

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

« 15 » сентября 2020 г.

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

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

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 М.В. Пастухов

Иркутск, 2020

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

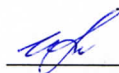
Руководитель НИР, ст. науч. сотр.,  
канд.биол. наук

  
10.01.2020  
подпись, дата

М.В. Пастухов  
(введение, раздел 4,  
заключение)


Исполнители:

Гл. науч. сотр., д-р. техн. наук

  
10.01.2020  
подпись, дата


И.Е. Васильева  
(раздел 2, заключение)

Вед. науч. сотр., д-р. геол.-мин. наук

  
10.01.2020  
подпись, дата


В.И. Гребенщикова  
(раздел 1, заключение)

Ст. науч. сотр., канд. геол.-мин. наук

  
10.01.2020  
подпись, дата

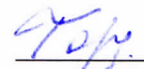
Г.А.Белоголова  
(раздел 3.1, заключение)

Науч. сотр., канд. геол.-мин. наук

  
10.01.2020  
подпись, дата


В.И. Полетаева  
(раздел 4, заключение)

Мл. науч. сотр., канд. геол.-мин. наук

  
10.01.2020  
подпись, дата


О.Н. Гордеева  
(раздел 3.2, заключение)

Мл. научн. сотр.

  
10.01.2020  
подпись, дата


Н.А. Загорулько  
(раздел 4)

Мл. научн. сотр.

  
10.01.2020  
подпись, дата

М.С. Холодова  
(раздел 1)

Нормоконтроль, канд. физ.-мат. наук

  
10.01.2020  
подпись, дата

Т.Ю. Сизова

## РЕФЕРАТ

Отчет 68 с., 19 рис., 14 табл., 99 источн., 1 прил.

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

Объектом 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 геохимические объекты (стандартные образцы) для изучения и оценки состояния окружающей среды. Изучить процессы мобилизации-иммобилизации химических элементов в почвах и их влияние на биодоступность для растений, провести биогеохимические исследования преобразований в системе «почва-растение» под воздействием ризобактерий.

В ходе выполнения НИР получены следующие основные результаты:

1. Дана эколого-геохимическая оценка загрязнения токсичными микроэлементами снегового и почвенного покровов, поверхностных и подземных вод в районах действующих и строящихся алюминиевых заводов.
2. Разработана и аттестована методика атомно-эмиссионного определения 22 элементов в горных породах, почвах, рыхлых и донных отложениях, золе углей. Повышена точность результатов дугового атомно-эмиссионного анализа растений без озоления и кислотного разложения. Обоснован список 33 элементов, рекомендуемых для аттестации в материале разрабатываемых стандартных образцов почв.
3. Показано, что процессы трансформации соединений золота в техногенных почвах, содержащих золотосульфидные образования, под воздействием ризобактерий приводят к его закреплению в органических фракциях и хелатных соединениях, иммобилизации и концентрированию в ризосферной части почвы.
4. Установлено, что в почвах, прилегающих к ртутьсодержащему объекту, ртуть преимущественно находится в органических и прочносвязанных формах, но под влиянием сложных биогеохимических процессов может становиться более мобильной и доступной для растений.
5. Изучена межгодовая динамика ртутного загрязнения донных отложений Братского водохранилища в период снижения техногенной эмиссии, установлены основные факторы, влияющие на накопление и миграцию ртути.

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ.....	2
РЕФЕРАТ.....	3
СОДЕРЖАНИЕ.....	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 Эколого-геохимическая оценка загрязнения сопряженных компонентов окружающей среды в районах действующих и строящихся алюминиевых заводов.....	9
1.1 Постановка проблемы.....	9
1.2 Материалы и методы.....	9
1.3 Результаты и обсуждение.....	11
1.3.1 Воздействие алюминиевого производства на компоненты окружающей среды в г. Шелехов и прилегающих к нему территориях.....	11
1.3.1.1. Снеговой покров.....	11
1.3.1.2 Поверхностная и подземная вода.....	14
1.3.1.3 Почвенный покров.....	16
1.3.2 Воздействие алюминиевого производства на компоненты окружающей среды в г. Тайшет и прилегающих к нему территориях.....	18
1.3.2.1 Снеговой покров.....	18
1.3.2.2. Поверхностная вода.....	19
2 Совершенствование аналитических методик для изучения и оценки состояния окружающей среды.....	22
2.1 Постановка проблемы.....	22
2.2. Методы анализа.....	22
2.3. Результаты и обсуждение.....	23
2.3.1. Методика атомно-эмиссионного определения 22 элементов в порошковых геологических пробах.....	23
2.3.2. Методика одновременного определения щелочных металлов в геологических образцах методом ПАЭС.....	23
2.3.3. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в растениях .....	24
2.3.4. Изучение стабильности вещества стандартных образцов ЗУК- 2, КМЦ-1, КМЦ-2 и КММ-1.....	25
2.3.5. Оценка точности результатов анализа твердого остатка снега методом дуговой АЭС.....	26

2.3.6. Разработка и апробация способа составления рациональных схем для обеспечения геоэкологического мониторинга необходимым объемом аналитических данных. Обоснование списка элементов, рекомендуемых для аттестации в разрабатываемых СО почв.....	28
3 Влияние различных факторов на трансформацию биогеохимических процессов в системе «почва-растение» при техногенном воздействии.....	32
3.1 Изучение механизмов взаимодействия ризосферных бактерий с почвами, содержащими золото - сульфидные образования.....	31
3.1.1 Постановка проблемы.....	31
3.1.2 Объекты и методы исследования.....	32
3.1.3 Результаты и обсуждение.....	33
3.2 Исследование форм нахождения ртути в почвах и накопление ее растениями в зоне влияния ртутьсодержащего шламохранилища.....	37
3.2.1 Постановка проблемы.....	37
3.2.2 Материалы и методы.....	39
3.2.3 Результаты и обсуждение.....	40
3.2.3.1 Ртуть в почвах.....	40
3.2.3.2 Формы нахождения Hg в почвах.....	42
3.2.3.3 Ртуть в растениях.....	44
4 Многолетняя динамика ртутного загрязнения донных осадков Братского водохранилища в период снижения техногенной эмиссии. Факторы, влияющие на накопление и миграцию ртути.....	48
4.1 Постановка проблемы.....	48
4.2 Материалы и методы.....	48
4.3 Результаты и обсуждение.....	50
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	55
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	58
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Список основных публикаций по теме проекта.....	67

## 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. Седиментация может протекать в водной и воздушной средах

В настоящем отчете применены следующие обозначения и сокращения:

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

АМЗ – Ангарский мышьяковый завод

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия

АЭС-ДР – атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом

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

БВ – Братское водохранилище

ГСО – государственный стандартный образец

ИПП АРДЭС – интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров»

ЗУК-2 – стандартный образец состава золы уноса угля КАТЭКа

ИркАЗ – Иркутский алюминиевый завод  
КАТЭК – Канско-Ачинский топливно-энергетический комплекс  
K<sub>6</sub> – коэффициент биологического накопления  
КММ-1 – стандартный образец состава магнитных микросфер  
КМЦ-1, -2 – стандартные образцы состава магнитных ценосфер  
ЛБ-1 – стандартный образец 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  
РФА – рентгено-флуоресцентный анализ  
РФС – рентгенофлуоресцентная спектрометрия  
СО – стандартный образец  
Сорг – органический углерод  
СТП – стандарт предприятия  
ТОС – твердый остаток снега  
ТЭС – теплоэлектростанция  
ТР-1 – стандартный образец состава травосмеси луговой  
УХП – химическое предприятие «Усольехимпром»  
ЦКП – центр коллективного пользования  
ШХ – шламохранилище  
ЭК-1 – стандартный образец состава элодеи канадской

## ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях изменяющегося климата, ландшафтов и антропогенной нагрузки неизбежно 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 природно-техногенных экосистемах являются продуктивным подходом к решению фундаментальных проблем антропогенного изменения биосферы. Особое значение они приобретают и для поиска путей минимизации негативного воздействия на окружающую среду. В связи с этим была поставлена цель исследований по проекту: на основе эколого-геохимических исследований выявить особенности распределения химических элементов в водных и наземных экосистемах Восточной Сибири и определить главные факторы, определяющие поведение макро- и микрокомпонентов в абиотических и биотических компонентах окружающей среды. Создание эталонных геохимических объектов (стандартных образцов) и совершенствование аналитических методик для изучения и оценки состояния окружающей среды. Изучить влияние процессов мобилизации-иммобилизации химических элементов в почвах на их биодоступность для растений, провести биогеохимические исследования преобразований в системе «почва-растение» под воздействием различных штаммов ризосферных бактерий в зонах техногенного воздействия. Для реализации поставленной цели на 3 этапе исследования в 2019 г. были решены следующие задачи: 1. Проведен анализ химического состава снегового и почвенного покровов, поверхностной и подземной воды в районах алюминиевых заводов Байкальского региона; 2. Обобщены исследования по применению методов многомерного статистического анализа (МСА) для характеристики почв и выявления источников антропогенного загрязнения. Изучение и обоснование приемов геохимического картирования урбанизированных почв с учетом достоверности аналитических данных. 3. Изучены механизмы взаимодействия ризосферных бактерий с почвами, содержащими золото - сульфидные образования; 4. Изучены формы нахождения ртути в почвах и накопление ее разными видами растений на сильно загрязненной территории шламохранилища «Усольехимпрома» и на удалении от него. 5. Изучены межгодовая динамика и факторы, влияющие на аккумуляцию и миграцию ртути в донных отложениях Братского водохранилища.



# **1 Эколого-геохимическая оценка загрязнения сопряженных компонентов окружающей среды в районах действующих и строящихся алюминиевых заводов**

## **1.1 Постановка проблемы**

Одним из регионов Российской Федерации, в которых сосредоточены разнообразные промышленные производства, является Прибайкалье. Существенное воздействие на окружающую среду здесь происходит за счет выбросов различных токсичных веществ данными предприятиями в атмосферу (снеговая вода, твердый осадок снега, дождь), их дальнейшей миграции и выпадения на подстилающую поверхность – почвы, поверхностные воды, растительный покров. Поэтому данные компоненты окружающей природной среды являются важными объектами геохимического изучения и мониторинга с целью оценки риска здоровью населения.

В Прибайкалье снеговой покров накапливается в течение 5 месяцев. Анализ снеговой воды и твердого осадка снега является информативным ежегодным показателем загрязнения или наоборот улучшения экологической обстановки на территории городов и их ближайших окрестностей. Многолетние исследования снегового покрова, почв и других компонентов в мониторинговом режиме позволяют проследить динамику состояния окружающей среды во времени и в пространстве.

Целью работ являлись специализированные эколого-геохимические исследования состава снегового и почвенного покровов, поверхностной и подземной воды на содержание Al, Be, F, Li и других элементов, специфичных при производстве алюминия.

## **1.2 Материалы и методы**

Объектами исследований являлись компоненты окружающей среды (снеговой и почвенный покров, поверхностная и подземная вода) отобранные в городах Прибайкалья – Шелехов и Тайшет и на прилегающей к ним территории. В г. Шелехов длительное время существует крупный алюминиевый завод, в г. Тайшет только создается новый алюминиевый завод, производство в экспериментальном цехе уже запущено.

Пробы снега (10-15 кг) отбирались на выбранных открытых площадках. Площадь каждой точки опробования составляла от 30х30 см до 70х70 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. Поэтому в ряде случаев,

нижний слой не отбирали. Доставленные 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 «голубая лента», диаметр пор 1-2,5 микрон) и отделяли твердый осадок от снеговой водной фазы, чтобы свести к минимуму процесс растворения техногенной пыли. В Шелеховском районе выполнен анализ 25 проб снега, в Тайшетском районе – 29 проб. Опробование почвенного покрова городов проводилось по сети ~ 1:100 000 (1×1 км) со сгущением (500×500 м) при необходимости на наиболее интересных или проблемных участках. Пробы почв отбирались методом конверта из поверхностного гумусово-аккумулятивного слоя (2-10 см). В Шелеховском районе выполнен анализ 30 проб почв, в Тайшетском район – 38 проб. Опробование поверхностной воды проводилось на расстоянии 1,5–2 м от берега в полиэтиленовые бутылки емкостью 1 л. Опробование глубинной воды проводилось из имеющихся на исследуемых территориях скважин. Выполнен анализ 15 поверхностных и 3 глубинных проб воды.

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 [1]. 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 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 [2]. 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 [3]. Предельно допустимые концентрации (ПДК) различных элементов, в том числе и рассматриваемых в данном случае – Al, Be, Li, F и других для снеговой воды и твердого осадка снега в литературе не существуют. Норматив содержания алюминия в воде

хозяйственно-питьевого водопользования составляет 500 мкг/дм<sup>3</sup>, бериллия – 1 мкг/дм<sup>3</sup>, Li – 30 мкг/дм<sup>3</sup>, F – 1,5 мг/дм<sup>3</sup> [4, 5]. В наиболее чистом районе Прибайкалья (фоновый район), где отсутствуют промышленные предприятия и население постоянно не проживает [6] содержания элементов в снеговой воде следующие: Al – 28 мкг/дм<sup>3</sup>, Be – 0,01 мкг/дм<sup>3</sup>, Li – 0,57 мкг/дм<sup>3</sup>.

### **1.3 Результаты и обсуждение**

#### **1.3.1 Воздействие алюминиевого производства на компоненты окружающей среды в г. Шелехов и прилегающих к нему территориях**

##### **1.3.1.1 Снеговой покров**

В снеговой воде на территории города и его пригорода более чем в 100 раз, по сравнению с фоновым районом, стабильно повышены концентрации F, Al; более чем в 10 раз других элементов – Be, Li, B, Ni (таблица 1.1). Фтор – токсичный элемент и может поступать в окружающую среду в зонах алюминиевого производства в различных состояниях – в виде иона F, перфторуглеродов, в соединениях с серой, в минеральном состоянии (флюорит, фторапатит и др.).

Концентрации остальных токсичных элементов (Co, Cd, Mo, As, Sb, V, Cu, Zn, Pb, Cr и S) изменялись от 2 до 10 принятых фоновых значений. Межгодовые изменения максимальных концентраций различных элементов значительны. Можно констатировать, что в последние годы техногенная нагрузка на снеговой покров уменьшилась по большинству токсикантов, что связано с усовершенствованием технологии очистки выбросов алюминиевого завода.

Содержания Be в снеговой воде в отдельные годы достигает 3,73 мкг/дм<sup>3</sup>, при фоновой концентрации – 0,01 мкг/дм<sup>3</sup> (таблица 1.1). Максимальные значения Al достигают 7730 мкг/дм<sup>3</sup>, при фоновом – 28 мкг/дм<sup>3</sup>. Ореол повышенных концентраций Al в снеговой воде занимает значительную часть г. Шелехов (рисунок 1.1А). Повышены содержания Li – до 60,1 мкг/дм<sup>3</sup>, B – до 51 мкг/дм<sup>3</sup> и других элементов – Zn, Ni, As, S. Последние, связаны с выбросами кабельного завода и ТЭЦ. Повышенные концентрации этих же элементов отмечались в почвенном покрове вблизи заводов города.

Масса твердого осадка в пробах снегового покрова на территории города Шелехов и его пригорода в разные годы изменялся от 0,2 до 11 г. В фоновом районе на западном берегу Байкала он значительно ниже – < 0,1 г. Уровень пылевой нагрузки меняется от 13 (мг/м<sup>2</sup>)/сутки на удалении от завода на 15 км до 358 (мг/м<sup>2</sup>)/сутки вблизи алюминиевого завода [7]. Учитывая, что население проживает на расстоянии 500–1000 м от завода, то эту территорию следует оценивать как высоко загрязненную. Минеральный состав твердого

осадка довольно разнообразный и содержит минералы природного и техногенного происхождения: кварц, альбит, муллит, флюорит и другие. Присутствуют продукты сжигания угля на ТЭЦ и котельных.

Таблица 1.1 – Концентрации микроэлементов в снеговой воде городов

Элемент	г. Шелехов	г. Тайшет	г. Бирюсинск	Район строящихся заводов, Тайшет	Природный фон (оз. Байкал)
Be, мкг/дм <sup>3</sup>	<u>0,02-1,12</u> 0,37	<u>0,003-0,014</u> 0,01	<u>0,0029-0,0033</u> 0,003	<u>0,002-0,01</u> 0,005	0,01
Al - //-	<u>63-7730</u> 2020	<u>10,8-343</u> 72	<u>13,1-354</u> 145	<u>5,5-170</u> 38	28
B - //-	<u>2,5-25,6</u> 8,2	<u>0,53-8,0</u> 3,0	<u>1,2-9,4</u> 4,6	<u>0,3-1,9</u> 0,8	0,71
Li - //-	<u>0,52-13,0</u> 3,86	<u>0,04-0,29</u> 0,12	<u>0,15-0,20</u> 0,18	<u>0,02-0,18</u> 0,06	0,57
As - //-	<u>0,03-0,59</u> 0,24	<u>0,06-0,30</u> 0,16	<u>0,06-0,14</u> 0,09	<u>0,04-0,18</u> 0,09	0,24
Cd - //-	<u>0,01-0,20</u> 0,09	<u>0,006-0,033</u> 0,01	<u>0,005-0,02</u> 0,01	<u>0,005-0,03</u> 0,01	0,04
Ni - //-	<u>0,90-12,9</u> 5,03	<u>0,12-0,58</u> 0,24	<u>0,15-0,36</u> 0,22	<u>0,07-0,36</u> 0,17	0,4
Pb - //-	<u>0,019-0,35</u> 0,16	<u>0,16-0,51</u> 0,32	<u>0,27-0,39</u> 0,33	<u>0,08-0,56</u> 0,29	0,3
Sb - //-	<u>0,10-0,35</u> 0,15	<u>0,14-0,34</u> 0,19	<u>0,03-0,05</u> 0,04	<u>0,09-0,16</u> 0,13	0,06
Zn - //-	<u>10,3-35</u> 20	<u>5,67-17,9</u> 10,6	<u>6,24-26,9</u> 12,4	<u>4,5-11,1</u> 7,3	15
Co - //-	<u>0,12-0,93</u> 0,34	<u>0,04-0,18</u> 0,08	<u>0,03-0,08</u> 0,05	<u>0,02-0,11</u> 0,05	0,12
Cu - //-	<u>0,20-5,62</u> 1,07	<u>0,27-1,04</u> 0,51	<u>0,28-0,57</u> 0,42	<u>0,12-0,58</u> 0,27	1,0
V - //-	<u>0,06-1,18</u> 0,63	<u>0,05-0,92</u> 0,41	<u>0,09-0,95</u> 0,39	<u>0,05-0,62</u> 0,15	0,30
Cr - //-	<u>0,04-0,58</u> 0,16	<u>0,05-0,67</u> 0,20	<u>0,09-0,23</u> 0,14	<u>0,04-0,41</u> 0,14	0,1
Mo - //-	<u>0,034-0,82</u> 0,19	<u>0,03-0,12</u> 0,06	<u>0,04-0,11</u> 0,08	<u>0,02-0,06</u> 0,03	0,09
S - //-	<u>311-2960</u> 1236	<u>84-688</u> 349	<u>233-648</u> 493	<u>64-336</u> 192	939
Hg - //-	<u>0,0005-0,0053</u> 0,001	<u>0,0005-0,0017</u> 0,001	<u>0,0005-0,0018</u> 0,002	<u>0,0005-0,001</u> 0,001	0,001
F, мг/дм <sup>3</sup>	<u>0,3-10,8</u> 3,6	<u>0,0005-0,03</u> 0,02	<u>0,003-0,05</u> 0,02	<u>0,01-0,03</u> 0,02	–
Кол-во проб	25	11	4	14	4

Примечание – в числителе – минимум-максимум; в знаменателе – среднее

Таким образом, в твердом осадке снега и снеговой воде на территории города, отмечены высокие концентрации токсикантов, типичных для алюминиевого производства – Al, Be, B, Li (рисунок 1.1), кабельного завода – Cr, V, Ni, Pb, Zn и Cu и теплоэнергетики.

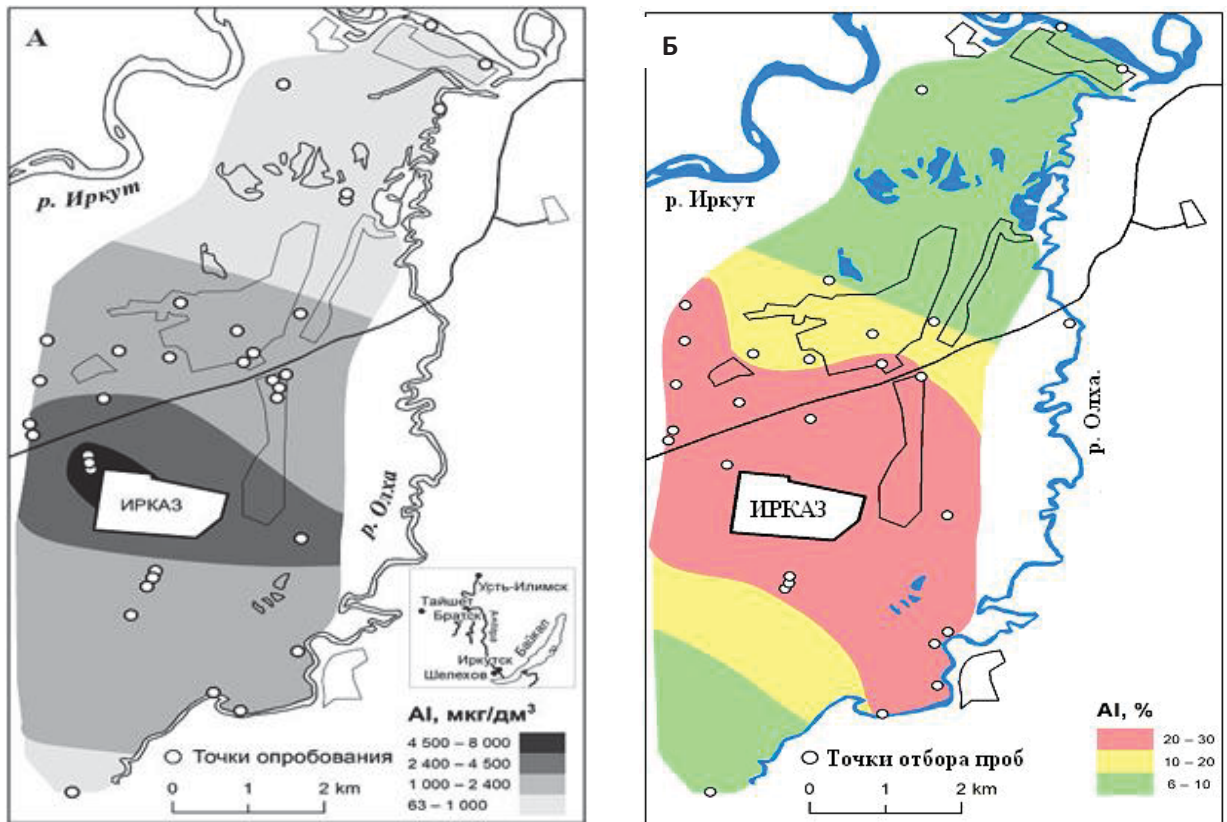


Рисунок 1.1 – Карта-схема распределения концентраций алюминия в снеговой воде (А) и в твердом осадке снега (Б) в г. Шелехов и его пригороде (Прибайкалье)

В пределах города (3-5 км) существует надежная корреляция составов снеговой воды и твердого осадка снега, когда отмечается когерентное увеличение или уменьшение концентраций элемента в снеговой воде и твердом осадке снега. В частности, такая корреляция отчетливо прослеживается для Al (рисунок 1.2).

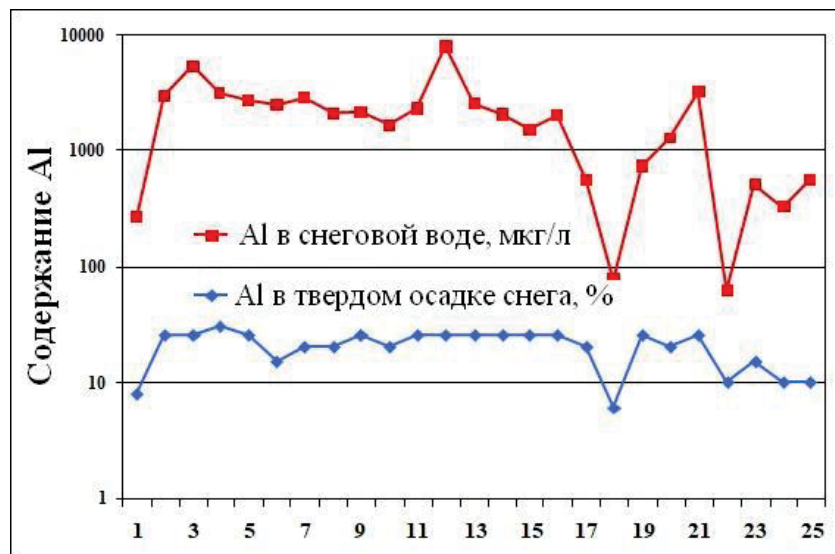


Рисунок 1.2 – Распределение содержаний Al в снеговой воде и твердом остатке снега на разных точках отбора проб территории г. Шелехов и его окраин

Исходя из полученных данных видно, что вследствие близкого расположения основных градообразующих предприятий к городу, жилые массивы подвержены сильному техногенному загрязнению.

### 1.3.1.2 Поверхностная и подземная вода

Известно, что химический состав речной воды не постоянен и быстро меняется, что зависит от многих факторов: геологическое строение территорий, гидрологический режим, климат, время года, скорость течения, антропогенная нагрузка и др.

Опробование речной воды в районе Шелеховского и Тайшетского заводов проводилось в разное время года. Обычно пробы воды отбирались вверх по течению до алюминиевого предприятия, напротив него и на удалении вниз по течению.

Алюминиевый завод в г. Шелехов расположен на значительном удалении от р. Иркут (около 15–20 км), но вблизи р. Олхи (500–700 м). Непосредственных сбросов в реку Олху с завода не производится, но в период снеготаяния талые воды могут поступать с территории завода в подземные воды и непосредственно в реку Олху в связи с ее близостью к заводу и ТЭЦ и более низким положением в рельефе [8, 9].

Воды рек Иркут и Олха имеют близкий химический состав и относятся к гидрокарбонатным кальциевым. Величина рН в Иркуте изменяется в пределах 6,1–7,7, в Олхе – 6,4–8,4 в зависимости от времени года. Общая минерализация вод рек также изменяется и составляет: в Иркуте – 169–186, в Олхе – 187–213 [10], по другим данным – 43,0–156,1 [9]. Содержание элементов в реке Олха специфичных для алюминиевого производства варьирует в интервале: Al – 12,1–37,3 мкг/дм<sup>3</sup>, Be – 0,0011–0,016 мкг/дм<sup>3</sup>, Li – 2,3–60 мкг/дм<sup>3</sup>, F – 0,22–0,73 мг/дм<sup>3</sup> (таблица 1.2).

Повышенные концентрации этих элементов, фиксируются в водах Олхи отобранных вблизи алюминиевого завода: F – 0,73 мг/дм<sup>3</sup>, Al (мкг/дм<sup>3</sup>) – 37,3, Li – 2,3, Be – 0,01. Содержание F и Be находятся на уровне или выше ПДК водных объектов, используемых в рыбохозяйственных целях.

В 6-7 км выше завода, в поселке Олха на берегу реки находится минеральный источник (2 скважины глубиной более 300 м), вода которого используется жителями Иркутской области. Эта вода относится к хлоридно-сульфатному магниевом-кальциево-натриевому составу с минерализацией 1000-5000 мг/дм<sup>3</sup>[10]. В минеральной воде отмечены следующие концентрации элементов (мкг/дм<sup>3</sup>): Be (~ 0,018), Li (~ 180), B (~ 214), Rb (~ 11), Sr (~ 5000), Cs (~ 0,036), Ag (~ 0,0014) и F (мг/дм<sup>3</sup>) ~ 1,18–1,95. При этом концентрации Al ниже, чем в реке Олха выше по течению и находятся на уровне ~ 2,4–2,6

мкг/дм<sup>3</sup>, также низкие концентрации отмечаются для Co, Ni, Cu, Zn и некоторых других элементов.

Таблица 1.2 – Концентрации элементов в поверхностной и подземной воде Шелеховского и Тайшетского районов Прибайкалья

Место и время отбора проб воды	Al, мкг/дм <sup>3</sup>	Li, мкг/дм <sup>3</sup>	Be, мкг/дм <sup>3</sup>	F, мг/дм <sup>3</sup>
<b>Исток Ангары</b> (сток Байкала 1997-2017 гг.)	1,16-3,54	2,0-2,41	0,0004-0,0017	0,11-0,30
<b>Шелеховский район</b>				
<b>река Иркут</b> , 1 км перед ИркаЗ	1,95	3,8	0,0002	0,13
// 1 км вниз по течению	9,9	4,6	0,0005	0,22
// 1 км вниз по течению	35,6	3,6	0,016	0,15
// 1 км вниз по течению	44,0	2,3	0,0051	0,13
<b>река Олха</b> , напротив ИркаЗ	37,3	60	0,0011	0,30
// 1 км перед ИркаЗ	21,0	2,25	0,01	0,22
// 1 км вниз по течению	12,1	28,6	0,016	0,73
// напротив ИркаЗ	22,3	2,33	0,0045	–
Скважина, берег Олхи до ИркаЗ	1,18	4,0	0,0008	0,40
Скважина, минеральная вода «Иркутская», берег Олхи до ИркаЗ	2,40	92	0,0095	1,18
Скважина в р. Олха	2,63	180,0	0,018	1,95
<b>Тайшетский район</b>				
<b>река Бирюса</b> .	31,6	1,06	0,0078	0,15
//	32,7	1,07	0,0066	0,13
<b>река Акульшетка</b> , 1 км, выше завода	3,2	3,69	0,0021	0,29
// 1 км ниже завода	5,2	10,75	0,0015	0,32
<b>река Байроновка</b> , 1 км выше завода	164,9	3,21	0,0158	0,19
// 1 км ниже завода	153,1	3,74	0,0121	0,20

Анализ воды из приповерхностной скважины (глубиной 9 м), пробуренной в поселке Олха на частном подворье, показал следующие характеристики воды: Al – 1,18 мкг/дм<sup>3</sup>, Li – 4,0 мкг/дм<sup>3</sup>, Be – 0,0008 мкг/дм<sup>3</sup>, F – 0,4 мг/дм<sup>3</sup> и общей минерализацией 528 мг/дм<sup>3</sup> в основном за счет повышенных содержаний бикарбоната (таблица 1.2), что свидетельствует о ее чистоте в отношении элементов, специфичных для алюминиевого производства.

Концентрации элементов в реке Иркут в разных местах заметно ниже, чем в р. Олха и составляют (таблица 1.2): Al – 1,95–44,0 мкг/дм<sup>3</sup>, Be – 0,0002–0,016 мкг/дм<sup>3</sup>, Li – 2,3–4,6 мкг/дм<sup>3</sup>, F – 0,13–0,22 мг/дм<sup>3</sup>. Для сравнения можно отметить, что в истоке р. Ангары (сток Байкала), где нет промышленных предприятий, содержание рассматриваемых токсичных элементов, значительно меньше и составляют: Al – 1,16–3,54

мкг/дм<sup>3</sup>, Be – 0,0004–0,0017 мкг/дм<sup>3</sup>, Li – 2,0–2,41 мкг/дм<sup>3</sup>. Однако содержание F в редких случаях достигает 0,30 мг/дм<sup>3</sup>. Это свидетельствует о возможности ветрового переноса токсикантов с газопылевыми выбросами алюминиевого завода на расстояние около 60 км из г. Шелехова в сторону Байкала.

### 1.3.1.3 Почвенный покров

Ореолы повышенных концентраций элементов-токсикантов в почвах города перекрываются, отличаясь деталями их конфигурации (рисунок 1.3). Это объясняется разными миграционными способностями элементов. Поступление химических элементов в почвенный покров контролируется ветровым переносом, накоплением в снеговом покрове пылеаэрозолей, таянием снега, и поступлением поллютантов 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.). Ореолы загрязнения Al, Be, F в районе г. Шелехов имеет СЗ-ЮВ направление (река Олха - река Иркут). Ореол повышенных концентраций F в почве города в 15 раз превышает региональный фон почв (таблица 1.3), максимальные концентрации Na, Be и Al в 2-4 раза выше регионального фона почв и кларка городских почв (таблица 1.3) [11, 12]. Превышения содержаний Li незначительны, но отмечаются в почвах вблизи завода.

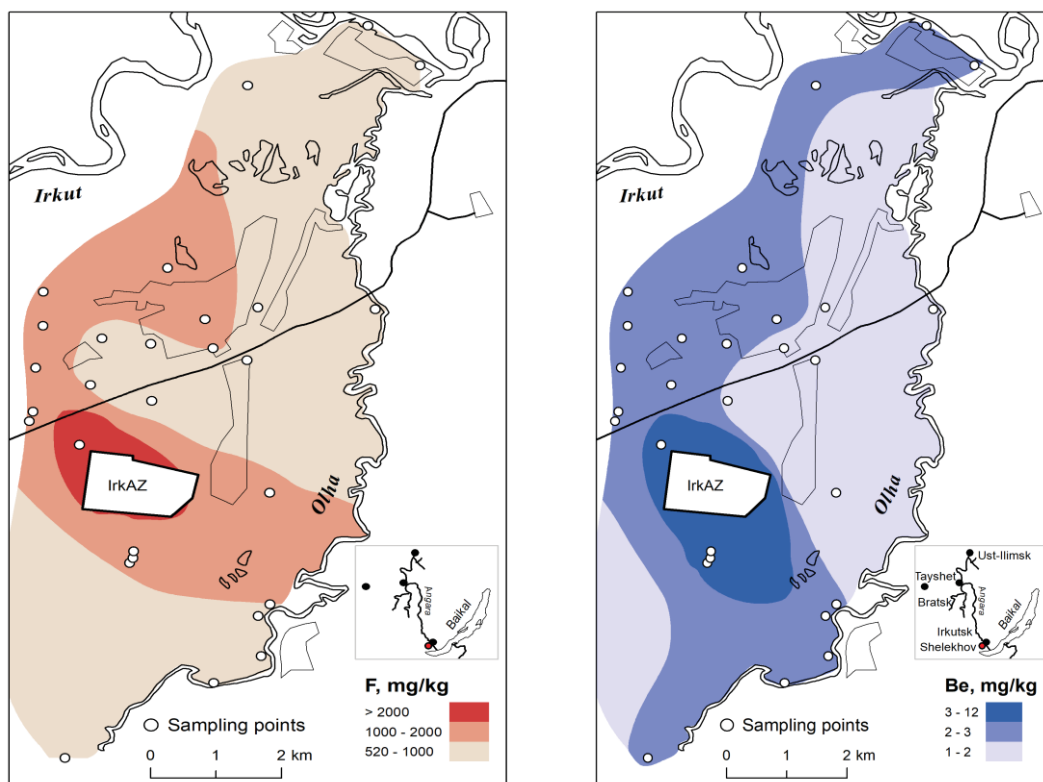


Рисунок 1.3 – Распределение элементов (F, Be, мг/кг) в почвенном покрове г. Шелехов и его окрестностях



Кроме перечисленных элементов для почв городской территории и пригорода Шелехов характерны повышенные концентрации многих других токсичных элементов – В, S, Cr, Ni, Co, Cu, Pb, Zn, а также U и Th которые можно объяснить влиянием выбросов ТЭЦ [13] и кабельного завода. Концентрации некоторых токсикантов превышают кларк городских территорий (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Концентрация элементов в почвенном покрове г. Шелехов и г. Тайшет

Элемент	Шелехов и его окружение	Тайшет и его окружение	Региональный природный фон [12]	Кларк городских территорий [11]
Al, %	<u>5.8-8.7</u> 7,2	<u>4,0-8,0</u> 6,6		3,82
K, -//-	<u>1,2-1,7</u> 1,6	<u>1,0-2,8</u> 1,9	1,7	1,34
Na, -//-	<u>1,0-1,9</u> 1,6	<u>0,8-1,9</u> 1,5		0,58
Fe, -//-	<u>4,2-6,7</u> 5,4	<u>1,4-4,4</u> 3,1		2,23
Mg, -//-	<u>1,3-1,9</u> 1,6	<u>0,5-1,2</u> 0,9	1,9	0,79
Ca, -//-	<u>1,5-5,4</u> 2,7	<u>1,4-4,6</u> 2,1	2,2	5,38
Li, мг/кг	<u>24-54</u> 32	<u>10-34</u> 22,5		49,5
Be, -//-	<u>1,5-12,0</u> 2,5	<u>0,9-2,1</u> 1,5	3	3,3
F, -//-	<u>520-2100</u> 860	<u>280-750</u> 450	140	–
Ni, -//-	<u>23-55</u> 40	<u>10-46</u> 30	44	33
Co, -//-	<u>6-19</u> 14	<u>6-22</u> 13	17	14,1
Cr, -//-	<u>42-160</u> 97	<u>46-110</u> 77	100	80
V, -//-	<u>41-130</u> 84	<u>58-130</u> 94	100	104,9
Mo, -//-	<u>0,6-1,4</u> 0,9	<u>0,7-1,6</u> 1,2		2,4
Cu, -//-	<u>14-71</u> 29	<u>6-74</u> 27	51	39
Zn, -//-	<u>47-120</u> 68	<u>23-180</u> 69	84	158
Pb, -//-	<u>17-110</u> 31	<u>10-36</u> 17	10	54,5
B, -//-	<u>5-130</u> 29	<u>13-110</u> 31		45
S, -//-	<u>100-1760</u> 400	<u>100-400</u> 150		1200
Кол-во проб	30	38	712	–

### 1.3.2 Воздействие алюминиевого производства на компоненты окружающей среды в г. Тайшет и прилегающих к нему территориях

#### 1.3.2.1 Снеговой покров

В г. Тайшет снеговая вода обогащена микрокомпонентами (Al, Li, В и др.), по сравнению с составом снеговой воды в фоновом районе. Ореол повышенных концентраций алюминия и других микроэлементов отмечается только на территории городов Тайшет и Бирюсинск (рисунок 1.4). В городах повышено содержание урана и ртути, что, возможно, объяснялось наличием котельных, работающих на углях Иркутского бассейна, в которых их содержания велики. Содержания остальных металлов-токсикантов в снеговой воде территорий городов Тайшета, Бирюсинска и их окружения низкие и часто находятся на уровне снеговой воды западного берега озера Байкал.

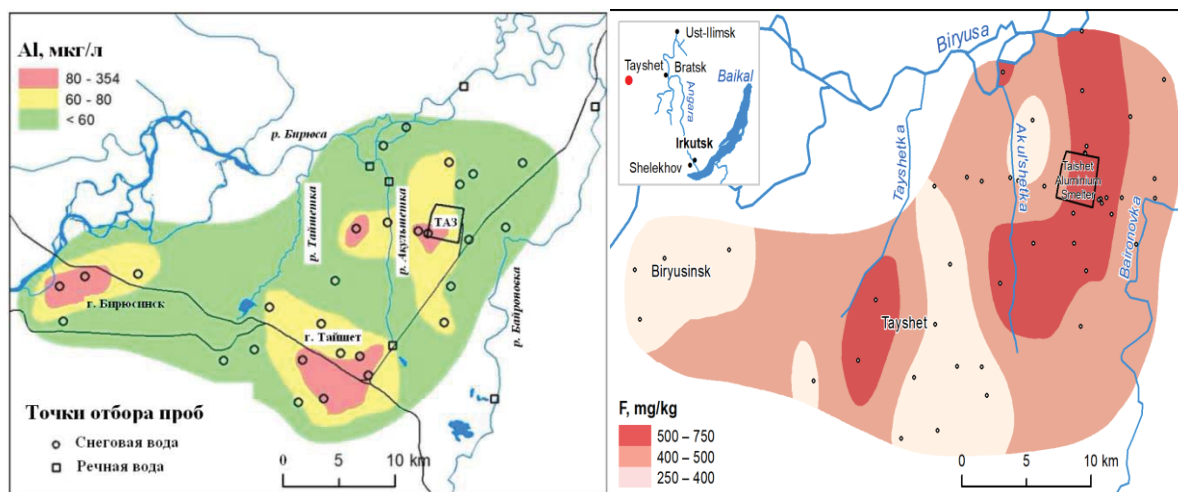


Рисунок 1.4 – Распределение содержаний Al и F в снеговой воде ( $\text{мкг/дм}^3$ ) и почвенном покрове ( $\text{мг/кг}$ ) в Тайшетском районе

Распределение концентраций Al, Be, Li, F – элементов, характерных для алюминиевого производства, в снеговой воде и твердом остатке снега вокруг строящихся заводов достаточно равномерное и находится на уровне фоновых значений (таблица 1). Исключение составляют две точки наблюдений, расположенных на расстоянии 300 м и 4 км от строящихся заводов, в которых обнаружены относительно высокие содержания Al в снеговой воде –  $163 \text{ мкг/дм}^3$  и  $170 \text{ мкг/дм}^3$ , при среднем содержании по всему тайшетскому району –  $16 \text{ мкг/дм}^3$ . В целом для Al, Be, Li отмечается одновременное увеличение или уменьшение концентраций (рисунок 1.5). Обогащение снеговой воды алюминием относительно регионального фона в городах Тайшете и Бирюсинск, (до  $354 \text{ мкг/дм}^3$ ), а также и Be (до  $0,014 \text{ мкг/дм}^3$ ), объясняются ветровым переносом с мест разгрузки и доставки сырья.

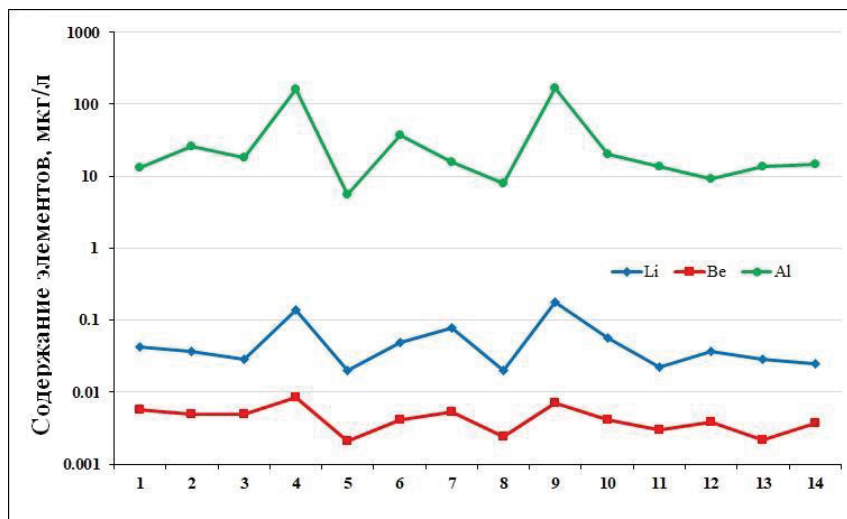


Рисунок 1.5 – Концентрации алюминия, лития и бериллия в снеговой воде (мкг/дм<sup>3</sup>) различных точек отбора проб в районе Тайшетского алюминиевого завода.

В Тайшетском районе вес твердого осадка в пробах снега составляет от 0,07-2,4 г). В твердом осадке снега содержание токсичных элементов низкое: Al изменяется в пределах 1-7,0 %, Be – 1,5-5,0 мг/кг, Li – 6,0-86 мг/кг, F – 150-11000 мг/кг. Корреляция концентраций элементов в снеговой воде и твердом осадке снега характерна для Al и Be ( $R=0,88$ ,  $p<0,05$ ), а для F и Al такая корреляция не отмечается. 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.

### 1.3.2.2 Поверхностная вода

Поверхностная вода в реках изученного района – Тайшетка, Акульшетка и Байроновка различается по химическому составу: в р. Акульшетке вода – хлоридно-гидрокарбонатная магниевое-кальциево-натриевая, при более низком, чем в р. Тайшетке содержании остальных ионов. В р. Тайшетке вода гидрокарбонатная магниевое-кальциевая. Содержания микроэлементов в воде изученных рек, как правило, на уровне или ниже кларка речных вод, кроме Al, а также Cr, Pb, концентрации растворенных форм которых заметно выше.

Опробование и анализ поверхностной воды рек, находящихся недалеко от строящихся заводов, проводилось когда работал экспериментальный цех по производству алюминия. Результаты анализов показали, что в р. Байроновке отмечаются довольно

высокие концентрации Al и Be (таблица 1.2) по сравнению с р. Акульшетка и р. Тайшетка и другими реками Байкальского региона [14]. С большой долей вероятности можно предположить, что повышенные концентрации Al и Be в воде р. Байроновки, как в верхней ее части, так и вблизи устья, связаны с разгрузкой в этой реке подземных минерализованных вод, более насыщенных этими элементами. В береговой зоне этой реки, также как и в других районах рассмотренной территории, известны самоизливающиеся скважины с минерализованной водой. Однако пригодность минерализованной воды как питьевой, лечебной или для наружного применения не проверялась.

В р. Акульшетка ниже завода в воде отмечается повышение концентраций Al, Li. В р. Бирюса содержание Al находится на уровне его концентраций в р. Олха напротив ИркАЗ. При этом расстояние от строящегося завода до мест отбора проб воды в реке Акульшетка более 10 км. Поэтому можно предположить, что повышение концентраций элементов-токсикантов, связанных с алюминиевым производством, обусловлено и влиянием воды рек Акульшетка и Байроновка, впадающих в р. Бирюсу.

Исследования речных вод России показало [15], что загрязнение рек приводит к нарушению потенциала самоочищения и возможности разбавления, а также к дальнейшему выносу и загрязнению их приустьевых экосистем, что отмечалось в данном случае на примере р. Олхи [16]. Однако чаще всего загрязнение происходит за счет разовых сбросов сточных вод или при таянии снегового покрова, поэтому повышенные концентрации элементов фиксируются в речной воде довольно редко. В большинстве случаев за счет быстрого разбавления концентрации токсикантов ниже ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, а также для питьевых вод. Таким образом, речные гидроэкосистемы могут длительно сохранять или быстро восстанавливать свою природную чистоту.

Почвенный покров вокруг строящегося Тайшетского алюминиевого завода имеет свою геохимическую специфику и уже испытывает влияние антропогенного воздействия (рисунок 1.5). Вокруг завода прослеживается ореол повышенных содержаний фтора согласно розе ветров в этом районе.

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 [17, 18]. При сравнении уровней экскреции фтора у детей г. Шелехов и г. Тайшет установлено, что в группах с

длительной экспозицией фторурия достоверно выше, чем у детей, проживающих на территории недавнего размещения источника выбросов. Выявленные неспецифические изменения в состоянии здоровья детей и данные биомониторинга определяют необходимость дальнейшего мониторинга ситуации по индивидуальным и популяционным (статистическим) данным. Для оптимизации профилактических мер целесообразно разработать прогноз изменений здоровья с учетом данных, накопленных в ходе многолетних наблюдений на территориях, где долгие годы действуют аналогичные промышленные предприятия.

## **2 Совершенствование аналитических методик для изучения и оценки состояния окружающей среды**

### **2.1 Постановка проблемы**

Почва является динамической экосистемой, способной накапливать и переносить макро- и микроэлементы. Антропогенные (промышленные и транспортные выбросы) и природные (почвообразующие процессы) источники оказывают влияние на состав почв и их способность к самовосстановлению [19]. Наиболее подвержены загрязнению городские почвы, которые имеют мелкоконтурность, широкое пространственное варьирование свойств и низкую буферную способность [20–22]. Основой экологического мониторинга урбанизированных территорий является получение аналитической информации об элементном составе больших выборок проб почв, неоднократный отбор которых проводится через определенные промежутки времени. Современная методология установления источников загрязнения окружающей среды, широко применяет методы многомерного статистического анализа (МСА) [23, 24] и геостатистического моделирования [22, 25–27]. Оценка состояния окружающей среды базируется на аналитических данных о содержаниях элементов в природных и измененных в процессе техногенеза почвах, а также в растениях. Для определения валовых содержаний элементов и их подвижных форм в почвах, подстилающих породах, донных отложениях, растениях и аэрозольных выбросах применяют современные методики химического анализа с хорошими пределами обнаружения [28, 30], а также стандартные образцы состава почв и растений для обеспечения достоверности результатов химического анализа [31].

Цель исследования – разработка и совершенствование аналитических методик и перееаттестация стандартных образцов для повышения надежности аналитических данных при использовании методов МСА и геостатистического моделирования.

### **2.2 Методы анализа**

В 2019-м году выполнены исследования по разработке, аттестации и совершенствованию методик атомно-эмиссионной спектрометрии (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 Методика атомно-эмиссионного определения 22 элементов в порошковых геологических пробах**

Завершена метрологическая аттестация методики измерений массовых долей 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 порошках органоминеральных проб (горные породы, рыхлые отложения, донные осадки, почвы, золы) методом атомно-эмиссионной спектроскопии по способу вдувания-просыпки вещества в плазму дугового разряда и регистрацией спектров фотодиодными линейками МАЭС [32]. Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии выдано Свидетельство об аттестации методики измерений № 253.0234/RA.RU.311866/2019 от 15.11.2019. Методика применима в сфере государственного регулирования в области обеспечения единства измерений в области охраны окружающей среды (мониторинг состояния и оценка загрязнения), а также вне этой сферы при поисковых и оценочных геолого-геохимических работах. Отличительной особенностью методики является применение компьютеризированных спектрометров с фотоэлектрическими детекторами и обработка спектральной информации в коммерческой программе АТОМ и/или авторской программе ИПП АРДЭС. Многомерное градуирование методики в ИПП АРДЭС обеспечивает расширение списка определяемых элементов за счет более полного учета матричных влияний и спектральных помех, улучшение пределов обнаружения элементов и повышение точности результатов прямого атомно-эмиссионного анализа до III-IV категории по Классификации методик лабораторного анализа по точности результатов МПРиЭ РФ [33].

### **2.3.2 Методика одновременного определения щелочных металлов в геологических образцах методом ПАЭС**

Рассчитаны характеристики точности результатов одновременного определения пяти щелочных элементов в геохимических образцах (горные породы, донные отложения, илы, почвы, зола углей) методом ПАЭС (таблица 2.1). Методика реализована на спектрометре Perkin-Elmer 303, модернизированном малогабаритным многоканальным спектрометром «Колибри-2» с МАЭС [34, 35].

Таблица 2.1 – Диапазоны содержаний определяемых элементов и точность результатов

Элемент	Диапазон определяемых содержаний, % мас.		Показатель точности определения при P=0,95 $\pm\Delta \times C$ , % мас.
	$C_{\min}$	$C_{\max}$	
Na	0,015	0,074	0,24
	0,074	0,15	0,16
	0,15	0,74	0,12
	0,74	3,7	0,08
	3,7	7,4	0,12
K	0,008	0,083	0,29
	0,083	1,7	0,13
	1,7	17	0,10
Li	0,00023	0,0023	0,27
	0,0023	0,023	0,20
	0,023	0,46	0,15
Rb	0,00045	0,0045	0,27
	0,0045	0,0091	0,16
	0,0091	0,091	0,10
	0,091	0,45	0,08
Cs	0,0002	0,0005	0,39
	0,0005	0,0009	0,37
	0,0009	0,0046	0,17
	0,0046	0,0093	0,13

### 2.3.3 Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в растениях

Для современного компьютеризированного спектрального оборудования разработана методика определения 23 элементов в порошках растительных материалов без озоления и кислотного разложения методом АЭС-ДР (рисунок 2.1) [36]. 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 состава 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, которые обеспечены прослеживаемостью к российским СО растений ЛБ-1, ТР-1 и ЭК-1 (ИГХ СО РАН, Россия) и международным СО состава растений GSV 1÷4 (Китай).



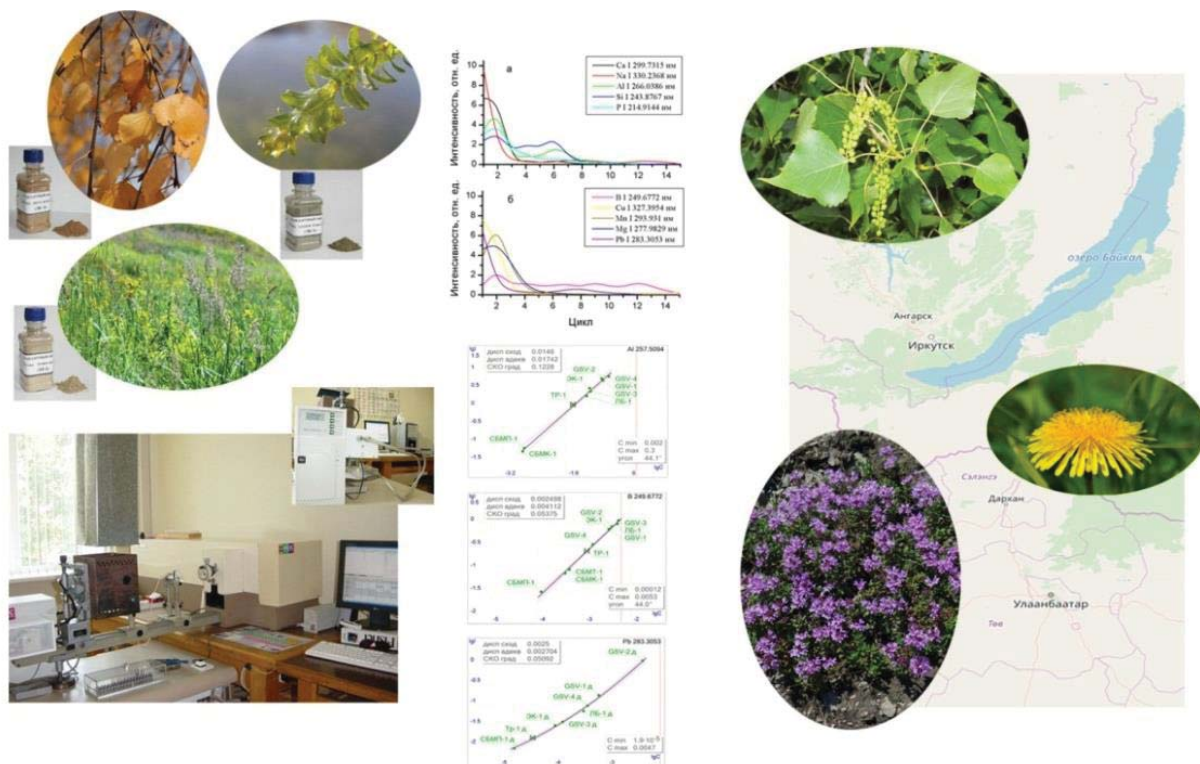


Рисунок 2.1 – Графическое представление методики анализа растений [36]

### 2.3.4 Изучение стабильности вещества стандартных образцов ЗУК- 2, КМЦ-1, КМЦ-2 и КММ-1

Для обеспечения достоверности данных химического анализ (аттестация и градуировка методик, контроль точности результатов) изучена стабильность вещества 4-х многоэлементных ГСО: зола уноса угля КАТЭКа (ЗУК-2) и 3 фракции микросфер (КМЦ-1, КМЦ-2 и КММ-1), выделенные из золы углей разных марок. Для этого собраны и статистически обработаны более 4,5 тыс. результатов, полученных для 26 элементов по методикам АЭС-ДР и АЭС-ИСП в группе 25.4 ИГХ СО РАН, АО «Иркутскэнерго» и НИГП АК «АЛРОСА» ПАО (г. Мирный) за 2013-2018гг. Изменения содержаний аттестованных и рекомендованных элементов и компонентов не установлены. Срок годности материала ГСО продлен до 01 февраля 2024 года. Получены новые свидетельства (рисунок 2.2), разрешающие использование СО по целевому назначению, т.е. для градуировки, аттестации и верификации аналитических методик, контроля качества результатов химического анализа.



Рисунок 2.2 – Свидетельства Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии №№ 5772, 5773, 5774 и 5775 на ГСО ЗУК-2, КМЦ-1, КМЦ-2 и КММ-1

### 2.3.5 Оценка точности результатов анализа твердого остатка снега методом дуговой АЭС

В целях повышения достоверности снегогеохимической съемки вблизи алюминиевых производств (города Братск и Шелехов, Иркутская обл.) оценена точность результатов одновременного определения 20-35 макро- и микроэлементов без кислотного разложения или озоления твердого остатка снега (ТОС) методом АЭС-ДР с фотоэлектрической регистрацией спектра МАЭС. Градуировочные графики для определения Al и Be (поллютанты алюминиевого производства) в ТОС представлены на рисунке 2.3. Перечисленные ГСО состава золы и выделенных из неё фракций, разработанные в ИГХ СО РАН и не имеющие аналогов в России и за рубежом, использованы для оценки точности результатов атомно-эмиссионного определения элементного состава ТОС. Контроль правильности результатов анализа проб ТОС (таблица 2.2) выполнен при измерении содержаний элементов-загрязнителей в зашифрованных СО золы углей ЗУА-1, ЗУК-1, КМЦ-1,-2 (Россия, ИГХ СО РАН), СТА-FFA (Польша) и CLB-1 (США). Результаты определения микроэлементов в ТОС с экологически чистых и загрязненных территорий по точности соответствуют III категории в широких диапазонах содержаний; для макрокомпонентов – IV категории Классификации МПР и ЭРФ [33].

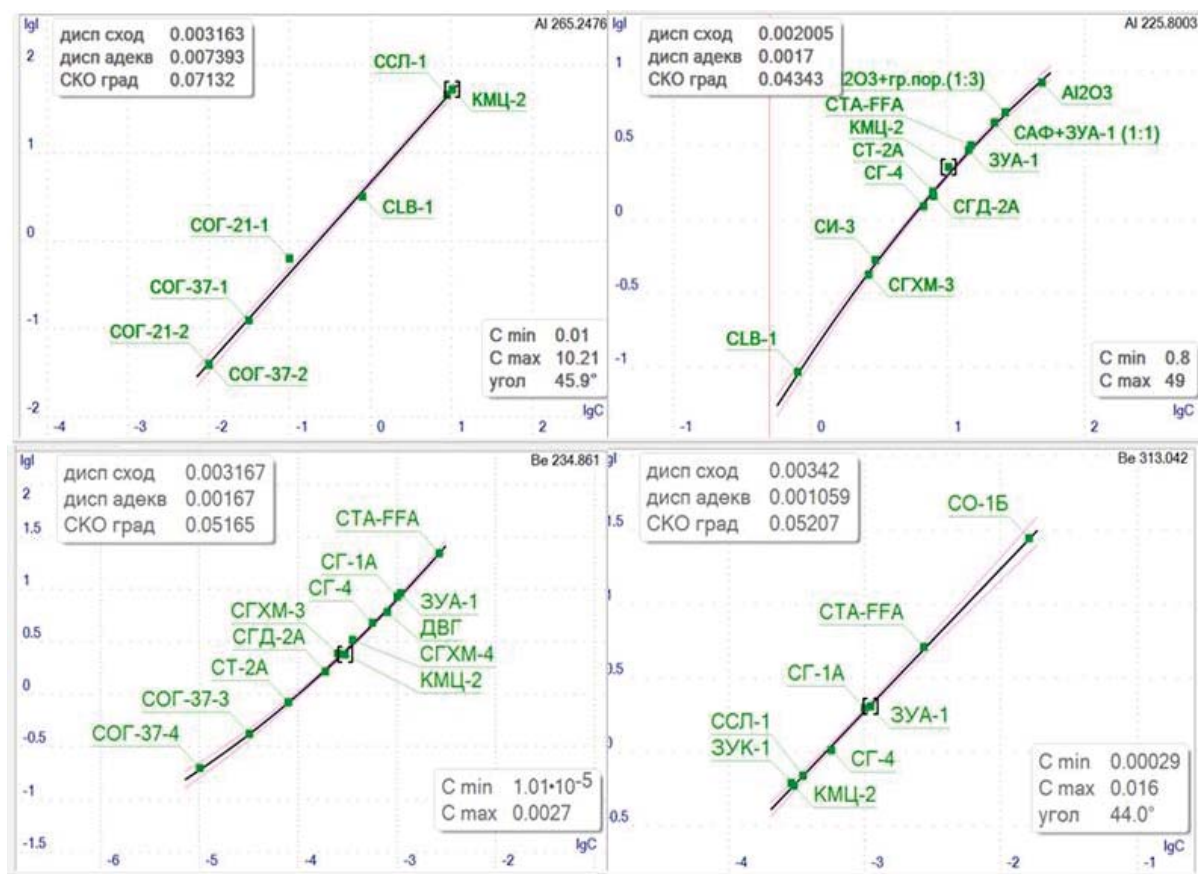


Рисунок 2.3 – Градуировочные графики для определения Al и Be в ТОС

Таблица 2.2 – Результаты контроля правильности по СО определений ряда элементов при снегогеохимической съёмке

Элемент, диапазон определяемых содержаний			Стандартный образец					
			ЗУА-1	ЗУК-1	КМЦ-1	КМЦ-2	СТФ-FFA	CLB-1
			Россия, ИГХ СО РАН				Польша	США
Al	$1 \cdot 10^{-6} - 50 \%$	аттестовано	14,33 ± 0,17	3,59 ± 0,07	10,21 ± 0,11	13,71 ± 0,16	14,78 ± 0,39	0,800 ± 0,020
		найдено	15,07	3,47	9,34	11,8	15,6	0,796
Si	$1 \cdot 10^{-5} - 46 \%$	аттестовано	27,41 ± 0,12	16,72 ± 0,14	29,76 ± 0,23	29,95 ± 0,23	22,48 ± 0,92	1,17 ± 0,10
		найдено	28,8	14,6	24,5	29,8	22,1	1,28
Ca	0,03 – 13%	аттестовано	3,49 ± 0,14	14,93 ± 0,15	0,85 ± 0,05	1,98 ± 0,06	2,29	0,160 ± 0,007
		найдено	3,13	13,3	0,88	2,17	2,20	0,170
Cr	5 – 1000 ppm	аттестовано	98 ± 8	45 ± 5	59 ± 4	66 ± 4	156 ± 8	9,7 ± 1,2
		найдено	109	38	46	73	168	10,5
Be	0,1 – 160 ppm	аттестовано	11 ± 2	2,9 ± 0,5	4,6 ± 0,6	2,8 ± 0,3	27	нет данных
		найдено	11,5	2,87	4,10	3,05	28,7	2,71
Sc	1 – 100 ppm	аттестовано	27 ± 5	11 ± 1	13 ± 2	15 ± 2	24,2 ± 1,1	2,0 ± 0,1
		найдено	24,1	10,4	9,5	15,9	26,2	2,1
Cu	3 – 1000 ppm	аттестовано	176 ± 18	45 ± 7	33 ± 4	34 ± 3	158 ± 9	10
		найдено	168	41,4	31,1	42,2	173	11

### 2.3.6 Разработка и апробация способа составления рациональных схем для обеспечения геоэкологического мониторинга необходимым объемом аналитических данных. Обоснование списка элементов, рекомендуемых для аттестации в разрабатываемых СО почв

Полная характеристика почв требует применения комплекса современных дорогостоящих аналитических методов, которые частично повторяют одну и ту же аналитическую информацию. Так как это экономически невыгодно, методы (методики) анализа объединяют в рациональные схемы [37]. Для составления такой схемы в выборке разнотипных почв были определены содержания 32 элементов и их подвижных форм по 10 методикам ААС, ПАЭС, АЭС-ДР, АЭС-ИСП и РФС, применяемым в Аналитическом отделе ИГХ СО РАН. Пределы обнаружения методик ниже, чем региональные фоновые значения определяемых элементов [22; 38]. Результаты определения элементов с использованием разных аналитических методов хорошо сопоставимы (коэффициенты корреляции результатов более 0,8). Для сравнения аналитических методик использовали универсальное понятие – информативность ( $P_{inf}$ ), предложенное Г. Кайзером (формула (1) [39]):

$$P_{inf} = \sum_{u,i} \log_2 \left( \frac{(C_{верх} - C_{нижн}) \sqrt{n}}{2t\sigma_u} \right), \quad (1)$$

где  $C_{верх}$  и  $C_{нижн}$  – верхняя и нижняя границы определяемых содержаний  $u$ -го элемента при некотором постоянном среднем значении абсолютного среднеквадратичного отклонения ( $\sigma_i = \text{const}$ , %);  $t$  – критерий Стьюдента;  $n$  – число параллельных определений.

Аналитические методы (методики), обеспечивающие повторяющиеся данные были сгруппированы в четыре схемы: две схемы – для определения валового содержания элементов («РФА – ААС» и «РФА – АЭС-ДР» с информативностью  $P_{inf}$  306 и 462 соответственно); и две – для определения концентрации подвижных форм («АЭС-ИСП – ПАЭС» и «ААС – ПАЭС» с  $P_{inf}$  356 и 200 соответственно). Схемы с более высокой информативностью признаны рациональными (рисунок 2.4) [30].

В рамках Договора о научном сотрудничестве ИГХ СО РАН и Института физики и технологии Академии наук Монголии от 01.02.2018 г. проведена оценка эффективности использования предлагаемых рациональных схем для получения аналитических данных для модельной территории – 325 проб городских почв (г. Улан-Батор, Монголия).

Валовые содержания			Подвижные формы	
Твёрдое вещество			Раствор	
РФС	АЭС-ДР		АЭС-ИСП	ПАЭС
	испарение вещества из канала электрода	вдувание-просыпка порошка в плазму		
K, S	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Ti, Mn, <i>Na, K, Ba, Sr, Be, Zr, Nb, La, Y</i>	B, P, Ni, Co, V, Cr, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Bi, Cd, Sb, As, Ge, Tl, F, Li, F, W	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Ti, Mn, P, Ba, Sr, B, Ni, Co, V, Cr, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Bi, Cd, S, Sb, As, <i>Se, Hg</i>	Na, K, Li, Rb, Cs

Рисунок 2.4 – Агрегатное состояние проб, определяемые элементы и методы анализа, включенные в рациональные схемы получения данных для геоэкологического мониторинга городских почв

С целью установления источников поступления элементов использовали методы МСА [40]. Оценка взаимоотношений между макроэлементами (Si, Al, Mg, Fe, Ca, Na, K, S, P и Ti) и микроэлементами (Ag, As, B, Ba, Bi, Co, Cd, Cr, Cu, F, Ge, Mo, Mn, Li, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Tl, V и Zn) показала накопление Ca, S, B, Bi, Cu, Mo, Pb, Sb, Sn, Sr и Zn в почвах города. По результатам кластерного анализа данных установлены ассоциации макроэлементов (рисунок 2.5), характеризующие основные фракции почвы: песчаная – P-(K-Na-Si), глинистая – (Mg-Ti-Fe-Al) и илистая – (S-Ca). С помощью факторного анализа выявлено, что илистая фракция обогащена макроэлементами как природного, так и антропогенного происхождения.

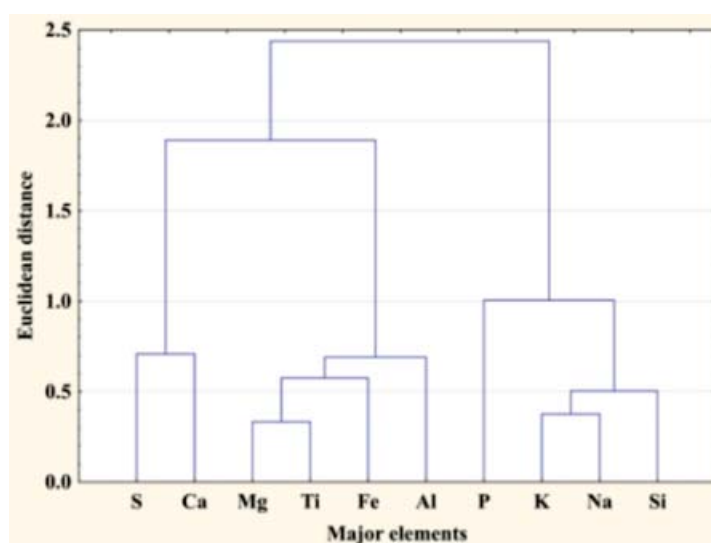


Рисунок 2.5 – Дендрограмма взаимоотношений макроэлементов в почвах г. Улан-Батор

Факторным анализом из 32 переменных было выявлено девять главных компонент, которые в сумме объясняют 82,49% общей дисперсии. Общности данных представляют собой оценки дисперсии в каждой переменной, учитываемой главными компонентами. Для 20 элементов наблюдаются значения общности, составляющие 0,97–0,89, т.е. извлечённые главные компоненты хорошо представляют переменные. Значения общности для Ti, Cr, Sb, Fe, Ca, P, Ba, Zn, Ni, Bi, Sr и Al, составляющие 0,88–0,77 указывает на необходимость включения в статистическую модель дополнительного числа компонентов (содержаний химических элементов и/или соединений в пробах почв). Результаты факторного и кластерного анализа согласуются с литературными данными и свидетельствуют, что основной причиной обогащения почв г. Улан-Батор потенциально токсичными элементами являются пыле-аэрозоли от сжигания углей на ТЭС (в их состав входят B, Bi, Ca, Mo, S и Sr) и выбросов автотранспорта, которые содержат соединения Cu, Pb, Sn и Zn [28, 41, 42]. Методом ординарного кригинга оценено пространственное распределение микроэлементов, в каждом районе выделены источники потенциально опасных элементов [40]. Показано, что для полной характеристики источников поступления таких элементов как P, Ni, Al, Fe, Ca, Ba, Bi, Cr, Zn, Sr, Sb и Ti необходимо выборку обрабатываемых аналитических данных дополнить информацией о количестве органического углерода и форм присутствия этих элементов в почвах.

Полученные результаты позволили обосновать список 33-х элементов (Si, Al, Mg, Fe, Ca, Na, K, S, P, Ti, Ag, As, V, Ba, Bi, Co, Cd, Cr, Cu, F, Ge, Mo, Mn, Li, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Tl, V, Zn и C орг.), которые рекомендовано аттестовать в стандартных образцах почв разрабатываемых для геоэкологического мониторинга.

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

#### **3.1 Изучение механизмов взаимодействия ризосферных бактерий с почвами, содержащими золото - сульфидные образования**

##### **3.1.1 Постановка проблемы**

В последнее время интенсивное развитие новых биотехнологий вызвало значительный интерес к развитию методов извлечения золота и других тяжелых металлов микроорганизмами из различных сред. Биосорбция считается перспективной технологией для восстановления драгоценных металлов в результате поглощения их микроорганизмами [43]. Экономическая эффективность является основной привлекательностью биосорбции металлов, поскольку этот процесс не нуждается в высоких температурах [44]. Основным преимуществом биосорбции является то, что она может использоваться на месте, и при правильном проведении может не потребоваться сложных промышленных процессов [45]. Высокие способности биосорбции золота грамотрицательными бактериальными штаммами сообщается в работе [46]. О восстановлении и образовании золота, как на поверхности клеточной стенки бактерий, так и внутри их показано в работе [47].

Наночастицы золота в настоящее время находят широкое применение в медицине, биологии (иммунные исследования, использование в качестве биомаркеров при изучении внутриклеточных процессов), электронике, получение новых материалов с улучшенными свойствами [48]. Для синтеза наночастиц необходимой формы и размера было разработано множество физико-химических методов, однако несмотря на их успешное применение, они зачастую остаются дорогостоящими и требуют использования опасных химических соединений. Поэтому существует потребность в развитии безопасных для окружающей среды эффективных методов синтеза различных наночастиц с применением, в частности, микробных биотехнологий.

В последнее время в растениеводстве применяют биотехнологии с использованием биопрепаратов, разрабатываемых на основе ризосферных бактерий [49–51]. Эта группа бактерий дает возможность сократить применение минеральных удобрений, так как стимулирует аккумуляцию элементов питания растений – фосфора, кремния. Она защищает растения от фитопатогенов и позволяет отказаться от применения пестицидов. Многие симбиотрофные микроорганизмы обладают высокой устойчивостью к тяжелым металлам, и могут контролировать аккумуляцию этих элементов в микроорганизмах и в растениях [52].

Цель наших исследований заключалась в изучении способности аккумуляции золота ризосферными бактериями *Azotobacter* и *Bacillus* и растениями из техногенных почв, содержащих повышенные концентрации золота, источником которого являлись переработанные мышьяковые отвалы из золотосульфидного месторождения.

### 3.1.2 Объекты и методы исследования

Проведен модельный эксперимент по выращиванию растений при инокуляции почв ризобактериями: *Azotobacter chroococcum* (штамм Azd10, ВКМ В-2272 Д), поставляющий аммонийную форму азота в растения, *Bacillus megaterium var. phosphaticum* (штаммР1-04, ВКМ В-2357 Д) – препарат на основе живых почвенных кислотообразующих бактерий, способных переводить фосфор из нерастворимых фракций в подвижные формы и *Bacillus mucilaginosus*, штамм ВКМ В-1574– препарат на основе силикатных бактерий. Бактерии, содержащиеся в этом препарате, выделяют фермент силиказу и поставляют кремний и другие макро- и микроэлементы из природных силикатов в ризосферу растений. Биопрепараты разработаны в Томском государственном университете, [53]. Растения овес (*Avena sativa* L.), пшеницу *Triticum aestivum* L., выращивали в центре коллективного пользования «Фитотрон» СИФИБР СО РАН на почвах, отобранных из техногенной зоны г. Свирска, расположенного на берегу р. Ангары (Южное Прибайкалье). Почвы были взяты на различном удалении от основного источника загрязнения – бывшего Ангарского металлургического завода (АМЗ) по производству мышьяка, расположенного в черте города, который до 1949 г. занимался выпуском мышьяка. Оставшиеся после ликвидации завода отвалы огарков содержали высокие содержания золота 5–7 мг/кг. В процессе производства мышьяка использовали концентрат из Дарасунского золото-сульфидного месторождения Забайкалья. Золото в виде микроскопических включений находилось в основном в сульфидах, сульфосолях [47]. Площадки для изучения почвы были заложены на разном удалении от объекта загрязнения (АМЗ) в 10 м и в 500 м от зоны загрязнения на огородных почвах.

Почвы для эксперимента отбирали из гумусового горизонта. Каждая проба почв разделена на исходную (контроль) и обработанную биопрепаратами (опыт), на которых проведено выращивание растений. Рабочий раствор, с тремя бактериальными препаратами по 5 мл концентрата на 10 л (0,5 мл/л) воды вносился в почву поливом во время посадки и далее через 5 дней в количестве 1 л/м<sup>2</sup>. Титр бактерий в рабочем растворе 10<sup>6</sup> кл/мл. Растения не достигли зрелого состояния, они были собраны после 37 дней роста. Для анализа использовали растения, высушенные до воздушно сухого состояния. За основу изучения подвижности и биодоступности химических элементов в почве взята



методика последовательной экстракции [54]. Эта методика и настоящее время с некоторыми модификациями используется для изучения фракционного состава микроэлементов в почве [55]. Определены концентрации Au в различных фракциях: легкообменных, карбонатных, органических, связанных с гидроксидом железа, легко разрушаемых силикатах. Этот анализ проведен в контрольных почвах и инокулированных биопрепаратом на основе ризобактерий *Azotobacter* и *Bacillus* (опыт). Для выделения хелатных форм золота применяли этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА). Химический анализ почв и растений выполнен в сертифицированном аналитическом центре коллективного пользования Института геохимии СО РАН. Для определения массовой доли Au в почвах использовали метод атомной абсорбции. Измерения проводили на атомно-абсорбционных спектрометрах модели 403 и 503 фирмы Perkin-Elmer (США). Ошибка определения не превышала 10 %. Определение химического состава проб растений выполнялось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS. Ошибка определения не превышала 5–10 %.

### 3.1.3 Результаты и обсуждение

Получены результаты исследования распределения золота в системе «почва-растение» при воздействии биопрепаратом *Azotobacter* и *Bacillus* (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Распределение содержания Au мг/кг в ризосферной части почвы при выращивании злаковых растений (пшеница, овес) в контрольной почве и с биопрепаратом *Azotobacter* и *Bacillus* (опыт)

Почва	Участок 1	Участок 2	Участок 3
Контрольная	0,008	0,060	0,87
Опыт	0,008	<b>0,073</b>	<b>1,70</b>

Примечание – Участки: 1 – фоновый в 15 км; 2 – в 500 м; 3 – в 10 м от источника загрязнения АМЗ

В техногенной почве опыта (с ризобактериями) наблюдалось увеличение содержания Au в два раза. 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. В паслене (надземная часть), выросшем на техногенном участке, содержание Au достигало 0,048 мг/кг. Среди подвижных и потенциально подвижных форм, максимальное накопление золота в вытяжках из техногенной почвы происходит в органической фракции (в опыте) (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Распределение содержания Au (мг/кг) в различных фракциях ризосферной части почвы в контрольной (а) контрольной и с биопрепаратом *Azotobacter u Bacillus* (опыт) (б) техногенной почве (10 м от АМЗ) при выращивании злаковых растений

Почвы	Содержание Au мг/кг
Легкообменная фракция	
4-а пшеница	0,018
4-б пшеница	0,014
4-а овес	0,017
4-б овес	0,0096
Карбонатная фракция	
4-а пшеница	0,016
4-б пшеница	0,013
4-а овес	0,010
4-б овес	0,0092
Органическая	
4-а пшеница	0,032
4-б пшеница	<b>0,050</b>
4-а овес	0,024
4-б овес	<b>0,044</b>
Фракция гидроксидов Fe	
4-а пшеница	0,028
4-б пшеница	0,025
4-а овес	0,031
4-б овес	0,031
Фракция легкоразрушаемых силикатов	
4-а пшеница	0,030
4-б пшеница	0,026
4-а овес	0,027
4-б овес	0,028
Твердый остаток	
4-а пшеница	2,75
4-б пшеница	2,07
4-а овес	2,18
4-б овес	2,2

Органические вещества в почвах и минеральной среде значительно влияют на протекание окислительно-восстановительных реакций и оказывают существенное влияние на возможность миграции и иммобилизации золота. Гуминовые кислоты являются наиболее распространенными органическими соединениями в почве и им принадлежит ведущая роль в концентрации металлов. Их роль в процессах коллоидообразования золота подчеркивалось в работах [56]. Органическое вещество бактериального происхождения также участвует в процессах растворения и миграции и иммобилизации золота [56]. Это подтверждается и в нашем эксперименте (рисунок 3.1).

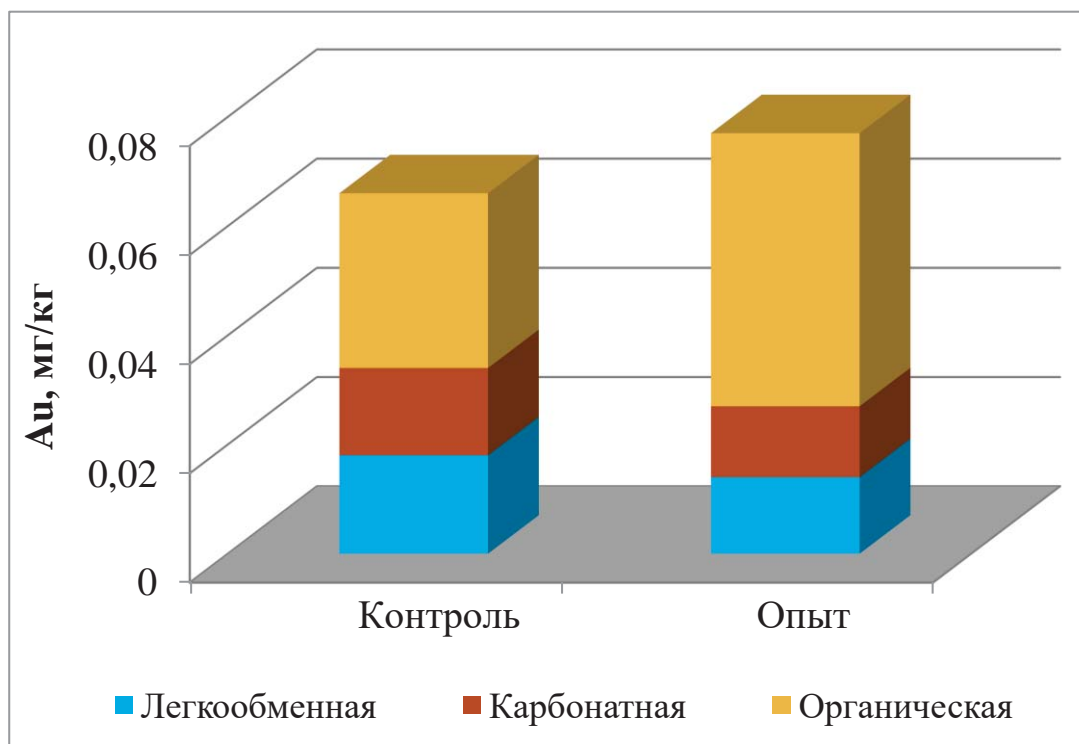


Рисунок 3.1 – Распределение содержания Au (% от суммы приведенных фракций) в различных формах ризосферной части техногенной почвы при выращивании пшеницы в контрольной почве и с биопрепаратом *Azotobacter* и *Bacillus* (опыт)

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).

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. *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 (таблица 3.3). При инокуляции почвы штаммом *B. mucilaginosus* такая закономерность отсутствует. Это также наглядно видно на рисунке 3.2.

Таблица 3.3 – Распределение содержания Au (мг/кг) ризосферной части почвы с почвенными бактериями и в исходной контрольной почве (без бактерий) при выращивании пшеницы и овса

Растения	1	2	1	2	1	2
Пшеница	<b>0,14</b>	0,49	<b>0,17</b>	<b>1,04</b>	0,13	0,55
Овес	<b>0,15</b>	<b>0,58</b>	<b>0,24</b>	<b>0,88</b>	0,11	0,49
	<i>Bacillus mucilaginosus</i>		<i>Bacillus megaterium var. phosphaticum</i>		Контроль	

Примечание – 1 – огородная почва в 500 м от АМЗ; 2 – в 10 м от отвалов АМЗ; жирным шрифтом выделено содержание выше контрольного для каждого участка.

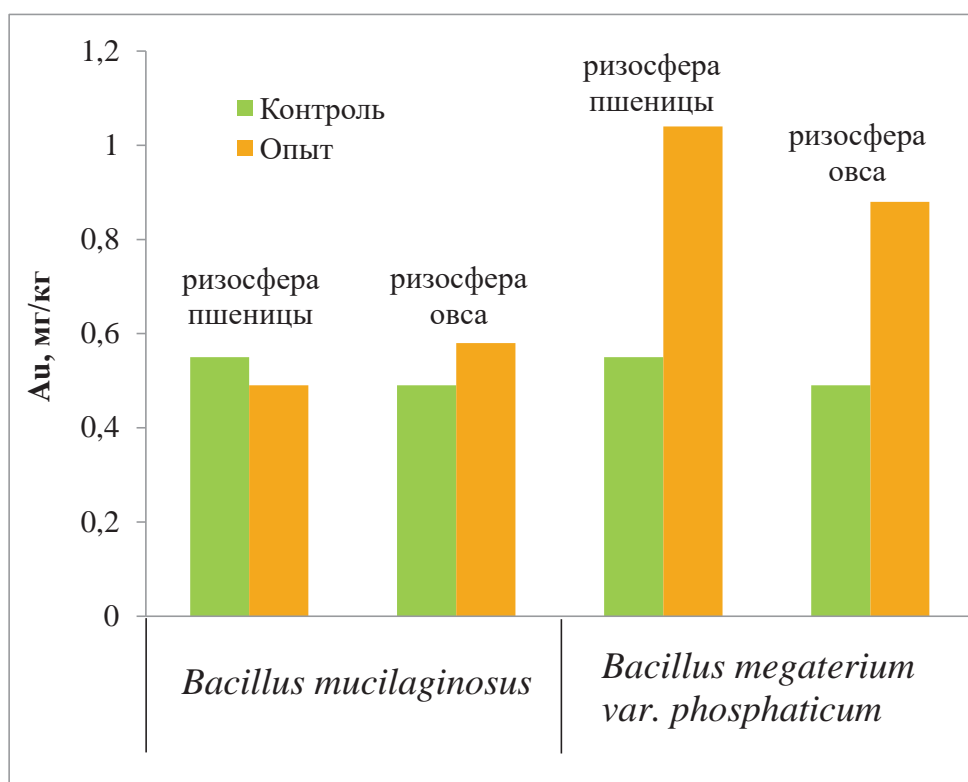


Рисунок 3.2 – Распределение содержания Au (мг/кг) в ризосферной части почвы с почвенными бактериями (опыт) и в исходной контрольной почве (без бактерий) при выращивании пшеницы и овса

Подобная закономерность прослеживается и по распределению содержания золота в хелатных его соединениях в вытяжке ЭДТА из почв ризосферы, таблица 3.4.

Таблица 3.4 – Распределение содержания Au (мг/кг) в ЭДТА и твердом остатке ризосферной части почвы с почвенными бактериями и в исходной контрольной почве при выращивании пшеницы и овса

Фракции	1	2	1	2	1	2
Почва пшеницы						
ЭДТА	0,0134	0,0088	0,0096	<b>0,32</b>	0,0077	0,0082
Твердый остаток	0,15	0,41	0,17	<b>1,51</b>	0,17	0,55
Почва овса						
ЭДТА	0,0134	<b>0,021</b>	0,0067	<b>0,0264</b>	0,0154	0,0144
Твердый остаток	0,16	<b>0,74</b>	0,14	<b>1,30</b>	0,18	0,51
	Bacillus mucilaginosus		Bacillus megaterium var. phosphaticum		Контроль	

Примечание – 1 – огородная почва в 500 м от АМЗ. 2 – техногенная почва в 10 м от отвалов АМЗ

Таким образом, установлено значительное влияние штамма бактерий *B. megaterium* var. *phosphaticum* на иммобилизацию золота в техногенной почве и в хелатных низкомолекулярных соединениях, которые могут адсорбироваться на поверхности бактериальных клеток [57].

### 3.2 Исследование форм нахождения ртути в почвах и накопление ее растениями в зоне влияния ртутьсодержащего шламохранилища

#### 3.2.1 Постановка проблемы

Ртуть является одним из наиболее опасных элементов-загрязнителей окружающей среды. Необходимость ее для биоты не доказана, но, тем не менее, в следовых количествах она содержится в живых организмах. Фитотоксичные свойства Hg обусловлены ее способностью вызывать в клетках окислительный стресс, который проявляется в усилении перекисного окисления липидов, снижении содержания цитоплазматических и мембранных белков, фотосинтетических пигментов, потере тургора и изменении дыхания растений, что приводит к ингибированию их роста и развития [58].

Растения поглощают Hg как из почвы, так и из атмосферного воздуха. Предполагается, что поступление Hg в растения из атмосферы может играть более существенную роль, чем поглощение из почвы [59]. Листья могут, как поглощать, так и выделять Hg через устьица [60] в виде летучего соединения – диметилртути [61]. Некоторые трансгенные растения, напротив, могут переводить опасные метилированные формы Hg в менее опасную летучую элементарную Hg [62].

Ртуть, поступающая от различных природных и техногенных источников и осаждаемая на поверхность почвы, претерпевает ряд изменений, связанных с сорбционными процессами. Органическое вещество почв является важным агентом, контролирующим образование подвижных и связанных форм Hg в почвах. Влияние фульвокислот и гуминовых кислот на подвижность и биодоступность Hg зависит от прочности образуемых комплексов, от связи с почвенными минералами, pH и др. [63]. По-видимому, прочность связи Hg с гуминовыми кислотами выше, чем с фульвокислотами [64]. В почвах также возможны процессы метилирования Hg, чему способствуют микроорганизмы и повышенная влажность почв [65, 66]. Метилированная Hg легко поглощается живыми организмами, в том числе высшими растениями [67]. Сама почва может стать источником ртути за счет реэмиграции в виде  $Hg^0$  [68]. В лабораторном эксперименте по выращиванию растений на искусственных субстратах с добавлением меченых изотопов Hg, за счет испарения из почвы потеряно до 94 %  $^{202}Hg^{2+}$ , а поглощено корнями лишь 0,6-1,4% [69]. В почвах присутствуют также малорастворимые неорганические соединения Hg, представленные сульфидами, фосфатами, карбонатами и др. Из-за слабой растворимости в почвенных растворах эти соединения, как правило, малодоступны для растений. Однако нельзя полностью исключать возможность их растворения. Даже слабо растворимые сульфиды Hg при изменении pH, Eh, влажности почв, температуры, деятельности микроорганизмов, присутствия элементарной серы и полисульфидов, железа, хлора, жизнедеятельности корней растений и др. переходят в растворимое состояние [70, 71].

При техногенном загрязнении ртутью аграрных территорий увеличивается риск заражения этим металлом сельскохозяйственной продукции [72]. Это имеет немаловажное значение в связи с возможностью ртутной интоксикации людей и/или долгосрочным накоплением Hg в организме человека, что приводит к нарушению здоровья [73].

При поглощении почвенной Hg часто преимущественное ее накопление происходит в корнях растений [66, 69], выполняющих роль естественного барьера [74]. С другой стороны, существует возможность перераспределения Hg, поступившей через корни, по растению [68, 69]. Ртуть, поглощенная побегами из атмосферного воздуха, по-видимому, не может поступать в корни [75], либо поступает в следовых количествах [76].

Таким образом, процессы миграции Hg в окружающей среде определяются сложными биогеохимическими факторами. Исследования способности Hg мигрировать из одной среды в другую показали сложность полного исключения Hg из миграционных циклов. При техногенном загрязнении окружающей среды почва является одним из главных депозитов Hg. Целью данного исследования стало изучение форм нахождения Hg

в почвах и аккумуляция ее в растениях вблизи и на удалении от сильнозагрязненной территории шламохранилища (ШХ) химического предприятия «Усольехимпром» (УХП), в прошлом специализирующемся на хлор-органическом производстве и применявшем металлическую Hg в качестве катализатора в производственных процессах. Предприятие в настоящее время полностью прекратило выпуск продукции и находится на стадии ликвидации.

### 3.2.2 Материалы и методы

Пробоотбор почв и растений осуществлялся на разном удалении от ШХ УХП (рисунок 3.3).



Рисунок 3.3–Карта-схема точек отбора проб почв и растений на территории, прилегающей к шламонакопителю «Усольехимпром».

С корнеобитаемой глубины (до 30 см) по периметру ШХ были отобраны техногенно-преобразованные аллювиально-луговые и дерновые лесные почвы, а также серые лесные и дерновые лесные почвы на удалении от ШХ (до 20 см). Следует отметить, что почвы, отобранные по периметру ШХ, зачастую были загрязнены материалом, переливающимся через дамбу, из-за чего многие образцы почв имели голубоватую окраску, встречались слои рыжего цвета. В 6,3 км от ШХ находился условно-фоновый участок УШ-29/19, где была отобрана аллювиально-луговая почва. Среди растений был выбран один доминантный вид – кипрей узколистный *Chamaenerion angustifolium* L., отдельно надземная часть и корни. В отдельном эксперименте изучены по органам два вида распространенных травянистых растений – горошек мышиный *Vicia cracca* L. и тысячелистник обыкновенный *Achillea millefolium* L. Все образцы почв и растений были

высушены до воздушно-сухого состояния, почвы просеяны через сито с отверстиями 2 меш. Предел обнаружения Hg в почвах и растениях составляет 0,005 мг/кг. Формы нахождения Hg в образцах почв изучены на основе постадийных вытяжек по методике [77]. Было получено пять фракций: Фр. 1 – водорастворимая – образец почвы обрабатывали дистиллированной водой, Фр. 2 – кислоторастворимая – остаток от предыдущей фракции обрабатывали смесью 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,01 М раствора  $\text{HCl}$ , Фр. 3 – органическая – остаток от фракции 2 обрабатывали 1 М раствором  $\text{NaOH}$ , Фр. 4 – прочносвязанная в решетке минералов – остаток от фракции 3 обрабатывали 12 М раствором  $\text{HNO}_3$ , Фр. 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.

Перед определением Hg в образцах измеряли рН почв в водном отфильтрованном растворе при соотношении почва / дистиллированная вода 1 5 на рН-метре «Эксперт-рН» (Россия). Концентрацию  $C_{\text{орг}}$  определяли мокрым сжиганием по методу Тюрина [78]. Все аналитические работы проведены на оборудовании Центра коллективного пользования изотопно-геохимических исследований Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. Статистические данные обработаны в программе Statistica 10.

### **3.2.3 Результаты и обсуждение**

#### **3.2.3.1 Ртуть в почвах**

Для почв вблизи ШХ характерно преобладание слабощелочного / щелочного  $\text{pH}_{\text{водн}}$  (таблица 3.5), что связано, по всей видимости, с производством соды на данном предприятии и сбросом щелочных отходов в ШХ. По предыдущим исследованиям рН шлама может достигать 12,0. Перелив техногенного щелочного материала через дамбу ШХ привел к значительному подщелачиванию близлежащих почв. Кислая величина  $\text{pH}_{\text{водн}}$  установлена только в двух образцах почв вблизи ШХ. В почвах на удалении от ШХ величина  $\text{pH}_{\text{водн}}$  приближается к нейтральной, что типично для незагрязненных почв этого района. Концентрации  $C_{\text{орг}}$  в почвах колеблются в широких пределах, средние их величины в почвах вблизи и на удалении от ШХ сопоставимы. Окислительно-восстановительные условия, а также органическое вещество почв, имеют важное значение в почвенной миграции Hg, однако в данном исследовании значимых корреляций между  $\text{pH}_{\text{водн}}$ ,  $C_{\text{орг}}$  и валовыми концентрациями Hg в почвах не установлено.



Таблица 3.5 – Концентрации Hg (мг/кг), C<sub>орг</sub> (%) и рН<sub>водн</sub> в почвах окрестностей ШХ

Образцы, место отбора	Hg	рН <sub>водн</sub>	C <sub>орг</sub>
Почвы по периметру ШХ (19)	$\frac{37,6 \pm 142}{0,028-621}$	$\frac{7,76 \pm 0,98}{5,44-9,12}$	$\frac{1,85 \pm 1,59}{0,24-6,46}$
Почвы на удалении от ШХ (17)	$\frac{0,13 \pm 0,18}{0,027-0,81}$	$\frac{6,64 \pm 0,46}{5,91-7,34}$	$\frac{2,2 \pm 1,21}{0,42-4,3}$

Примечание – В числителе – среднее  $\pm$  стандартное отклонение, в знаменателе – мин. – макс.

Данные таблицы 3.5 указывают на большой разброс концентраций Hg в почвах вблизи ШХ, что характерно для техногенно загрязненных территорий. Максимальные концентрации Hg в техногенных почвах на 2 порядка выше ПДК (2,1 мг/кг) и на 4 порядка выше регионального фона (0,02 мг/кг). По мере удаления от ШХ концентрации Hg в почвах снижаются, однако остаются выше регионального фона во всех почвенных образцах.

Новые данные, полученные при изучении почв на удалении от ШХ, сопоставимы с предыдущими исследованиями почв лесной зоны в окрестностях УХП, где средние концентрации Hg составляли 0,21–0,25 мг/кг [79]. Это указывает на относительно постоянные концентрации Hg в почвах, удаленных от основных техногенных источников. Концентрации Hg в почвах вблизи ШХ, а также цеха ртутного электролиза УХП, находятся в широких пределах и часто превышают допустимые нормы [80].

На рисунке 3.4 представлено распределение Hg по слоям техногенных почв. В данном случае уместно говорить именно о слоях, а не о горизонтах почв, так как техногенные почвы вблизи ШХ часто представляли собой толщу с четко ограниченными слоями, содержащими различный техногенный материал.

Накопление Hg происходит в основном в верхнем слое почв, что обусловлено техногенным поступлением Hg от ШХ. Исключением является почва, отобранная на юго-западной стороне ШХ, где установлены максимальные концентрации Hg среди всех изученных участков. В данном случае наблюдается увеличение количества Hg с глубиной, хотя общая толща разреза составляет всего 15 см. Каждый выделенный слой имеет свою окраску и значительно отличается концентрациями Hg.

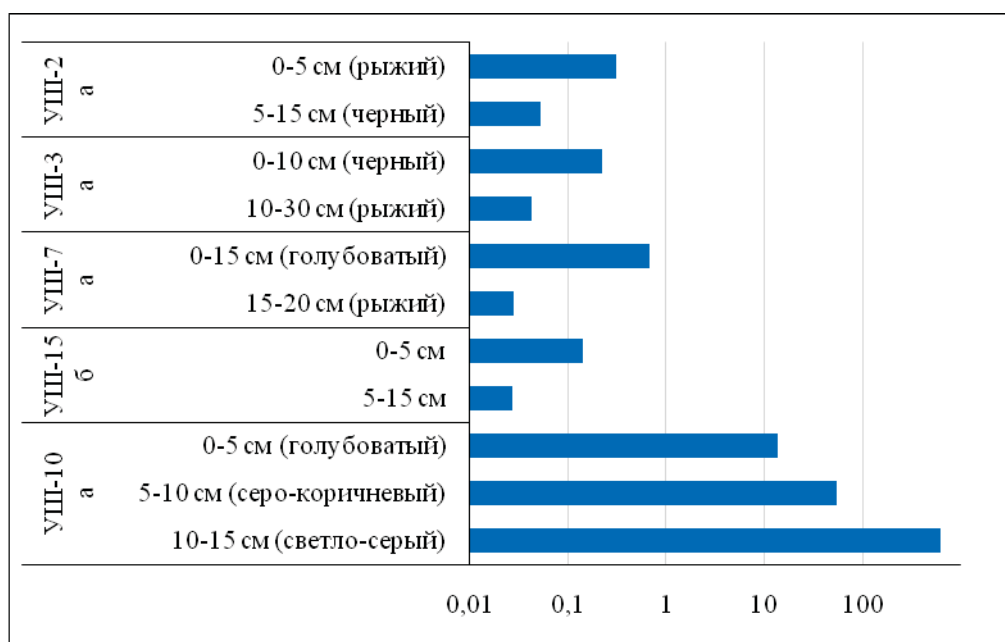


Рисунок 3.4 – Распределение Hg по слоям почв вблизи (а) и на удалении (б) от ШХ, мг/кг

### 3.2.3.2 Формы нахождения Hg в почвах

Для изучения особенностей миграции Hg в почвах проведено изучение форм нахождения этого элемента (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Формы нахождения Hg в почвах окрестностей ШХ, мг/кг

Сторона света	Образец	Фр. 1	Фр. 2	Фр. 3	Фр. 4	Фр. 5	Σ фр.
С-З (а)*	УШ-2/19 (0-5)	0,002	0,001	0,13	0,17	293,8	294
	УШ-3/19 (0-10)	0,003	0,003	0,042	0,093	4,49	4,63
С-В (а)	УШ-4/19 (0-15)	0,042	0,002	0,46	2,72	1,22	4,45
	УШ-7/19 (0-15)	0,002	0,0004	0,19	0,43	0,53	1,15
	УШ-8/19 (0-20)	0,006	0,001	0,26	0,55	0,36	1,18
Ю-З (а)	УШ-9/19 (0-15)	0,112	0,002	1,68	16,5	26,3	44,6
	УШ-10/19 (0-5)	0,039	0,006	3,15	11,9	5,54	20,6
	УШ-10/19 (5-10)	0,089	0,004	0,38	47,1	8,04	55,6
	УШ-10/19 (10-15)	14,05	2,04	0,76	232	1551	1800
	УШ-11/19 (0-15)	0,005	0,002	0,11	0,31	3,48	3,90
Ю-З (б)	УШ-15/19 (0-5)	0,018	0,010	0,26	1,37	0,72	2,38
	УШ-16/19 (0-7)	0,002	0,001	0,04	0,12	0,12	0,28
В (б)	УШ-22/19 (0-7)	0,008	0,002	0,36	0,32	0,13	0,83
С (фон)	УШ-29/19 (0-10)	0,001	0,0004	0,02	0,02	0,082	0,12

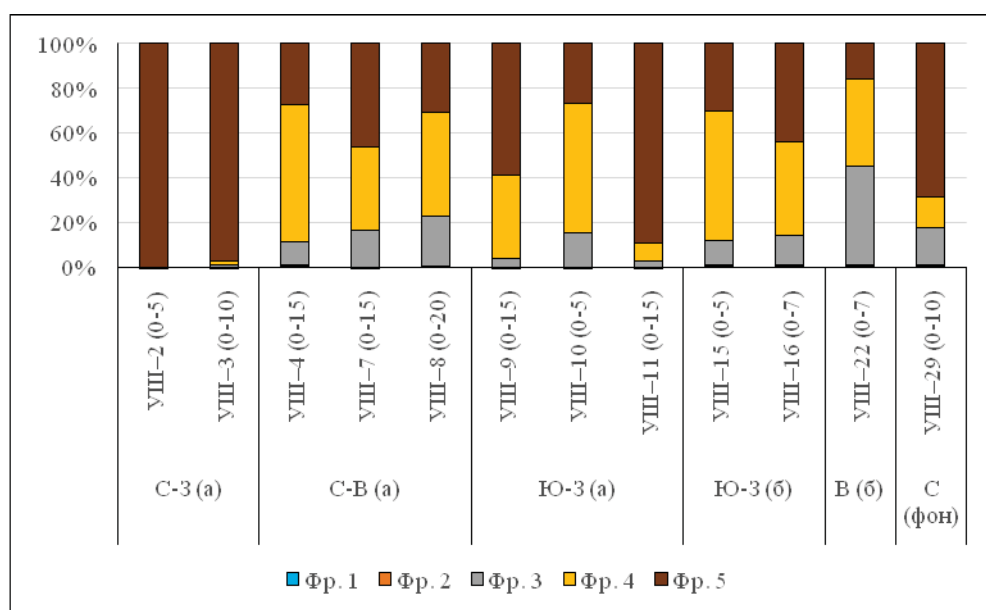
Примечание – (а) – по периметру ШХ, (б) – на удалении от ШХ.

В 5 фракциях выделены соединения Hg с разной растворимостью и биодоступностью. Наиболее мобильными фракциями Hg являются водо- и кислоторастворимые формы, доступные растениям непосредственно из почвенных

растворов. Органическая фракция представляет собой ближайший резерв почвенной Hg для растений. Остальные две фракции могут пополнять количество биодоступной Hg в почве при изменении температуры, влажности, рН, деятельности микроорганизмов. Наиболее стабильными и малорастворимыми являются сульфидные соединения Hg.

В таблице 3.6 представлены массовые концентрации Hg в различных фракциях, дающие возможность оценить степень загрязнения почв ртутью при сравнении с ПДК (2,1 мг/кг) и региональным фоном (0,02 мг/кг).

На рисунке 3.5 показано процентное соотношение различных фракций Hg. В почвах, отобранных с северо-западной стороны ШХ, установлена самая низкая подвижность Hg. На это указывают максимально высокие содержания Hg в сульфидной фракции (97–99 %).



С-3, С-В, Ю-3, В, С – направления дамбы ШХ по сторонам света. Фр. 1 – водорастворимая; Фр. 2 – кислоторастворимая; Фр.3 – органическая; Фр. 4 – прочносвязанная; Фр. 5 – сульфидная  
Рисунок 3.5 – Соотношение форм нахождения Hg в почвах вблизи (а) и на удалении (б) от ШХ

Низкая мобильность Hg характерна и для почвы УШ-11 (89 % в сульфидной фракции), взятой с юго-западной стороны ШХ. В остальных почвенных образцах, отобранных вблизи ШХ, количество сульфидной фракции Hg уменьшается, иногда преобладает прочносвязанная. В почвенном образце УШ-22, отобранном на удалении от ШХ, преобладающими фракциями являются органическая (44 %) и прочносвязанная (39 %), а в фоновом образце УШ-29 преобладает сульфидная фракция (69 %), но количество органической и прочносвязанной Hg также значительное (17 и 13 %, соответственно).

Увеличение Hg в прочносвязанной и, особенно, органической фракциях указывает на потенциальную возможность мобилизации Hg в почве и увеличению бионакопления ее живыми организмами, в том числе растениями. Органическая фракция Hg представлена в основном гуминовыми кислотами, а также метилртутью; возможно присутствие трудно растворимого минерала каломели [77]. Гуминовые кислоты нерастворимы в воде и кислотах, растворимы в щелочах. Метилртуть – одно из важнейших соединений Hg, определяющих биодоступность Hg для всех живых организмов из-за своей способности проникать через различные биологические барьеры [81]. Прочносвязанная фракция представлена в основном Hg в решетке минералов, часто растворимых в кислотах; в этой фракции также возможно присутствие каломели [77].

Гуматы, как и многие почвенные минералы, являются естественными геохимическими барьерами Hg в почвах, т.е. по сути они должны сдерживать мобилизацию Hg в почвах. Однако, учитывая преимущественно щелочную реакцию почв вблизи ШХ, можно предположить частичное растворение гуматов Hg. В итоге именно эта фракция может являться основным источником биодоступной Hg для растений. Нельзя исключать и метилирования Hg в почвах, что еще более увеличивает шансы ее бионакопления. Кроме того, корни растений выделяют углекислоту, органические кислоты и аминокислоты, подкисляющие ризосферную часть почвы, в связи с этим происходит растворение некоторых почвенных минералов и поглощение микроэлементов [82]. В этой связи прочносвязанная минеральная фракция Hg также может являться дополнительным источником Hg для растений. Растворению органо-минеральных комплексов способствуют микроорганизмы [83], обитающие в ризосферной части почвы. Таким образом, несмотря на низкие концентрации наиболее мобильных фракций Hg, она может оставаться биодоступной под влиянием биогеохимических процессов в почве.

### **3.2.3.3 Ртуть в растениях**

В таблице 3.7 представлены концентрации Hg в надземных частях и корнях кипрея узколистного по периметру и на удалении от ШХ, а также почвы с участков отбора изученных растений. Из таблицы видно, что концентрации Hg в почвах, надземных частях и корнях трав выше вблизи ШХ и закономерно снижаются при удалении от него.

Таблица 3.7 – Концентрации Hg (мг/кг сух. веса) в почвах и растениях окрестностей ШХ

Место отбора, образцы	Почва	Надземная часть	Корни
По периметру ШХ (7)	5,34±7,77	0,042±0,022	0,173±0,21
	0,076–19,7	0,024–0,089	0,027–0,60
На удалении от ШХ (3)	0,087±0,049	0,014±0,003	0,016±0,008
	0,052–0,143	0,012–0,017	0,008–0,024

Примечание – В верхней строке ячейки – среднее ± стандартное отклонение, в нижней – мин. – макс.

Существуют противоречивые мнения о влиянии валовых концентраций Hg в почвах на накопление ее растениями. Отмечается как отсутствие или слабая взаимосвязь общих концентраций Hg в почвах и растениях, так и увеличение бионакопления этого металла на загрязненных почвах [84]. В общей выборке растений вокруг ШХ, включающей все 10 образцов, установлена положительная корреляция между концентрациями Hg в почвах и корнях растений,  $R = 0,71$ ,  $p < 0,03$ . Для надземных частей растений такой зависимости не установлено. Вероятно, это связано с тем, что листья растений способны также поглощать атмосферную Hg [59].

Концентрации Hg в растениях вблизи ШХ повышены относительно кларка для наземной растительности, который по [85] составляет 0,015 мг/кг сухой массы. При удалении от ШХ количество Hg в растениях приближается к кларковым. В 43% образцов корней вблизи ШХ концентрации Hg повышены относительно естественного уровня в травах, который составляет 0,10 мг/кг [19].

В отдельном эксперименте изучено распределение Hg по различным органам травянистых растений, отобранных 3 км от ШХ и в 30 км от него (таблица 3.8). Для определения степени накопления ртути растениями рассчитаны коэффициенты биологического накопления ( $K_{\delta}$ ), выражающие отношение концентрации Hg в растениях к его содержанию в почве по формуле (2), предложенной [86]:

$$K_{\delta} = C_{Hg(p)} / C_{Hg(n)}, \quad (2)$$

где,  $C_{Hg(p)}$  – концентрация Hg в растениях,  $C_{Hg(n)}$  – концентрация Hg в почвах.

Таблица 3.8 – Средние концентрации Hg (мг/кг сухой массы) и коэффициенты биологического накопления ( $K_b$ ) для различных органов растений

Растительный образец		3 км от ШХ	$K_b$	30 км от ШХ	$K_b$
Горошек мышинный	листья	0,124	0,27	0,024	0,25
	стебли	0,012	0,03	0,008	0,08
	стручки	0,010	0,02	0,010	0,11
	семена	0,014	0,03	0,006	0,06
	корни	0,057	0,12	0,016	0,17
Тысячелистник обыкновенный	листья	0,062	0,17	0,024	0,25
	стебли	0,010	0,36	0,010	0,11
	цветы	0,028	0,08	0,011	0,12
	корни	0,029	0,08	0,010	0,11

Как в 3 км от ШХ, так и для относительно чистого участка в 30 км, характерны общие закономерности бионакопления Hg растениями. Тем не менее, наиболее значимые колебания концентраций Hg в органах растений характерны для территории в 3 км от ШХ, где средние концентрации Hg в почвах составили 0,41 мг/кг. На участке в 30 км от ШХ средние концентрации Hg в почвах – 0,095 мг/кг; здесь эти колебания выражены слабее.

Накопление Hg в разных органах растений происходит неравномерно – преимущественное накопление Hg происходит в листьях. В корнях трав содержания этого металла оказались меньше, чем в листьях. Это может быть следствием низкой мобильности Hg в исследованных почвах, а также барьерными свойствами корней. Тем не менее, корневое поглощение Hg и дальнейшее перемещение ее от корней к побегам играет важную роль в бионакоплении Hg растениями, особенно ее метилированных форм [68, 69].

Накопление Hg растениями определяется не столько ее общими концентрациями в почвах, сколько процессами мобилизации-иммобилизации этого элемента. Выше были подробно описаны условия мобилизации Hg в почвах, в итоге приводящие к увеличению ее бионакопления. Изучение корреляционных связей между различными фракциями Hg в почвах и валовой Hg в растениях позволило подтвердить значение органических и минеральных соединений Hg для аккумуляции ее растениями – получены значимые положительные корреляции между органической, а также прочносвязанной фракциями Hg и травами (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Коэффициенты корреляции R ( $p < 0,01$ ) между концентрациями Hg во фракциях и травами (n = 7)

Фракция	Надземная часть	Корни
Органическая	0,94	0,96
Прочносвязанная	0,93	0,97

Для других фракций Hg такой закономерности не получено. Новые результаты частично подтвердили ранее проведенные исследования о роли Hg-органических соединений в миграции Hg из почв в растения [79]. Кроме того, ранее было изучено органическое вещество почв вокруг УХП [87], получены фракции свободных и связанных фульвокислот и гуминовых кислот. Эти исследования показали преобладание Hg в почвах в составе свободных (42-72 %) и связанных (26-56 %) гуминовых кислот, что также подтверждает сделанные ранее выводы о роли почвенных Hg-органических соединений.

Для более глубокого понимания процессов миграции Hg в системе «почва – растение» следует продолжить изучение органоминеральных комплексов почв и роли сульфидов в процессах мобилизации-иммобилизации Hg, а также влияния физико-химических параметров почв (pH, Eh).

## **4 Многолетняя динамика ртутного загрязнения донных осадков Братского водохранилища в период снижения техногенной эмиссии. Факторы, влияющие на накопление и миграцию ртути**

### **4.1 Постановка проблемы**

Свойство ртути образовывать метилированные формы, способные проникать через мембраны клеток и связываться с белками предопределяет ее чрезвычайную токсичность, способность накапливаться в живых организмах и передаваться по пищевым цепям [88, 89]. В геохимическом цикле ртути значительную роль играет антропогенный фактор – развитие промышленности в 2-3 раза увеличило количество ртути в атмосфере и верхних слоях мирового океана [90]. Среди промышленных предприятий хлор-щелочные заводы являются одними из основных источников поступления техногенной ртути в окружающую среду [91-92]. Особую опасность ртутное загрязнение представляет для водных экосистем, наиболее уязвимых при воздействии токсичных веществ.

Загрязнение ртутью Братского водохранилища (БВ) является одной из наиболее значимых экологических проблем Прибайкалья [80]. 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 [93]. 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 связи с этим, целью представленного исследования стала оценка ртутного загрязнения донных осадков верхней части БВ в межгодовом аспекте и выявление факторов, влияющих на миграционные характеристики ртути.

### **4.2 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 4.1).

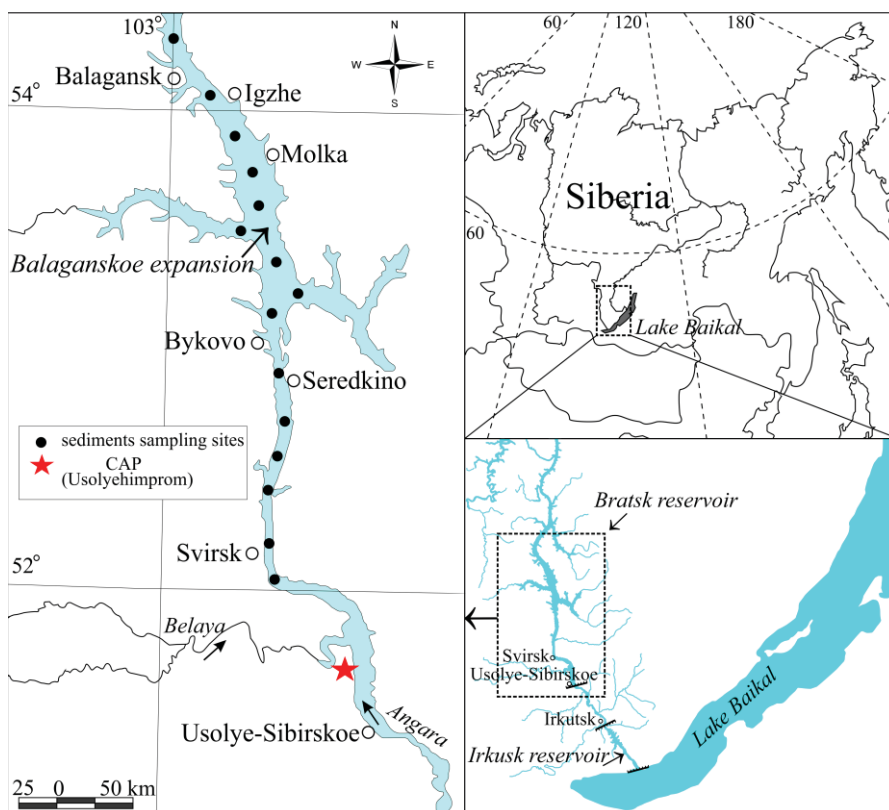


Рисунок 4.1 – Карта-схема расположения станций отбора проб донных осадков в Братском водохранилище

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.

Аналитические работы выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН (г. Иркутск). Определение концентраций Hg проведено на атомно-абсорбционном анализаторе РА-915<sup>+</sup> с приставкой РП-91 методом «холодного пара». Формы нахождения Hg (водорастворимая, кислоторастворимая, органическая, прочносвязанная, твердый остаток) в кернах донных осадков определены по методике [77]. 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 Результаты и обсуждение

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 4.2). 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 4.2).

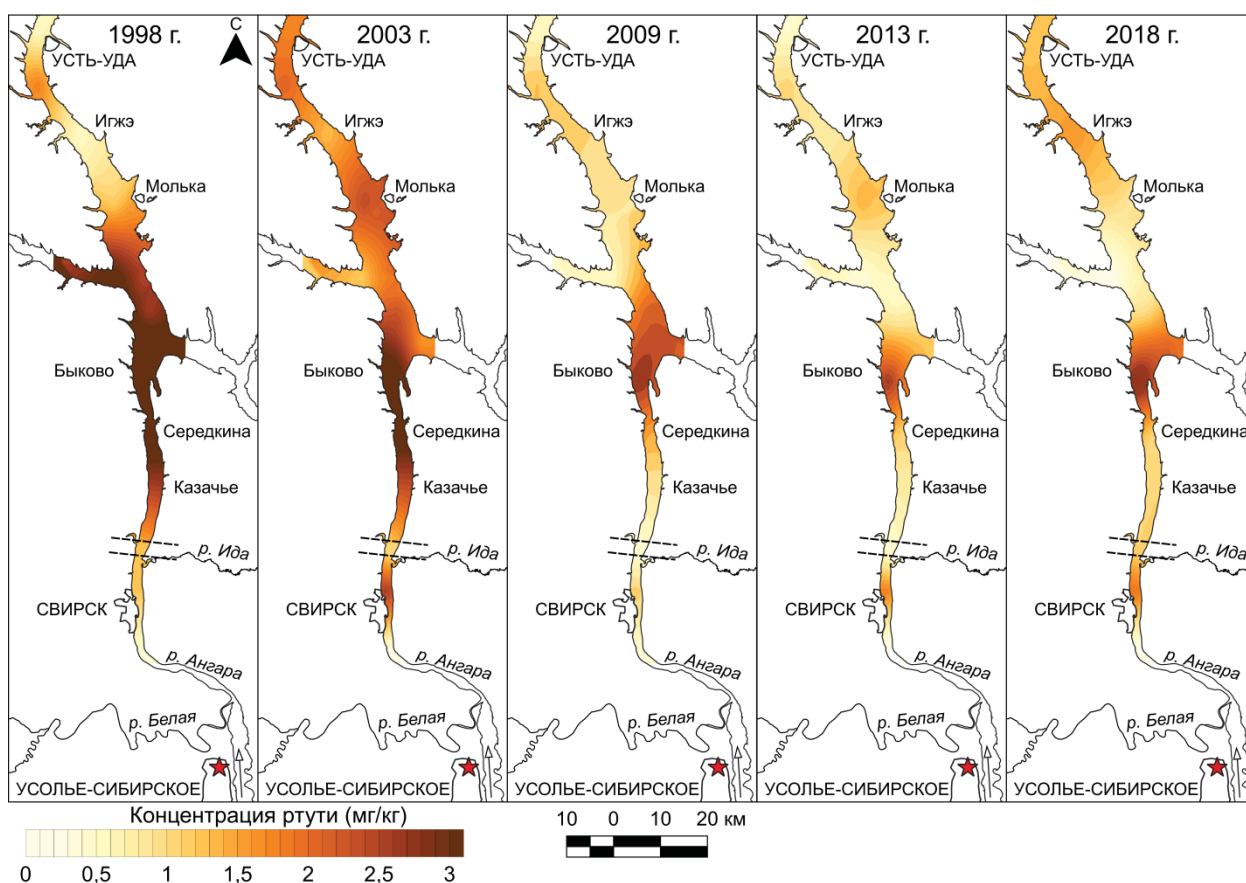


Рисунок 4.2 – Межгодовая динамика ртутного загрязнения донных осадков верхней части Братского водохранилища. Пунктирными линиями обозначена зона основного седиментационного барьера, звездочкой – расположение комбината «Усольехимпром»

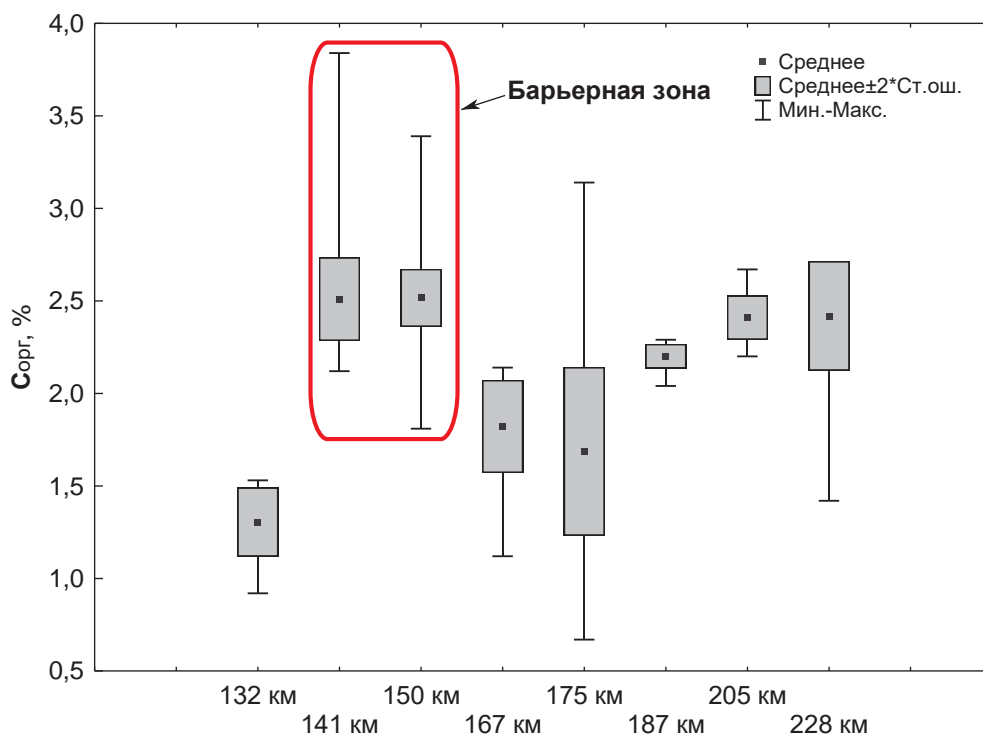
В 2018 г на разных станциях отбора проб БВ концентрации ртути в донных осадках превышали фоновое значение в 5–54 раза. Причиной такой инерционности процесса самоочищения является комплекс внешних и внутриводоемных факторов, основные из которых рассматриваются ниже.

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 гидрозолоудаления. 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 г. 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 4.2). 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 4.3).



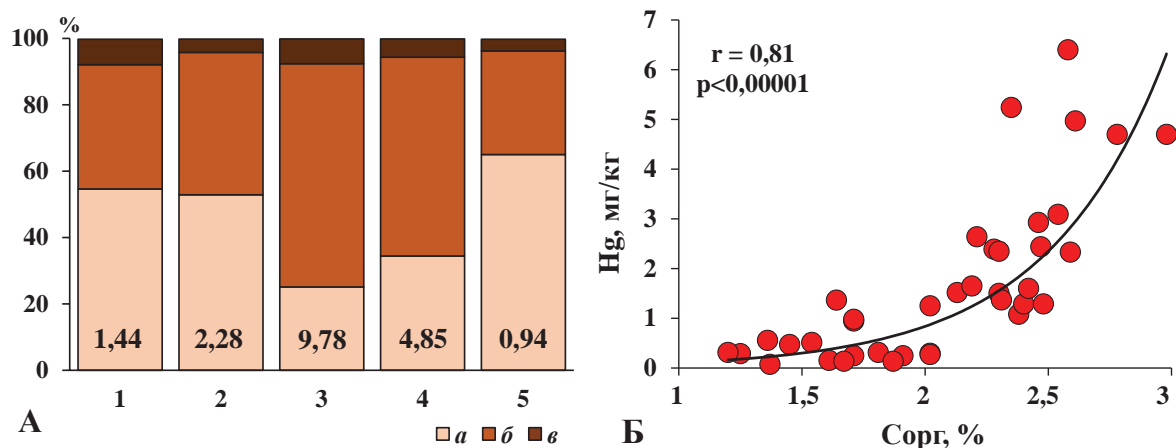
На оси абсцисс указаны километры по судовому ходу от г. Иркутска, соответствующие станциям отбора проб

Рисунок 4.3 – Содержание Сорг (%) в кернах донных отложений на разных станциях верхней части БВ

На рисунке 4.3 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 4.3). 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 затапливаются 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% [99]. 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 4.3 А). В то же время, концентрации валовой ртути и Сорг в донных отложениях исследуемого участка имеют выраженную положительную корреляционную связь при высоком уровне значимости (рисунок 4.3 Б).



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 4.3 – 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

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. Усолъе-Сибирское [79], 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные аналитические данные свидетельствуют о сходстве и отличиях макро- и микрокомпонентного состава в разных типах сопряженных компонентах окружающей среды в районах действующих и строящихся алюминиевых заводов Байкальского региона. Установлено, что в городах Байкальского региона с действующими алюминиевыми заводами (Шелехов) и в их ближайшем окружении концентрации Al и его токсичных элементов-спутников (F, Be, Li и других) возрастают более, чем в 2–5 раз в снеговой воде, твердом осадке, в речной воде и почве по сравнению с региональными фоновыми значениями. По-прежнему, несмотря на применение современных газоочистных установок, основными поллютантами для г. Шелехов остаются Al, Be, F, Li, B, в меньшей степени Ni, Co, Cd, Mo, As, V, Cu, S. Проведенные геохимические исследования городских территорий с алюминиевым производством и их окружения показали масштабы загрязнения и деградации почвенного покрова. Максимальные превышения содержаний элементов-спутников алюминиевого производства и обусловленных влиянием использования местного угля затрагивают и близлежащие жилые зоны городов. Ореолы повышенных содержаний загрязнителей фиксируются в речных водах на расстоянии до 20 и более километров от источника выбросов. В последние годы проблеме безопасного для окружающей среды производства алюминия уделяется серьезное внимание. В г. Шелехов на алюминиевом заводе проводится модернизация производства, устанавливается современное оборудование, снижаются выбросы в атмосферу загрязняющих компонентов и т.д. В Тайшетском районе уже предусмотрено использование современного оборудования с усовершенствованной газоочисткой и минимальным поступлением токсикантов в окружающую среду. Однако контроль состояния различных компонентов окружающей среды и здоровья проживающего населения необходимо проводить в таких районах в мониторинговом режиме.

Для повышения достоверности геоэкологического мониторинга урбанизированных территорий улучшена точность результатов атомно-эмиссионного анализа почв, подстилающих пород, растений, золы углей и твердого остатка снега:

- разработана и аттестована как стандарт ИГХ СО РАН методика АЭС-ДР и усовершенствованы 3 методики;
- изучена стабильность и продлен срок годности 4-х стандартных образцов состава золы углей и выделенных из неё фракций (ЗУК-2, КММ-1, КМЦ-1, -2), применяемых для градуировки и аттестации методик измерения, контроля точности результатов в области обязательного государственного регулирования.

На основе объективной обобщенной характеристики методик анализа – информативность ( $P_{inf}$ ) – предложен способ построения рациональных схем аналитических методов (методик) определения элементного состава поверхностных почв, который обеспечивает необходимым объемом данных процедуры геостатистического моделирования для визуализации распределения макро- и микроэлементов и выявления их источников поступления.

Обобщены исследования по характеризации почв и выявлению источников антропогенного загрязнения с применением методов многомерного статистического анализа (МСА) при обработке аналитических данных, полученных по предложенной рациональной схеме для поверхностных почв г. Улан-Батор с разной степенью техногенной нагрузки. Методом ординарного кригинга визуализировано пространственное распределение элементов в почвенном покрове г. Улан-Батор (Монголия), в каждом районе выделены источники потенциально опасных элементов.

На основе обработки экспериментальных данных, выполненной методами многомерного статистического анализа, сформирован список 33-х элементов обязательных для аттестации в веществе почв – кандидатов в разрабатываемые стандартные образцы.

Установлено, что процессы трансформации соединений золота в техногенных почвах под воздействием ризобактерий проходят относительно быстро. В течение 37 дней ризобактерии влияли на перераспределение соединений золота. В результате подвижные формы золота частично переходят и закрепляются в органических фракциях. При этом повышенные концентрации золота накапливаются и в низкомолекулярных хелатных соединениях, которые могут адсорбироваться на поверхности ризобактерий и способствовать иммобилизации золота в ризосферной части почвы. В результате в растениях большая часть золота закрепляется в корневой системе и имеет низкие концентрации этого элемента в верхних частях. Данное исследование может быть полезным при разработке биотехнологий, связанных с извлечением золота из техногенных почв с повышенными концентрациями золота. Это имеет фундаментальное значение для изучения механизмов воздействия различных штаммов ризобактерий на особенности миграции и иммобилизации соединений золота в системе «почва-растение».

Установлено, что шламонакопитель «Усольехимпрома» 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 ШН 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 происходит чрезмерного заражения ртутью растений на большой территории. Значительное бионакопление Hg растениями наблюдается лишь непосредственно вблизи ШН. 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 микроорганизмов, 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.

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.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ФР.1.31.2015.20474 "Определение массовых долей фтора в порошковых пробах. Методика количественного химического анализа горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, золы, шлаков, руд и продуктов их переработки методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с фотоэлектрической регистрацией спектров и введением вещества в дуговой разряд по способу вдувания-просыпки" / Е.В. Шабанова. – Иркутск: ИГХ СО РАН, 2014. – 20 с.
2. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. . – Т. 78. № 1(II). – С. 14–24.
3. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Certified reference materials of geological and environmental objects: Problems and solutions // Journal of Analytical Chemistry. – 2017. – Т. 72, № 2. – P. 129–146.
4. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических элементов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические норматив. – М.: Минздрав РФ, 2003. – URL: [http://ohranatruda.ru/ot\\_biblio/normative/data\\_normativ/41/41363/](http://ohranatruda.ru/ot_biblio/normative/data_normativ/41/41363/)
5. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Энциклопедия «Экометрия» / Под ред. проф. Л.К. Исаева. – Санкт-Петербург: Изд-во Эколого-аналитического информационного центра «Союз», 1998. – 896 с.
6. Гребенщикова В.И. Геохимическая специфика состава снеговой воды некоторых городов Иркутской области // Вода: химия и экология. – 2013. – № 2. – С. 19–25.
7. Филимонова Л.М., Паршин А.В., Бычинский В.А. Оценка загрязнения атмосферы в районе алюминиевого производства методом геохимической съемки снежного покрова // Метеорология и гидрология. – 2015. – № 10. – С. 75–84.
8. Кучменко Е.В., Зароднюк М.С., Балышев О.А., Чипанина Е.В., Томберг И.В., Сороковикова Л.М., Онищук Н.А. Оценка вклада промышленной зоны города Шелехова в загрязнение геосистемы долины реки Олхи // Известия Самарского научного центра РАН. – 2009. – Т. 11, № 1(3). – С. 301–306.
9. Чипанина Е.В., Томберг И.В., Маринайте И.И., Сороковикова Л.М. Влияние промышленности города Шелехова на состояние реки Олхи // География и природные ресурсы. – 2011. – № 3. – С. 45–50.

10. Алиева В.И., Загорулько Н.А. Влияние природных и техногенных факторов на гидрохимический состав рек промышленной зоны г. Иркутска // Вода: химия и экология. – 2013. – № 6. – С. 16–21.
11. Alekseenko V.A., Alekseenko A.V. The abundances of chemical elements in urban soils // Journal of Geochemical Exploration. – 2014. – Vol. 147 (B). – P. 245–249.
12. Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Китаев Н.А., Ломоносов И.С. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон). – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. – 234 с.
13. 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.
14. Ломоносов И.С., Гребенщикова В.И., Склярова О.А., Брюханова Н.Н., Носков Д.А., Яновский Л.М., Диденков Ю.Н. Токсичные (ртуть, бериллий) и биогенные (селен, фтор) элементы в аквальных экосистемах байкальской природной территории // Водные ресурсы. – 2011. – Т. 38, № 2. – С. 193–204.
15. Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Решетник О.С., Кондакова М.Ю. Транспорт загрязняющих веществ по крупным рекам Европейского Севера и Сибири // Водные ресурсы. – 2015. – Т. 42, № 3. – С. 279–287.
16. Шпейзер Г.М. Курортно-реакционный потенциал Иркутской области // Известия Иркутского государственного университета. «Серия науки о земле». – 2010. – Т. 3. №. 2. – С. 190–216.
17. 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. – № 6. – С. 99–104.
18. Рукавишников В.С., Ефимова Н.В., Горнов А.Ю., Зароднюк Т.С., Заборцева Т.И., Гребенщикова В.И., Журба О.М., Лещенко Я.А., Донских И.В. Оценка среды обитания и здоровья населения в зоне размещения производства алюминия в условиях Восточной Сибири (на примере г. Шелехово) // География и природные ресурсы. – 2016. – № 6. – С. 104–108.
19. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. –Taylor and Francis Group, LLC, NY, 2011. – 505 p.
20. Zinkutė R., Taraškevičius R., Želvys T. Major elements as possible factors of trace element urban pedochemical anomalies // Central European Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 94. – No 2. – P. 337–347.

21. Chai Y., Guo J., Chai Sh., Cai J., Xue L., Zhang Q. Source identification of eight heavy metals in grassland soils by multivariate analysis from the Baicheng-Songyuan area, Jilin Province, Northeast China // *Chemosphere*. – 2015. – Vol. 134. – P. 67–75.
22. 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.
23. Luo X.-S., Xue Y., Wang Y.-L., Cang L., Xu B. and Ding J. Source identification and apportionment of heavy metals in urban soil profiles // *Chemosphere*. – 2015. – Vol. 127. – P. 152–157.
24. Christensen E.R., Steinnes E., Eggen O.A. Anthropogenic and geogenic mass input of trace elements to moss and natural surface soil in Norway // *Science of the Total Environment*. – 2018. – Vol. 613–614. – P. 371–378.
25. Facchinelli A., Sacchi E., Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils // *Environmental Pollution*. – 2001. – Vol. 114. – P. 313–324.
26. Lee C.S., Li X., Shi W., Cheung S.C., Thornton I. Metal contamination in urban, suburban and country park soils of Hong Kong: a study based on GIS and multivariate statistics // *Science of the Total Environment*. – 2006. – Vol. 356. – No 1-3. – P. 45–61.
27. Steinnes E., Lierhagen S. Geographical distribution of trace elements in natural surface soils: Atmospheric influence from natural and anthropogenic sources // *Applied Geochemistry*. – 2018. – Vol. 88. – P. 2–9.
28. Pansu M., Gautheyrou J. *Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – 800 p.
29. *Plant Analysis Procedures*. 2nd Ed. / Ed. E.E.J.M. Temminghoff, V.J.G. Houba. – Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 2004. – 179 p.
30. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Byambasuren Ts., Ochirbat G., Khuukhenkhuu B., Khomutova M.Y. Rational scheme of chemical analysis of urban soils for ecological monitoring // *Proceedings of 2nd CAJG - Springer Conference of the Arabian Journal of Geosciences*. 25-28 November 2019, Sousse, Tunisia. – 2019 a.
31. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения (обзор) // *Журн. аналит. химии*. – 2017. – Т. 72. – № 2. – С. 99–118.
32. 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.

33. ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. – М.: ФНМЦ ВИМС, 2004. – 23 с.

34. Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Новые возможности многоканального спектрометра «Колибри-2» при анализе геологических образцов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – № 1 (часть II). – С. 72–79.

35. Шабанова Е.В., Зак А.А., Васильева И.Е. Пробоподготовка геологических образцов для одновременного определения пяти щелочных элементов методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии // Журн. аналит. химии. – 2018. – Т. 73. – № 9. – С. 671–679.

36. 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.

37. Proydakova O.A., Vasil'eva I.E. Method to improve schemes of sample preparation and atomic-absorption analysis of geochemical samples // Inorganic Materials. – 2010. – V. 46. – No 14. – P. 1503–1512.

38. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Doroshkov A.A., Proydakova O.A., Otgontuul Ts., Khuukhtnkhuu B., Byambasuren Ts. Distribution of toxic and essential elements in soils of Ulaanbaatar city. Environment and sustainable development in Mongolian plateau and surrounding regions. – 2013. – Vol.1. – P. 67–71.

39. Kaiser H.: Quantitation in elemental analysis // Analytical Chemistry. – 1970. – Vol. 42 (February and April). – P. 24A–41A; 26A–59A.

40. 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 b. – Vol.12 – No 3. – P. 199–212.

41. Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Сорокина О.И., Гунин П.Д., Бажа С.Н., Энх-Амгалан С. Эколого-геохимическое состояние почв г. Улан-Батор (Монголия) // Почвоведение. – 2011. – № 7. – С. 771–784.

42. Amgalan N., Narantsetseg T., Shagjamva D. Valuations of elemental concentrations of particle matter in Ulaanbaatar, Mongolia // *Open Journal of Air Pollution*. – 2016. – Vol. 5. – No 4. – P. 160–169.
43. Mao J., Won S.W., Vijayaraghavan K., Yun Y.S. Surface modification of *Corynebacterium glutamicum* for enhanced Reactive Red 4 biosorption // *Bioresource Technology*. – 2009. – Vol. 100. – 1463–1466.
44. Volesky B., Holan Z.R. Biosorption of heavy metals // *Biotechnology Progress*. – 1995. – Vol. 11. – 235–250.
45. Tewari N., Vasudevan P., Guha B.K. Study on biosorption of Cr (VI) by *Mucor hiemalis* // *Biochemical Engineering Journal*. – 2005. – Vol. 23. – 185–192.
46. Tsuruta T. Biosorption and recycling of gold using various microorganisms // *Journal of General and Applied Microbiology*. – 2004. – Vol. 50. – 221–228.
47. Коробушкина Е. Д., Коробушкин И. М. Роль микроорганизмов в геохимии золота зоны гипергенеза Дарасунского золотосульфидного месторождения // *ДАН*. – 1998. – Т. 359, № 6. – С.811–813.
48. 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.
49. Pavani K.V., Kumar S.N., Balakrishnan S. Synthesis of lead nanoparticles by *Aspergillus* species // *Polish Journal of Microbiology*. – 2012. – Vol. 61(1). – P. 61–63.
50. Vimal S.R., Singh J.S., Arora N.K. Singh S. Soil-plant-microbe interactions in stressed agriculture management: A review // *Pedosphere*. – 2017. – Vol. 27(2). – P. 177–192.
51. Barea JM. 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.
52. Silver S., Phung L.T. Bacterial heavy metal resistance: new surprises // *Annu Rev Microbiol*. – 1996. – Vol. 50. – 753–789.
53. Vaishlya O.B., Amyago D.M., Guseva N.V. Role of *Bacillus Mucilaginosus* at Silicon Biogeochemical Cycle in a System “Soil – Plant” // *Mineralogical Magazine*. – 2013. – Vol. 77: 2383.
54. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals // *Anal. Chem*. – 1979. – Vol. 5. – P. 844–851.

55. Guo G.L., Zhou Q.X., Koval P.V., Belogolova G.A. Speciation distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures // *Australian J. of Soil Research.* – 2006. – Vol. 44. – P. 135–142.
56. Маракушев С.А. Геомикробиология и биохимия золота. – М: Наука, 1991. – 111 с.
57. Tabak H.H., Lens P., van Hullebusch E.D., Dejonghe W. 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 // *Rev. Environ. Sci. Bio Technol.* – 2005. – Vol. 4. – P. 115–156.
58. Azevedo R., Rodriguez E. Phytotoxicity of Mercury in Plants: A Review // *Journal of Botany.* – 2012. – VOL. 2012:ID 848614
59. Laacouri A., Nater E.A., Kolka R.K. Distribution and Uptake Dynamics of Mercury in Leaves of Common Deciduous Tree Species in Minnesota, USA // *Environmental science & technology.* – 2013. – Vol. 47(18). – P. 10462–10470.
60. Hanson P.J., Lindberg S.E., Tabberer T.A., et al. Foliar exchange of mercury vapor: Evidence for a compensation point // *Water Air Soil Pollut.* – 1995. – Vol. 80. – P. 373–382.
61. Gay D.D., Fortmann L.C., Wirtz K.O., et al. Dimethylmercury: volatilization from plants // 4-th Joint Conf. Sens. Environ. Pollutants, New Orleans, 1977. Washington: D.C. – 1978. – P. 187–191.
62. Bizily S.P., Rugh C.L., Meagher R.B. Phytodetoxification of hazardous organomercurials by genetically engineered plants // *Nat. Biotechnol.* – 2000. – Vol. 18. – P. 213–217.
63. Yao A., Qiu R., Qing C., et al. Effects of humus on the environmental activity of mineral-bound Hg: influence on Hg plant uptake // *J. Soils Sediments.* – 2011. – Vol. 11. – P. 959–967.
64. Zhang Y.R., Xue T., Wang R.Q., Dai J.L. FTIR Spectroscopic Structural Characterization of Forest Topsoil Humic Substances and Their Adsorption and Desorption for Mercury // *Soil science.* – 2013. – V. 178 (8). – P. 436–441.
65. Yu R.Q., Reinfelder J.R., Hines M.E., et al. Mercury Methylation by the Methanogen *Methanospirillum hungatei* // *Applied and environmental microbiology.* – 2013. – Vol. 79(20). – P. 6325–6330.
66. Windham-Myers L., Fleck J.A., Ackerman J.T., et al. Mercury cycling in agricultural and managed wetlands: A synthesis of methylmercury production, hydrologic export, and

bioaccumulation from an integrated field study // *Science of the total environment*. – 2014. – Vol. 484. – P. 221–231.

67. Qiu G. L., Feng X. B., Li P., et al. Methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa*L.) grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China // *J. Agric. Food Chem.* – 2008. – Vol. 56(7). – P. 2465–2468.

68. Bishop K.H., Lee Y.-H., Munthe J., et al. Xylem sap as a pathway for total mercury and methylmercury transport from soils to tree canopy in the boreal forest // *Biogeochemistry*. – 1998. – V. 40. – P. 101–113.

69. Schwesig D., Krebs O. The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem // *Plant and Soil*. – 2003. – V. 253. – P. 445–455.

70. Han F.X., Shiyab S., Chen J., et al. Extractability and Bioavailability of Mercury from a Mercury Sulfide Contaminated Soil in Oak Ridge, Tennessee, USA // *Water Air Soil Pollut.* – 2008. – V. 194. – P. 67–75.

71. Robles I., Lakatos J., Scharek P., et al. Characterization and Remediation of Soils and Sediments Polluted with Mercury: Occurrence, Transformations, Environmental Considerations and San Joaquin's Sierra Gorda Case. In: *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination* / ed. M. C. Hernandez-Soriano. – 2014. – P. 827–850.

72. Higuera P., Amoros J.A., Esbri J.M., et al. Time and space variations in mercury and other trace element contents in olive tree leaves from the Almaden Hg-mining district // *Journal of geochemical exploration*. – 2012. – V. 123. – P. 143–151.

73. Clarkson W., Magos L. The toxicology of mercury and its chemical compounds // *Toxicology*. – 2006. – Vol. 36(8). – P. 609–662.

74. Patra M., Sharma A. Mercury toxicity in plants // *Botanical Review*. – 2000. – V. 66. – P. 379–422.

75. Obrist D. Atmospheric mercury pollution due to losses of terrestrial carbon pools? // *Biogeochemistry*. – 2007. – V. 85. – P. 119–23.

76. Gaggi C., Chemello G., Bacci E. Mercury-vapor accumulation in azalea leaves // *Chemosphere*. – 1991. – V. 22. – P. 869–872.

77. 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. 233–48.

78. Arinushkina E.V. Management in chemical analysis of soils. 2nd edition. – Moscow: MSU. – 1970. – 488 p.



79. 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.
80. 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.
81. Berlin M., Zalups R.K., Fowler B.A. Mercury. Article in: *Handbook on the toxicology of metals*. Vol. I-II, 4th edition. / Eds: Nordberg G.F., Fowler B.A., Nordberg M. – Acad. Press. Inc., USA. – 2015. – P. 1013–1075.
82. Смирнов П. М., Муравин Э. А. Агрохимия. – М.: Агропромиздат, 1991. – 288 с.
83. 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.
84. Cheng Z., Wang H.-S., Du J., Sthiannopkao S., Xing G.-H., Kim K.-W., Yasin M. S. M., Hashim J. H., Wong M.-H. Dietary exposure and risk assessment of mercury via total diet study in Cambodia // *Chemosphere*. – 2013. – Vol. 92(1). – P. 143–149.
85. Bowen H.J.M. Trace elements in biochemistry. – Acad. Press. Inc., U.S. – London. – New York. – San-Francisco. – 1976. – P. 301.
86. Польшов Б.Б. Орели элементов биосферы в эволюции организмов // *Журн. Аналит. Химии*. – 1948. – № 10. – 594–607.
87. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Методические указания по определению содержания и состава гумуса в почвах: (Минеральных и торфяных). – Л., 1975. – 105 с.
88. Morel F.M.M., Kraepiel A.M.L., Amyot M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury // *Annu. Rev. Ecol. Syst.* – 1998. – Vol. 29. – P. 543–566.
89. Fitzgerald W.F., Lamborg C.H., Hammerschmidt C.R. Marine biogeochemical cycling of mercury // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107 (2). – P. 641–662.
90. Macdonald R.W., Harner T., Fyfe J. Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data // *Sci. Total Environ.* – 2005. – Vol. 342. – P. 5–86.
91. Ullrich S.M., Piyushchenko M.A., Kamberov I.M., Tanton T.W. Mercury contamination in the vicinity of a derelict chlor-alkali plant. Part I: sediment and water contamination of Lake Balkyldak and the River Irtysh // *Sci. Total Environ.* – 2007. – Vol. 381(1–3). – P. 1–16. Pereira M.E., Lillebø A.I., Pato P., Válega M., Coelho J.P., Lopes C.B., Rodrigues S., Cachada A., Otero M., Pardal M.A., Duarte A.C. Mercury pollution in Ria de

Aveiro (Portugal): a review of the system assessment // *Environ. Monit. Asses.* –2009. – Vol. 155. – P. 39–49.

92. Bravo A.G., Cosio C., Amouroux D., Zopfi J., Chevalley P.-A., Spangenberg J.E., Ungureanu V.-G., Dominik J. Extremely elevated methyl mercury levels in water, sediment and organisms in a Romanian reservoir affected by release of mercury from a chlor-alkali plant // *Water Res.* – 2014. –Vol. 49. –P. 391–405.

93. 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.

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. 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.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Список основных публикаций по теме проекта

1. Соколова М.Г., Белоголова Г.А., Акимова Г.П., Вайшла 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
2. 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 (WOS, Scopus)
3. 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 (WOS, Scopus)
4. 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 (Scopus)
5. 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 (WOS, Scopus)
6. 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 (WOS)
7. Grebenschikova V. I., Kuzmin M.I., Doroshkov A.A., Proydakova O.A., Tsydyпова 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> (WOS, Scopus)
8. 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 (Scopus)
9. 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 (WOS, Scopus)

10. 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 (WOS, Scopus)

**Инновационные продукты, включённые в сферу обязательного государственного регулирования в 2019 г.:**

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.