano M., Miyazaki N., Petrov E. A., Tatsukawa R. Trace element accumulation in Baikal seal (*Phoca sibirica*) from the Lake Baikal // *Environmental Pollution*. – 1996. – V. 94. – 169–179.
104. Ciesielski T., Pastukhov M.V., Fodor P., Bertenyi Z., Namiesnik J., Szefer P. Relationships and bioaccumulation of chemical elements in Baikal seal (*Phoca sibirica*) // *Environmental Pollution*. – 2006. – V.139. – P. 372–384.
105. Ikemoto, T., T. Kunito, I. Watanabe, G. Yasunaga, N. Baba, N. Miyazaki, E. A. Petrov & S. Tanabe Comparison of trace element accumulation in Baikal seals (*Pusa sibirica*), Caspian seals (*Pusa caspica*) and northern fur seals (*Callorhinus ursinus*) // *Environmental Pollution*. – 2004. – V. 127. – P. 83–97.
106. Watanabe I., Tanabe S., Amano M., Miyazaki N., Petrov E. A., Tatsukawa R. Age-Dependent Accumulation of Heavy Metals in Baikal Seal (*Phoca sibirica*) from the Lake Baikal // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 1998. – V. 35. – P. 518–526.
107. Ciesielski T., Pastukhov M. V., Szefer P, Jenssen B. M. Bioaccumulation of mercury in the pelagic food chain of the Lake Baikal // *Chemosphere*. – 2010. – V. 78. – P. 1378–1384.
108. Kari T., Kauranen P. Mercury and selenium contents of seals from fresh and brackish waters in Finland // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 1978. – V. 19. – P. 273–280.
109. Medvedev N., Panichev N., Hyvärinen H. Levels of heavy metals in seals of Lake Ladoga and the White Sea // *Sci. Total Environ.* – 1997. – V. 206. – P. 95–105.
110. Grosheva E. I., Voronskaya G. N., Pastukhov M. V. Trace element bioavailability in Lake Baikal. *Aquatic Ecosystem Health and Management*. – 2000. – V. 3. – P. 229–234.
111. Wagemann R., Kozłowska H. Mercury distribution in the skin of beluga (*Delphinapterus leucas*) and narwhal (*Monodon monoceros*) from the Canadian Arctic and mercury burdens and excretion by moulting // *Science of The Total Environment*. – 2005. – V. 351. – P. 333–343.
112. Brookens T. J., O’Hara T. M., Taylor R. J., Bratton G. R., Harvey J. T. Total mercury body burden in Pacific harbor seal, *Phoca vitulina richardii*, pups from central California // *Marine Pollution Bulletin*. – 2008. – V. 56. – P. 27–41.



113. Law R. Metals in marine mammals. Environmental contaminants in wildlife: interpreting tissue concentrations (Nelson Beyer, W., Heinz, GH and Redmon-Norwood, AW, eds.). CRC Press, Inc., Boca Raton, – 1996. – 357–376.
114. Krishna D., Virginie D., Stéphane P., Jean-Marie B. Heavy metals in marine mammals // Toxicology of marine mammals. – 2003. – P. 135–167.
115. Shore R. F., Rattner B. A. 2001. Ecotoxicology of wild mammals. Wiley Chichester New York Weinheim.
116. Freeman H., Sangalang G. A study of the effects of methyl mercury, cadmium, arsenic, selenium, and a PCB,(aroclor 1254) on adrenal and testicular steroidogenesis in vitro, by the gray seal *Halichoerus grypus* // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. – 1977. – V. 5. – P. 369–383.
117. Schomburg L., Schweizer, Köhrle J. Selenium and selenoproteins in mammals: extraordinary, essential, enigmatic // Cellular and Molecular Life Sciences CMLS. – 2004. – V. 61. – P. 1988–1995.
118. Klaassen C. D., Casarett L. J., Doull J. Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons. New York: McGraw-Hill. 2008.
119. Julshamn K., Grahl-Nielsen O. Trace element levels in harp seal (*Pagophilus groenlandicus*) and hooded seal (*Cystophora cristata*) from the Greenland Sea. A multivariate approach // Science of The Total Environment. – 2000. – V. 250. – P. 123–133.
120. Sørmo E. G., Ciesielski T. M., Overjordet I. B., Lierhagen S., Eggen G. S., Berg T., Jenssen B. M. Selenium moderates mercury toxicity in free-ranging freshwater fish // Environmental Science and Technology. – 2011. – V. 45. – P. 6561–6566.
121. Peterson S. A., Ralston N. V. C., Whanger P. D., Oldfield J. E., Mosher W. D. Selenium and Mercury Interactions with Emphasis on Fish Tissue // Environmental Bioindicators. – 2009. – V. 4. – P. 318–334.
122. Ralston N. C., Blackwell J. L., Raymond L. Importance of Molar Ratios in Selenium-Dependent Protection Against Methylmercury Toxicity // Biological Trace Element Research. – 2007. – V. 119. – P. 255–268.
123. Dietz R., Riget F., Born E. W. An assessment of selenium to mercury in Greenland marine animals // Science of The Total Environment. – 2000. – V. 245. – P. 15–24.
124. Nigro M., Leonzio C. Intracellular storage of mercury and selenium in different marine vertebrates // Marine Ecology Progress Series. – 1996. – V. 135. – P. 137–143.
125. Hansen C. T., Nielsen C. O., Dietz R., Hansen M. M. Zinc, cadmium, mercury and selenium in minke whales, belugas and narwhals from West Greenland // Polar Biology. – 1990. – V. 10. – P. 529–539.

126. Holmes A. L., Wise S. S., Goertz C. E. C., Dunn J. L., Gulland F. M. D., Gelatt T., Beckmen K. B., Burek K., Atkinson S., Bozza M., Taylor R., Zheng T., Zhang Y., Aboueissa A.-M., Wise Sr J. P. Metal tissue levels in Steller sea lion (*Eumetopias jubatus*) pups // *Marine Pollution Bulletin*. – 2008. – V. 56. – P.1416–1421.
127. Julshamn K., Grahl-Nielsen O. Trace element levels in harp seal (*Pagophilus groenlandicus*) and hooded seal (*Cystophora cristata*) from the Greenland Sea. A multivariate approach // *Science of The Total Environment*. – 2000. – V. 250. – P 123–133.
128. Lahaye V., Bustamante P., Dabin W., Churlaud C., Caurant F. Trace element levels in foetus–mother pairs of short-beaked common dolphins (*Delphinus delphis*) stranded along the French coasts. *Environment International*. – 2007. – Vol. 33. – P. 1021–1028.
129. Walsh, T., Tilson H. Neurobehavioral toxicology of the organoleads // *Neurotoxicology*. – 1984. – V. 5. – P. 67–86.
130. Tsuchiya K., Lead. In *Handbook on the toxicology of metals*, eds. L. Friberg, G. Nordberg & V. Vouk // Elsevier. – 1979. – P. 451-484.
131. Goyer R. A., Clarkson T. W. Toxic effects of metals. Casarett & Doull's *Toxicology. The Basic Science of Poisons*. New York: McGraw-Hill Health Professions Division, 1996. – 931–979 p.
132. Wilson S. J., Murray J. L., Huntington H. P., Monitoring A. AMAP assessment report: Arctic pollution issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). – Oslo, Norway, 1998 – 859 p.
133. Komarnicki G. J. K. Tissue, sex and age specific accumulation of heavy metals (Zn, Cu, Pb, Cd) by populations of the mole (*Talpa europaea* L.) in a central urban area // *Chemosphere*. – 2000. – V. 4. – P. 1593–1602.
134. Ma W. Lead in mammals. In: Beyer WN, Heinz GH, Redmon-Norwood AW, editors. *Environmental contaminants in wildlife: Interpreting tissue concentrations*. Pensacola, – 1996. – (FL): SETAC. – P. 281–296.
135. Kubota R., Kunito T., Tanabe S. Arsenic accumulation in the liver tissue of marine mammals // *Environmental Pollution*. – 2001. – V.115. – P. 303–312.
136. Lunde G. Occurrence and transformation of arsenic in the marine environment // *Environmental health perspectives*. – 1977. – V. 19. – P. 47.
137. Davey J. C., Bodwell J. E., Gosse J. A., Hamilton J. W. Arsenic as an endocrine disruptor: effects of arsenic on estrogen receptor–mediated gene expression in vivo and in cell culture // *Toxicological sciences*. – 2007. – V. 98. – P. 75–86.

138. Smith A. H., Hopenhayn-Rich C., Bates M. N., Goeden H. M., Hertz-Picciotto I., Duggan H. M., Wood R., Kosnett M. J., Smith M. T. Cancer risks from arsenic in drinking water // Environmental health perspectives. – 1992. – V. 97. – 259 p.

139. Eisler, R. Arsenic hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. Fish and Wildlife Service, US Department of the Interior. – 1988. – 92 p.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Список основных публикаций по теме проекта

1. Бутаков Е.В., Кузнецов П.В., Холодова М.С., Гребенщикова В.И. Ртуть в почвах агропромышленной зоны г. Зимы (Иркутская область) // Почвоведение. – 2017. – № 11. – С. 1401–1408.
2. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения (обзор) // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – № 2. – С. 129–146.
3. Гребенщикова В.И., Грицко П.П., Кузнецов П.В., Дорошков А.А. Уран и торий в почвенном покрове Иркутско–Ангарской промышленной зоны (Прибайкалье) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 7. – С. 93–104.
4. Gordeeva O.N., Belogolova G.A., Pastukhov M.V. Mercury speciation and mobility in soils of industrial areas in the Baikal region, Southern Siberia, Russia // Environmental Earth Sciences. – 2017. – V. 76. – I. 16: 558. – P. 1–10.
5. Grebenshchikova V.I., Efimova N.V., Doroshkov A.A. Chemical composition of snow and soil in Svirsk city (Irkutsk Region, Pribaikal'e) // Environmental Earth Sciences. – 2017. – V. 76. – I. 20: 712.
6. Ozersky T., Pastukhov M.V., Poste A.E., Deng X.Y., Moore M.V. Long–Term and Ontogenetic Patterns of Heavy Metal Contamination in Lake Baikal Seals (*Pusa sibirica*) // Environmental Science & Technology. – 2017. – V.51. – I. 18. – P. 10316–10325.
7. Sklyarova O.A., Sklyarov E.V., Och L., Pastukhov M.V., Zagorulko N.A. Rare earth elements in tributaries of Lake Baikal (Siberia, Russia) // Applied Geochemistry. – 2017. – V. 82. – P. 164–176.
8. Poste A.E., Pastukhov M.V., Braaten H.F.V., Ozersky T., Moore M. Past and Present Mercury Accumulation in the Lake Baikal Seal: Temporal Trends, Effects of Life History, and Toxicological Implications // Environmental Toxicology and Chemistry. – 2018. – V. 37, № 5. – P. 1476–1486.
9. Grebenshchikova V.I., Kuzmin M.I., Proydakova O.A., Zarubina O.V. Long-Term Geochemical Monitoring of the Source of the Angara River (Runoff from Lake Baikal) // Doklady earth sciences. – 2018 – V. 480, I. 2. – P. 735–740.
10. Shabanova E.V., Zak A.A., Vasil'eva I.E. Preparation of Geological Samples to the Simultaneous Determination of Five Alkali Elements by Flame Atomic Emission Spectrometry // Journal of Analytical Chemistry. – 2018. – V. 73, I. 9. – P. 869–876.

11. Klimenkov I.V., Sudakov N.P., Pastukhov M.V., Svinov M.M., Kositsyn N.S. Rearrangement of Actin Microfilaments in the Development of Olfactory Receptor Cells in Fish // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8: 3692.
12. Полетаева В.И., Пастухов М.В., Загоруйко Н.А., Белоголова Г.А. Изменение гидрохимического состава заливов Братского водохранилища в результате лесозаготовительных работ // *Водные ресурсы*. – 2018. – Т. 45, № 3. – С. 278–288.
13. Полетаева В.И., Пастухов М.В., Загоруйко Н.А. Особенности изменения гидрохимического режима Богучанского водохранилища в период его заполнения // *Метеорология и гидрология*, 2018. – № 7. – С. 97–108.
14. Бямбасурэн Ц., Шабанова Е.В., Корольков А.Т., Васильева И.Е., Очирбат Г., Хуунхэнхуу Б. Распределение микроэлементов в почвах г. Улан-Батор // *Известия Иркутского государственного университета*. Серия «Науки о Земле». – 2018. Т. 26. С. 31–45.
15. Соколова М.Г., Белоголова Г.А., Акимова Г.П., Вайшля О.Б. Роль силикатных ризобактерий в биосорбции кремния в системе почва–растение при полиэлементном загрязнении почв // *Агрохимия*. – 2019. – № 1. – С. 71-77. doi: 10.1134/S0002188119010113
16. Poletaeva V.I., Pastukhov M.V., Dolgikh P.G. Geochemical characteristics of microelement distribution in surface sediments of Ust-Ilimsk Reservoir // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* – 2019. – Vol. 321: 012041 doi:10.1088/1755-1315/321/1/012042
17. Pastukhov M.V., Poletaeva V.I., Tirskikh E.N. Long-term dynamics of mercury pollution of the Bratsk reservoir bottom sediments, Baikal region, Russia // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* – 2019. – Vol. 321: 012041. doi:10.1088/1755-1315/321/1/012041
18. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Определение микроэлементов в растениях методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии // *Аналитика и контроль*. – 2019. – Т. 23, № 3. – С. 298–313. doi:10.15826/analitika.2019.23.3.011
19. Grebenschikova V.I., Kuzmin M.I., Suslova M.Yu., Shtykova Yu.R., Doroshkov A. A. Chemical composition and water quality of the Baikal ecosystem in 2018 // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* – 2019. – Vol. 320: 012030. doi:10.1088/1755-1315/320/1/012030
20. Кузьмин М.И., Рукавишников В.С., Сысоева Н.М., Гребенщикова В.И., Кузнецова А.Н. Россия на пути к «зеленому» недропользованию // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2019. – № 5. – С. 536–545. DOI: 10.15372/KhUR2019171

21. Grebenshchikova V. I., Kuzmin M.I., Doroshkov A.A., Proydakova O.A., Tsydyypova S.B. The cyclicity in the changes in the chemical composition of the water source of the Angara River (Baikal Stock) in 2017–2018 in comparison with the last 20 years of data // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2019. – Vol. 191: 728. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7888-z>
22. Shabanova E.V., Byambasuren Ts., Ochirbat G., Vasil'eva I.E., Khuukhenkhuu B., Korolkov A.T. Relationship between major and trace elements in Ulaanbaatar soils: a study based on multivariate statistical analysis // *Geography, Environment, Sustainability*. – 2019. – Vol. 12, No 3. – P. 199–212. doi:10.24057/2071-9388-2019-18
23. Kholodova M.S., Poletaeva V.I., Pastukhov M.V. Features of the microelement composition of the liquid phase in snow cover from the towns of Usolye-Sibirskoe and Svirsk // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2019. – Vol. 381: 012041. doi:10.1088/1755-1315/381/1/012041
24. Belogolova G.A., Baenguev B.A., Gordeeva O.N., Sokolova M.G., Pastukhov M.V., Poletaeva V.I., Vaishlya O.B. Rhizobacteria effect on bioaccumulation and biotransformation of arsenic and heavy metal compounds in the technogenous soils // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2019. – Vol. 381: 012007. doi:10.1088/1755-1315/381/1/012007
25. Sizykh A., Voronin V., Moritz R., Pastukhov M., Poletaeva V. Characteristics of the structure of actual state of forests and forecast of its probable development on the territory of gold mining (represented by gold exploration area in Irkutsk region) // *International Journal of Ecosystems and Ecology Science*. – 2020. – Vol. 10 (1). – P. 35–42. <https://doi.org/10.31407/ijees10.1>
26. Belogolova G., Gordeeva O., Sokolova M., Pastukhov M., Vaishlya O., Poletaeva V., Belozeroва O. Transformation of lead compounds in the soil-plant system under the influence of *Bacillus* and *Azotobacter* rhizobacteria // *Chemistry and Ecology*. – 2020. – Vol. 36, No. 3. – P. 220–235. <https://doi.org/10.1080/02757540.2020.1723557>
27. Klimenkov I.V., Sudakov N.P., Pastukhov M.V., Kositsyn N.S. The Phenomenon of Compensatory Cell Proliferation in Olfactory Epithelium in Fish Caused by Prolonged Exposure to Natural Odorants // *Scientific Reports*, 2020. – V. 10: 8908 <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65854-9>
28. Гребенщикова В.И., Кузьмин М.И., Ключевский А.В., Демьянович В.М., Ключевская А.А. Повышенные содержания ртути в воде истока реки Ангара: отклики на геодинамические воздействия и сильные землетрясения // *ДАН*. – 2020. – Т. 491, № 2. – С. 77–81. DOI: 10.31857/S2686739720040076

29. Гребенщикова В.И., Грицко П.П. Источники урана, тория и серы в снеговой воде Иркутско-Ангарской промышленной зоны (Прибайкалье) // Геосферные исследования. – 2020. – №. 4. – С. 58–67. DOI: 10.17223/25421379/17/5

30. Полетаева В.И., Пастухов М.В., Тирских Э.Н. Особенности формирования химического состава поровых вод донных отложений верхнего участка Братского водохранилища // География и природные ресурсы. – 2020. – № 2. – С. 119–126. DOI: 10.21782/GIPR0206-1619-2020-2(119-126)

31. Suslova M.Yu., Grebenshchikova V.I. Water quality monitoring of the Angara River source // Limnology and Freshwater Biology. 2020 (4): Pp.1040–1041. DOI:10.31951/2658-3518-2020-A-4-1040

32. Grebenshchikova V.I., Kuzmin M.I. Comparative Analysis of Chemical Composition of Snow Melt Water and River Water from Areas with Aluminum Production (Russia, Baikal region) // Environmental Science: Research and Reviews. 2020. Volume 01 (01): 1–15.

33. Gritsko P.P., Grebenshchikova V.I. Distribution of radionuclides in urbanozems and virgin soils of Irkutsk and its suburbs // Science. Education. Practice: proceedings of the International University Science Forum (Canada, Toronto), July 8, 2020. Part 2. P. 176–166. – Infinity Publishing. DOI: 10.34660/INF.2020.38.26.001

#### Монографии:

1. Коллективная монография 30 лет программе «Байкал-бурение» / Отв. ред.: М.И. Кузьмин, Е.В. Безрукова – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2020. – 371 с. – ISBN 978-5-6043022-3-1 (в пер.) DOI: 10.21782/B978-5-6043022-3-1

Инновационные продукты, включённые в сферу обязательного государственного регулирования:

1. СТП ИГХ-020-2019. Методика измерений массовой доли элементов в порошках органоминеральных проб методом атомно-эмиссионной спектроскопии с непрерывным введением вещества в плазму дугового разряда и интегральной регистрацией спектров фотодиодными линейками /Отв. исп. Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева. – ИГХ СО РАН, 2019. – 42 с. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт). Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 253.0234/RA.RU.311866/2019 от 15.11.2019.

<https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/972015> (25.12.2020).

#### Патенты:

1. Гребенщикова В.И., Михалев А.О., Паршин А.В. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2018620248 Геоинформационная система «Геохимия окружающей среды Прибайкалья». Дата регистрации в Реестре баз данных 12.02.2018.