

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

« ____ » _____ 2019 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

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

(промежуточный)

Номер проекта в ИСГЗ ФАНО 0350-2016-0027

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

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

Руководитель проекта

с.н.с., кандидат биол. наук _____ М.В. Пастухов

Иркутск, 2019

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР,
кандидат биологических наук _____ М. В. Пастухов
подпись (введение, раздел 3.2, заключение)

Исполнители:

доктор геолого-минералогических _____ В. И. Гребенщикова
наук подпись (раздел 1.1)

доктор технических наук _____ И. Е. Васильева
подпись (раздел 1.2)

кандидат геолого- _____ Г. А. Белоголова
минералогических наук подпись (раздел 2.1)

кандидат геолого- _____ О. Н. Гордеева
минералогических наук подпись (раздел 2.2)

кандидат геолого- _____ О. А. Складорова
минералогических наук подпись (раздел 3.1)

кандидат геолого- _____ В. И. Полетаева
минералогических наук подпись (раздел 3.2)

РЕФЕРАТ

Отчет 44 с., 19 рис., 1 табл., 42 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 научные результаты:

1. Определено распределение радиоактивных элементов в аккумулятивных горизонтах почв и снеговой воде на территории г. Ангарск, выделены ореолы повышенных концентраций U и Th, установлены предполагаемые источники их поступления;
2. Установлены основные закономерности и отличие миграционной активности Cd, Zn в почве и в её резосферной части. Представлены закономерности поведения этих элементов в органических комплексах гумусового вещества и даны общие представления о влиянии отдельных штаммов ризосферных бактерий на подвижность этих элементов в почве и поступление их в растения.
3. Проведена оценка биодоступности биофильных элементов для растений в зависимости от уровня техногенной нагрузки, изучены межэлементные взаимоотношения в почвах и растениях в природных и техногенных условиях;
4. Изучен гранулометрический и элементный состав стандартных образцов почв; оценена стабильность и прослеживаемость стандартных образцов растений;
5. На основе многолетних геохимических исследований кислых подземных вод в прибрежной зоне Северного Байкала изучены формы миграции микроэлементов пресных водах в условиях холодного климата.
6. Изучено распределение, миграция и аккумуляция потенциально токсичных элементов в системе «вода – фитопланктон – зоопланктон» Богучанского водохранилища.

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ.....	2
РЕФЕРАТ	3
СОДЕРЖАНИЕ.....	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1 Исследование особенностей изменения химического состава компонентов окружающей среды в системе: «атмосферные осадки–почва–вода» в зависимости от степени техногенной нагрузки	7
1.1 Исследование загрязнения ураном и торием компонентов окружающей среды Прибайкалья.....	7
1.2 Изучение межэлементных взаимоотношений необходимых микроэлементов и тяжелых металлов. Разработка требований к геохимическим стандартным образцам состава почв, измененных под воздействием техногенеза, и изучение стабильности стандартов растений для геоанализа.....	9
2 Влияние различных факторов на трансформацию биогеохимических процессов в системе «почва-растение» при техногенном воздействии	18
2.1 Влияние ризосферных бактерий на миграцию Cd, Zn в почвах зоны техногенеза и их поступление в растения	18
2.2 Бионакопление макроэлементов растениями и межэлементные связи в условиях с различной техногенной нагрузкой.....	20
3 Изучение специфики химического состава водных экосистем Прибайкалья при воздействии природных и техногенных факторов	24
3.1 Изучение гидрогеохимической динамики состояния кислого источника прибрежной зоны Северного Байкала	24
3.2 Изучение распределения, миграции и аккумуляции потенциально токсичных элементов в системе «вода–фитопланктон–зоопланктон» Богучанского водохранилища ..	28
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	36
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	40
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Список публикаций по теме проекта	44

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

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

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

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

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

Биофильность химических элементов – представляет собой отношение содержания химических элементов в органическом веществе к его кларку

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

Биомагнификация – увеличение концентрации химических веществ на каждой ступени экологической пирамиды, связанное с тем, что количество поглощаемой организмом пищи намного превышает его собственную массу, а химические вещества выводятся из организма не полностью

Биогеохимическая индикация – способность живых организмов аккумулировать загрязняющие вещества вблизи техногенных и природных источников

В настоящем отчете применены следующие обозначения и сокращения:

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

РФА – рентгено-флуоресцентный анализ

ЦКП – центр коллективного пользования

ПДК – предельно допустимая концентрация

АМЗ – Ангарский металлургический завод

МЗ – мышьяковый завод

СО – стандартный образец

ХСС-1 – состав хвои сосны (стандартный образец)

ЛБ-1 – лист березы (стандартный образец)

ТР-1 – травосмесь (стандартный образец)

ЭК-1 – элодея канадская (стандартный образец)

K_b – коэффициент биологического накопления

$K_{бмф}$ – коэффициент биомагнификации

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

ВВЕДЕНИЕ

Техногенная эмиссия в природную среду большого количества элементов и значительное увеличение их концентраций нарушает естественную геохимическую обстановку биосферы и приводит к ухудшению условий существования не только животных и растений, но и самого человека. Исследование геохимических циклов химических элементов в биосфере является одним из наиболее общих и продуктивных подходов к решению вопросов антропогенной трансформации биосферы. Такие исследования важны не только для понимания глобальной эволюции биосферы. Особое значение они приобретают для регионального и локального прогноза экологической ситуации в условиях изменяющейся природной и антропогенной обстановки. Из поставленной выше фундаментальной проблемы вытекает цель проводимых по проекту 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. Создание эталонных геохимических объектов (стандартных образцов) и совершенствование аналитических методик для изучения и оценки состояния окружающей среды. Изучить процессы мобилизации-иммобилизации химических элементов в почвах и влияние их на биодоступность для растений, провести биогеохимические исследования преобразований в системе «почва-растение» под воздействием различных штаммов ризосферных бактерий в зонах техногенного воздействия. Для реализации поставленной цели на 2 этапе исследования в 2018 г. были решены следующие поставленные задачи: 1. Исследовано распределение и степень загрязнения ураном и торием компонентов окружающей среды г. Ангарск (Прибайкалье). 2. Изучено фазовое состояние тяжелых металлов Cd, Zn в техногенных почвах и особенности их аккумуляции в растениях. Проведена оценка влияния почвенных бактерий на миграцию этих элементов в почвах зоны техногенеза и их поступление в растения. 3. Изучены биодоступность основных элементов питания растений (Ca, Mg, K, Mn, P и др.) и межэлементные взаимоотношения биофильных элементов и тяжелых металлов в почвах с различной степенью техногенного загрязнения. 4. Разработаны требования к геохимическим стандартным образцам состава почв, измененных под воздействием техногенеза, и изучена стабильность стандартов растений для геоанализа. 5. Изучена гидрогеохимическая динамика состояния кислого источника прибрежной зоны Северного Байкала. 6. Исследованы особенности поведения потенциально токсичных элементов в системе «вода – фитопланктон – зоопланктон» Богучанского водохранилища.

1 Исследование особенностей изменения химического состава компонентов окружающей среды в системе: «атмосферные осадки–почва–вода» в зависимости от степени техногенной нагрузки

1.1 Исследование загрязнения ураном и торием компонентов окружающей среды Прибайкалья

Проведены исследования распределения радиоактивных элементов (U, Th) в почвах и снеговой воде на селитебной и промышленной территории г. Ангарск. В градостроительном плане г. Ангарска (Прибайкалье) промышленная и жилая зоны разделены природной лесозащитной полосой. В промышленной зоне находятся несколько заводов и ТЭЦ, которые вносят свой вклад в загрязнение города. Нефтехимическая компания и электролизный химический комбинат по переработке урана являются крупнейшими предприятиями Ангарска. Теплоэнергетика представлена несколькими крупными ТЭЦ (рисунок 1.1.1), которые строились одновременно с комбинатами для их тепло- и энергообеспечения.

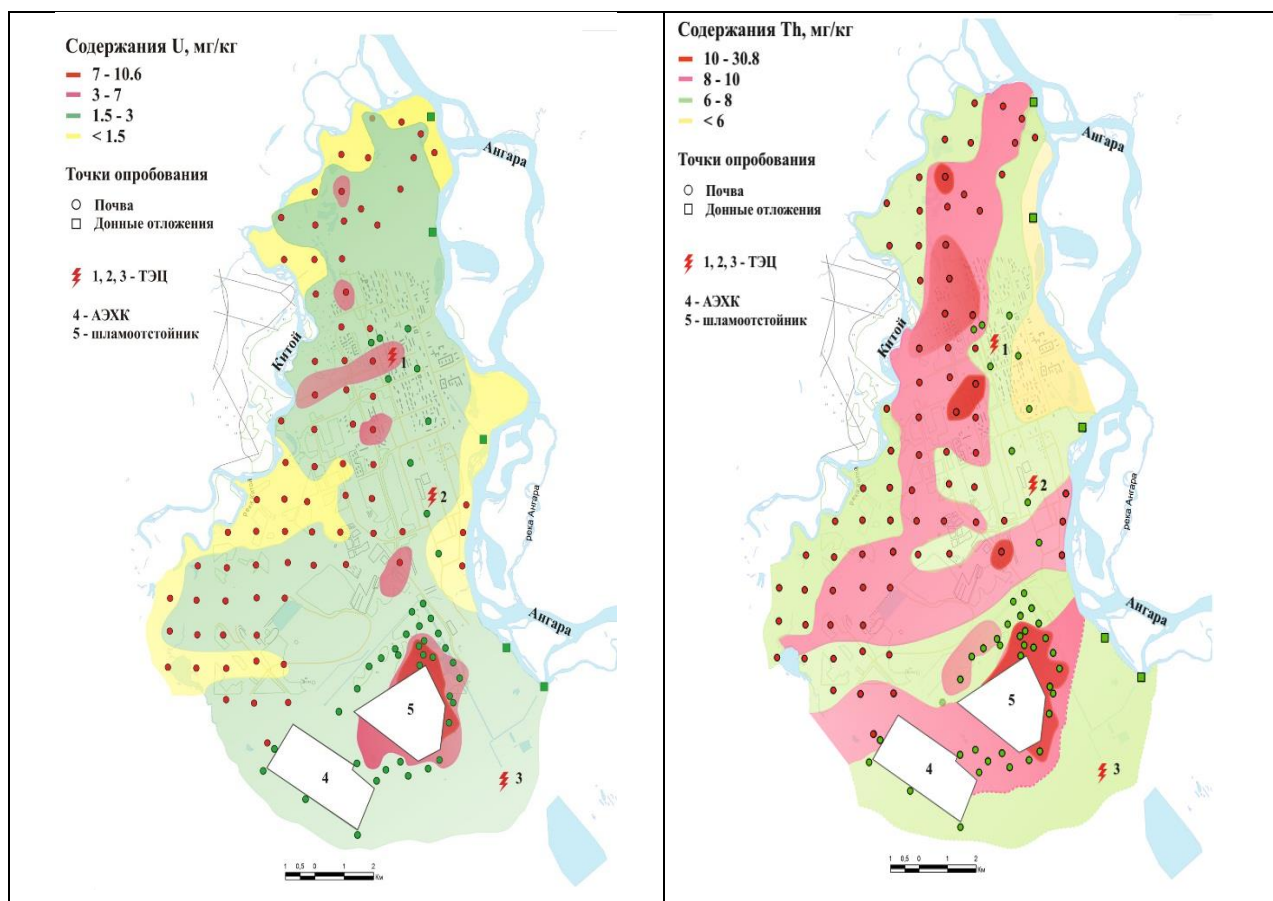


Рисунок 1.1.1 – Распределение содержаний урана и тория в почвенном покрове г. Ангарска и его окружения (красные точки – жилая зона, зеленые – промышленная зона города).

Почвенный покров Ангарска относится к категории «допустимого» по уровню загрязнения радиоактивными элементами. Содержания урана находятся в пределах 0,5–10,6 мг/кг, тория – 1,8–30,8 мг/кг. Региональный фон Прибайкалья для U – 2,01 мг/кг, для Th – 6,26 мг/кг. Корреляция между содержаниями U и Th в почвенном покрове в Ангарске отчетливо намечается только для нарушенных почв промышленных зон (рисунок 1.1.2). Превышение значений фона наблюдается на некоторых условно «аномальных» участках в почвах и донных осадках вблизи ТЭЦ, их гидро- и шламоотстойников, вокруг федеральной автотрассы Иркутск-Красноярск. Растворенные формы урана и тория частично попадают в воду р. Ангары из дренажных канав вокруг отстойников.

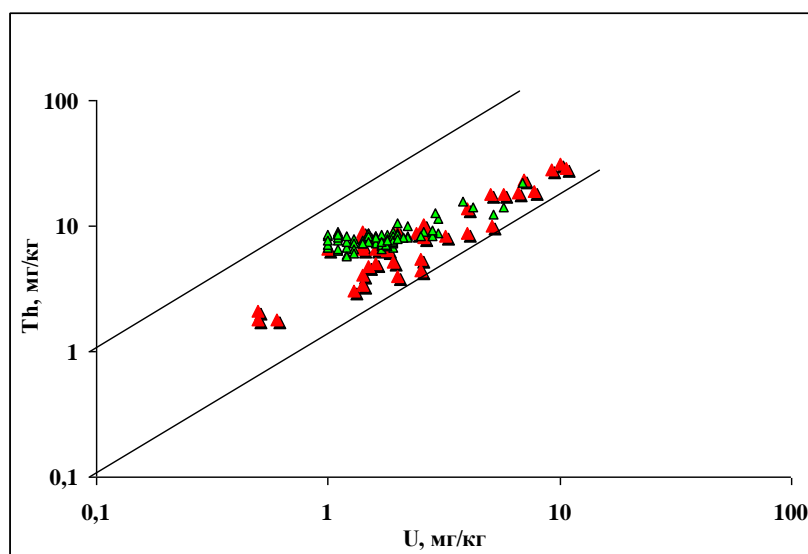


Рисунок 1.1.2 – Зависимость содержаний урана и тория в почвенном покрове г. Ангарска (зеленое – жилой сектор, красное – промзона).

Установлено, что источником повышенных содержаний радиоактивных и других токсичных элементов (S, Zn, Pb, Cu, Cr, Ni) является местный уголь (Иркутский угольный бассейн), зола ТЭЦ и нефтегазоперерабатывающее предприятие. Ранее нами отмечено [1, 2], что содержание U в золе углей составляет 9–22 мг/кг, а Th – 18–65 мг/кг, а кларк радиоактивных элементов в золе углей для U составляет 15 ± 1 мг/кг, а для Th – 23 ± 1 мг/кг.

Исследования снегового покрова на территории г. Ангарска показали, что повышение содержаний U и Th в снеговой воде фиксируется только вблизи нахождения нефтехимического предприятия (рисунок 1.1.3), что отмечалось ранее российскими и зарубежными исследователями [3-5 и др.]. Это свидетельствует о аэротехногенном поступлении радионуклидов при переработке нефти и газа. Полученные данные

свидетельствуют о том, что угольные ТЭЦ влияют в первую очередь на почвенный покров, а нефтегазоперерабатывающие предприятия – на состав аэрозольных выпадений.



Рисунок 1.1.3 – Содержание урана в снеговой воде промышленной и жилой зонах г. Ангарска и западного побережья озера Байкал.

В промышленной зоне Ангарска величина мощность экспозиционной дозы (МЭД) возрастает – 0,23–0,34 мкЗв/ч, при этом максимальное значение отмечается вблизи территорий ТЭЦ. В жилой части города и его окрестностях величина МЭД низкая и составляет 0,14–0,18 мкЗв/ч. В качестве допустимого естественного радиационного фона уровень МЭД внешнего гамма-излучения принят 0,33 мкЗв/ч (0,27–0,57).

Влияние электролизного химического комбината по переработке и обогащению урана на окружающую среду г. Ангарска не установлено. Показано, что буферная емкость экосистемы Ангарска относительно радионуклидов и уровня МЭД гамма-излучения не достигла критического уровня и соответствует региональным фоновым параметрам.

1.2 Изучение межэлементных взаимоотношений необходимых микроэлементов и тяжелых металлов. Разработка требований к геохимическим стандартным образцам состава почв, измененных под воздействием техногенеза, и изучение стабильности стандартов растений для геоанализа

Загрязнение окружающей среды токсичными элементами и получение экологически чистых продуктов питания – тесно связанные между собой глобальные экологические проблемы. Наилучшим образом о неблагоприятных условиях

произрастания растений свидетельствуют сдвиги в соотношениях между элементами [6-8].

Изучение межэлементных отношений в почвах и растениях предусматривает разработку необходимых для этого инструментов, таких как:

- современные методики химического анализа для определения валовых содержаний элементов и их подвижных форм в почвах;
- стандартные образцы состава почв и растений для обеспечения достоверности результатов химического анализа;
- составление рациональных схем получения данных химического анализа о составе сопряженных сред "почва–растение";
- формирование критериев сбора экспериментальных данных и алгоритмов математической обработки данных при оценивании уровня загрязненности почв и биодоступности элементов.

Из литературных данных известно, что содержания щелочных элементов (K, Na, Li, Rb и Cs) и их отношения между собой являются информативными характеристиками как плодородия, так и загрязнения (засоленности, элементного и радиоактивного загрязнения) почв, а отношение K/Rb для определенных видов растений меняется только при загрязнении почв, на которых они произрастают. Поэтому для одновременного определения пяти щелочных элементов (Na, K, Li, Rb и Cs) в широком диапазоне их содержаний был предложен способ открытого кислотного разложения порошковых образцов разнообразного состава. Анализ методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии выполняется на современном многоканальном спектрометре Колибри-2 (ООО "ВМК-Оптоэлектроника", РФ), что обеспечивает повышение точности результатов, сокращение временных затрат (рисунок 1.2.1), снижение стоимости и дает дополнительную информацию о присутствии Ca, Mg и Sr, полезную для предварительной классификации проб по кремнекислотности и подбора контрольных образцов для рутинного анализа.

Методические рекомендации по разработке рациональных схем анализа почв для проведения экологического мониторинга и оценки уровня опасности загрязнения [6, 8-11] конкретизированы и дополнены необходимыми этапами аналитических исследований неорганических соединений в почвенных пробах [12]. Апробация предложенных критериев сбора экспериментальных данных и алгоритмов их статистической обработки выполнена на примере почв г. Улан-Батор [13, 14]. Для изучения источников поступления

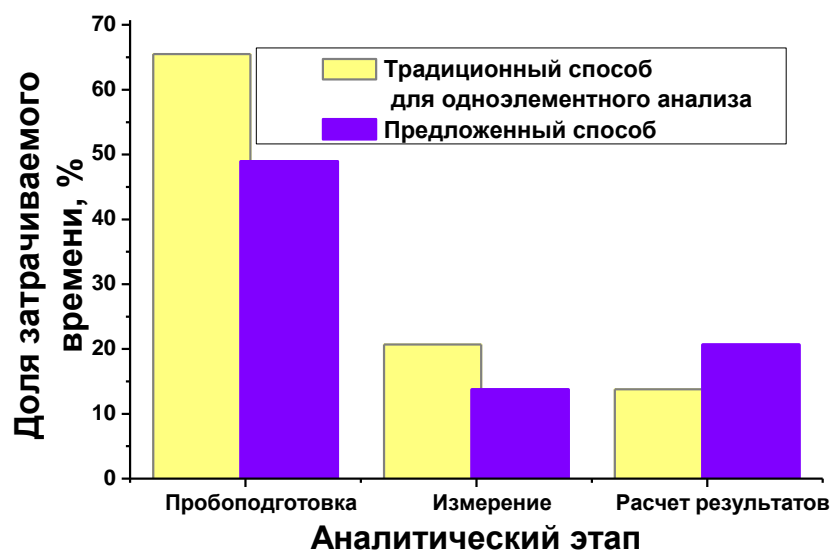


Рисунок 1.2.1. – Временные затраты на этапах анализа геологических проб, подготовленных традиционным и предложенным способами, при использовании многоканального спектрометра «Колибри-2».

потенциально токсичных элементов (Ag, As, B, Ba, Bi, Co, Cd, Cr, Cu, F, Ge, Mo, Mn, Li, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Tl, V и Zn) в почвы г. Улан-Батор данные о микроэлементном составе 325 проб были обработаны с использованием многомерного статистического анализа. Микроэлементы в поверхностных почвах имеют положительно искажённые распределения, и с помощью факторного анализа разделены на пять групп. Их географическое распределение указывает на значимое антропогенное влияние пыле-аэрозольных выбросов от сжигания угля (теплоэлектростанции и юрточная застройка). Из-за преобладающих направлений ветра (западное и северо-западное) почвы центральной части города загрязняются продуктами горения (рисунок 1.2.2).

Для обеспечения единства измерений в химическом анализе природных сопряженных сред "почва–растение" начата разработка комплекта из стандартных образцов (СО) почв с разной степенью техногенной нагрузки (рисунок 1.2.3). Шесть почв – кандидатов в стандартные образцы – были отобраны в окрестностях г. Свирска (Черемховский р-н, Иркутская обл.). Территория отбора представлена агроландшафтами, техногенными комплексами и характеризуется неблагоприятной экологической обстановкой при прочих равных условия почвообразования (климатические, геологические). Коренными породами являются доломитизированные известняки ангарской свиты нижнего кембрия, а также юрские песчаники. Почвообразующие породы представлены элювием известняков и делювием песчаников.

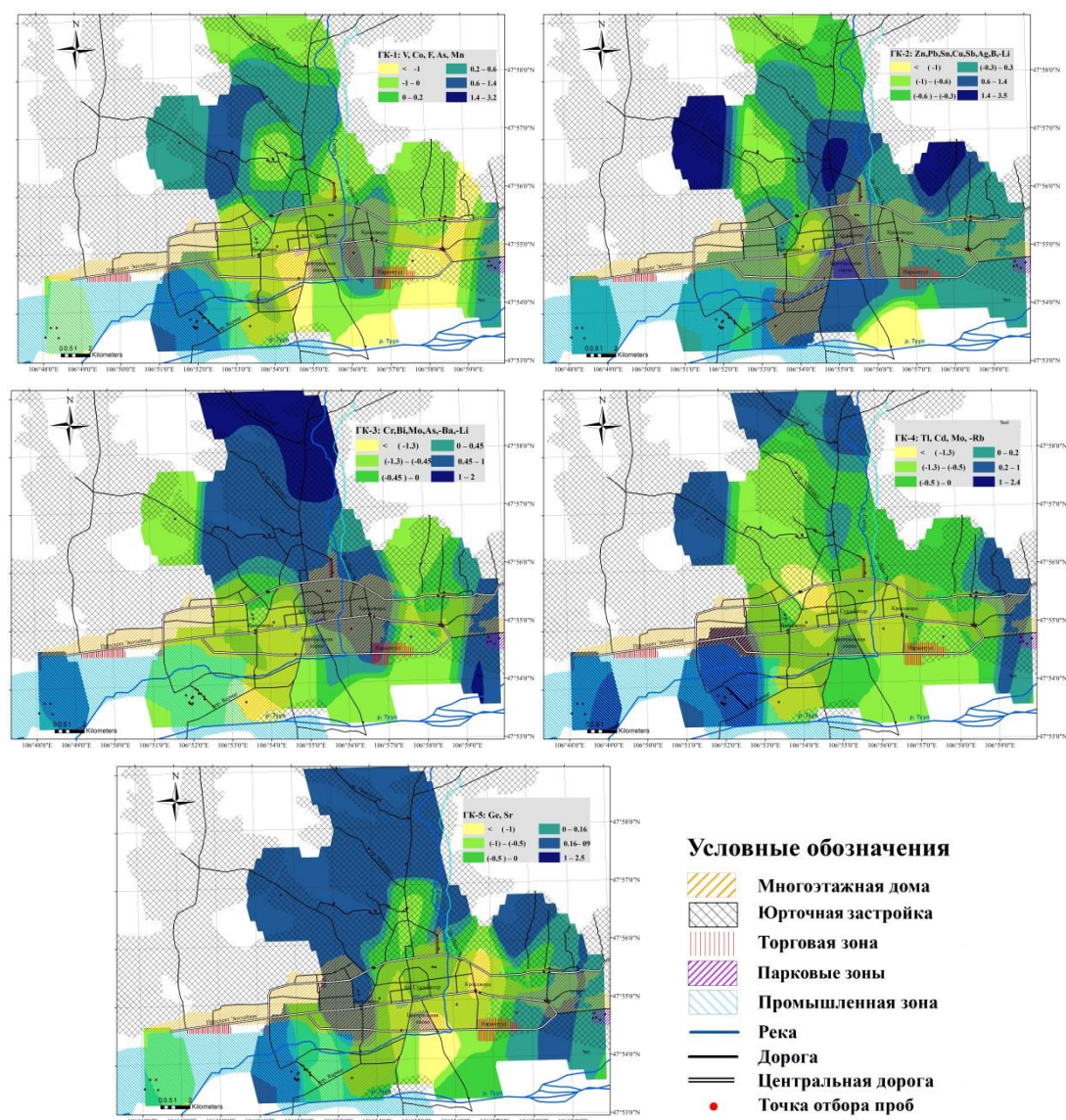


Рисунок 1.2.2. Географическое распределение пяти факторов варибельности изученных микроэлементов в почвах г. Улан-Батор

Одна из проб, фоновая (наименее загрязненная) почва СВ-6, представляет собой верхнюю часть (~ 25 см) почвенного профиля чернозема, разрез которого заложен в 8,5 км ниже по течению р. Ангары от г. Свирска, в днище пади Большой Унен. Вес образца СВ-6 составил примерно 5.5 кг; вес каждой из проб СВ-1÷СВ-5 – около 20 кг. После просушивания от каждой пробы отобраны массы от 0.5 до 1.5 кг и ситованием разделены на 4 четыре фракции каждая (таблица 1.2.1).

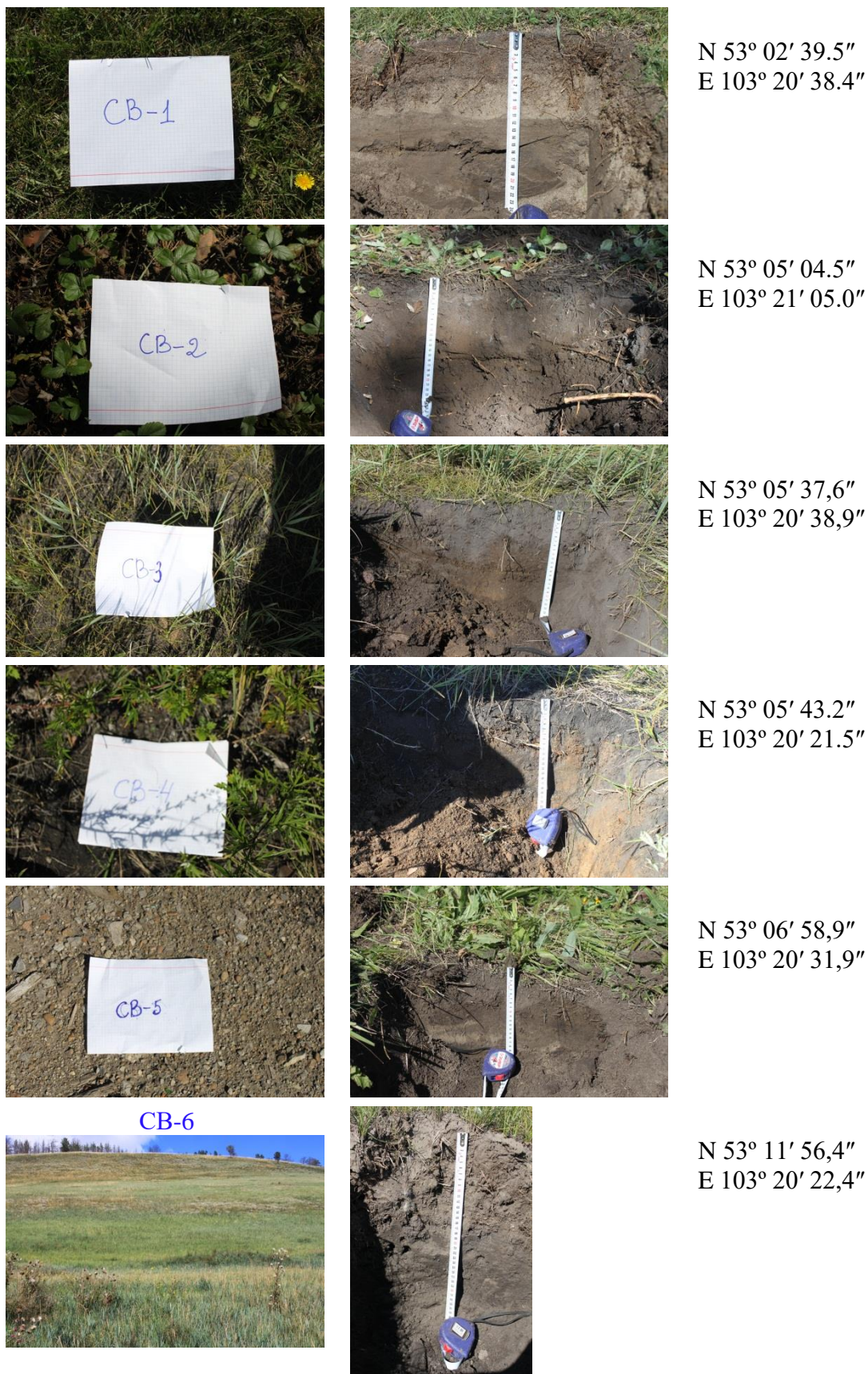


Рисунок 1.2.3 – Вид почвенных профилей в месте отбора и координаты точек отбора почвенных проб

Таблица 1.2.1 – Процентное соотношение фракций разной крупности в пробах почв

Проба	Размеры фракций, мм			
	0.250...0.100	0.100...0.063	0.063...0.025	<0.025
СВ-1	36,2	9.2	47.5	6.7
СВ-2	22.3	7.8	62.1	6.8
СВ-3	63.7	26.5	5.0	4.5
СВ-4	40.3	19.1	31.7	7.8
СВ-5	67.7	11.4	16.	3.4

В каждой из фракций определены содержания более 40 макро-и микроэлементов, в том числе органического углерода (Сорг). Однако корреляции между содержаниями элементов и крупностью частиц в разных фракциях не выявлены.

Вариации отношения валовых C_{max} / C_{min} в пробах СВ-1÷СВ-5 составили:

1.3÷4 для Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Rb, Cs, Ba, Sr, P, Ti, Zr, Nb, La, Y, Ni, Co, V, Cr, W, Sn, Be, Sc, Ga, Ge, Tl и Cd;

4÷6 – для Li, B, Mn, Mo и Zn;

> 20 – для Cu и Hg;

30-100 – для Pb, Ag, Sb и Bi;

> 400 – для As.

Вследствие техногенного загрязнения почв уровни содержания токсичных элементов As, Hg, Cd, Bi, Pb, Ag, Sb, Tl, Cu, Zn, W и Mo существенно превышают допустимые значения для сельскохозяйственных почв в образцах СВ-1÷СВ-5. Благодаря широкому диапазону вариаций содержаний токсичных элементов в отобранных почвенных пробах, разрабатываемый комплект СО можно будет использовать не только для верификации аналитических методик и контроля качества результатов измерений, но также для градуировки существующих и аттестации новых методик анализа почв, основанных на разных химических, физических и физико-химических принципах.

Однако, для выполнения методик химического анализа требуется чтобы диаметр 80-90 % частиц порошка материала стандартного образца не превышал 0.080 мм [15-18]. Почвы имеют более высокую твердость, чем растения, сложный и неоднородный компонентный состав, поэтому для измельчения почв и растений применяют разные схемы, используют оборудование с различными техническими характеристиками.

В выполненной работе [19] даны составленные на основе существующих рекомендаций [9, 15] и испытанные на конкретных объектах схемы пробоподготовки почв и растений – кандидатов в СО (рисунок 1.2.4). Пробу фоновой почвы СВ-6 высушили при контроле температуры (не более 30°C) и влажности (не более 80%), удалили инородные

включения (корни, гравий, мусор). Далее вещество почвы измельчили вручную и просеяли через сито с диаметром отверстий 2 мм, подготовив к истиранию до требуемой аналитической крупности. Растения (стебли, листья и плоды) делили на фрагменты небольшого размера и сушили при температуре 50-60°C, а затем измельчали до крупности аналитической пробы [15].

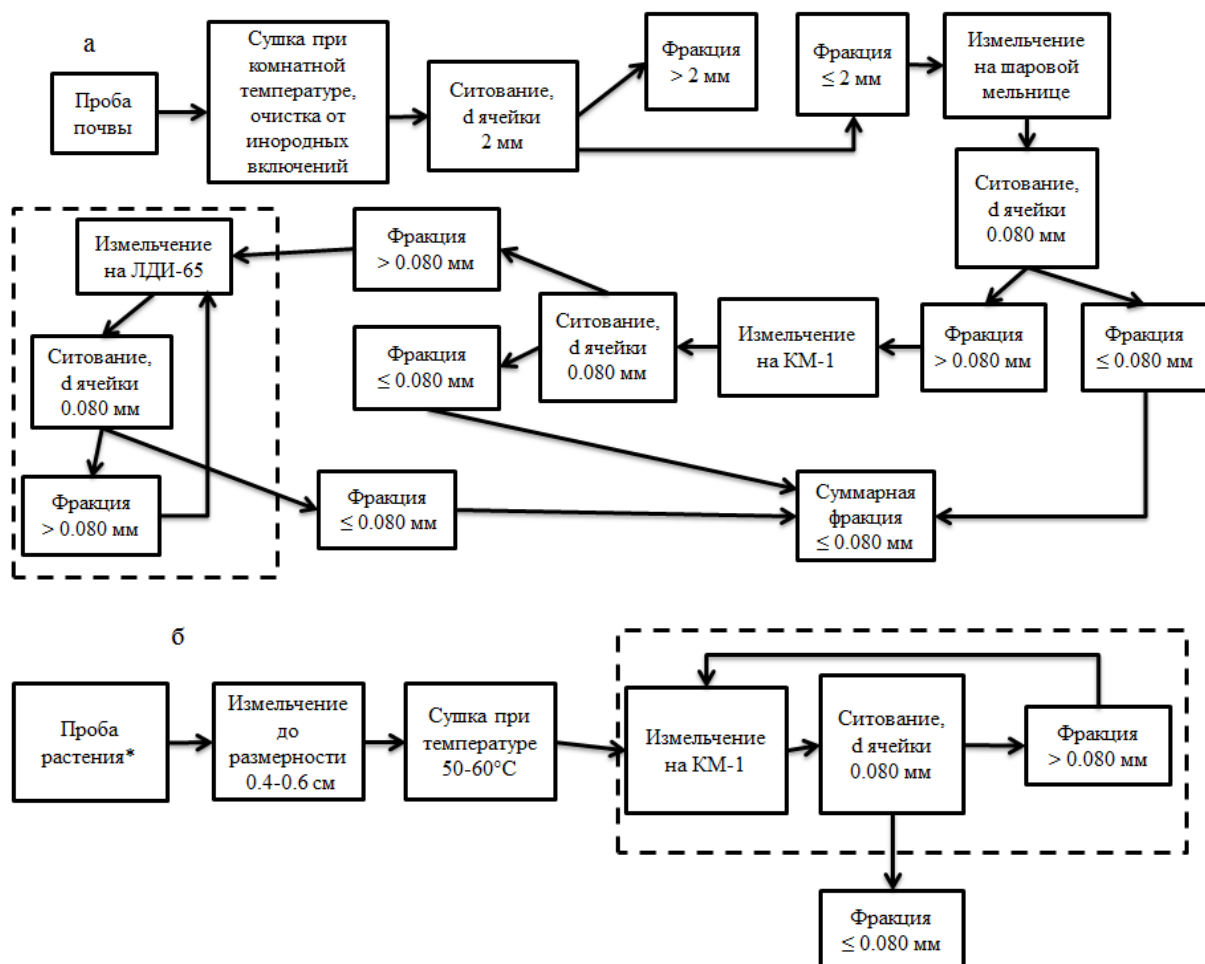


Рисунок 1.2.4 – Схема пробоподготовки: а – почв; б – растений.

Выделенные пунктиром блоки операций повторяются несколько раз до получения фракции необходимого размера.

* – последовательность действий (измельчение и сушка растений) может изменяться, в зависимости от вида подготавливаемой части (стебель, листья, корни, плоды).

Были проведены эксперименты по выбору времени измельчения почвы на барабанно-шаровой мельнице конического типа ДЛЩ. Время измельчения на шаровой мельнице составило около 15 минут. Для доизмельчения фракции > 0.080 мм использовали вибрационную микромельницу KM-1 (порциями по 50 г, время измельчения 5 минут) и дисковый истиратель ЛДИ-65. При автоматизированном и ручном ситовании проб массой

150-200 г использовали сита Fritsch с размером ячеек 0.071 мм и Retsch – 0.080 мм. При автоматическом ситовании истертой пробы с использованием вибрационного грохота Анализетте-3 процесс длился более 15 минут, наблюдалось слипание частиц и завышение процента частиц размером > 0.08 мм. Поэтому в схеме пробоподготовки почв использовали только ручное ситование на ситах Fritsch. Время ситования одной порции (~ 150 г) составляет около 5 минут. По итогам проведенных экспериментов приготовлена проба СВ-6 (суммарный вес ~5 кг). Предварительная оценка гранулометрического состава вещества почвы СВ-6 – кандидата в СО – выполнена ручным ситованием. Фракция частиц размером менее 0,08 мм составила 88 %, более 0,08 мм – 12 %. При анализе методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии мелкой и крупной фракций почвы СВ-6 содержания 40 макро- и микроэлементов оказались близкими в пределах точности результатов, что свидетельствует об удовлетворительной однородности приготовленного порошка. Однако для Li, Zr, Zn и Cr расхождения оказались существенными, и потребовалась дополнительная гомогенизация вещества пробы СВ-6. Данные для оценки однородности распределения элементов в порошке почвы получены с использованием многоэлементной методики атомно-эмиссионного анализа по способу просыпки-вдувания порошка в плазму дугового разряда [20, 21]. Результаты анализа показали, что использование подобранных условий измельчения для подготовки почв и растений обеспечивают получение гомогенных и представительных проб с преобладанием фракций частиц ≤ 0.08 мм.

Известно, что хвойные древесные растения используют как круглогодичные биоиндикаторы загрязнения воздушной среды и почв [6, 7, 22-25]. Однако дефицит достоверных и сопоставимых между собой результатов химического анализа является основной причиной недостаточного изучения межэлементных соотношений в почвах и растениях при изменении уровня антропогенной нагрузки. Для обеспечения достоверности результатов анализа, получаемых разными методами, был создан новый стандартный образец (СО) состава хвои сосны сибирской ХСС-1 (*Pinus Sylvestris*), в котором аттестованы содержания 28 элементов. В аналогичном SRM 1575a хвои сосны (*Pinus taeda*) [26] аттестованы 25 элементов. В этих СО близки содержания 10 элементов (K, Ca, Mg, P, Na, Zn, Cu, Ni, Ba и B), а для содержания Al, Fe, Mn, Pb, Co, Rb, Cs и Sc отличаются от 2 до 10 раз. Межлабораторный эксперимент для установления метрологических характеристик СО ХСС-1 был спланирован согласно ISO Guide 35-2015, для оценивания прослеживаемости использованы СО состава элодеи канадской ЭК-1, травосмеси Тр-1 и листа берёзы ЛБ-1 (ГСО 8921-2007, 8922-2007, 8923-07). Стабильность вещества этих СО в условиях естественного старения была подтверждена проведением

системных аналитических исследований, которые показали, что использованный в ИГХ СО РАН способ приготовления СО растительных материалов обеспечивает их длительную сохранность и возможность целевого использования в течение не менее 20 лет [27].

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

2.1 Влияние ризосферных бактерий на миграцию Cd, Zn в почвах зоны техногенеза и их поступление в растения

Основной целью исследований являлось изучение влияния ризосферных бактерий *Bacillus mucilaginosus* и *Bacillus megaterium var. phosphaticum* на формы нахождения Cd и Zn в почве ризосферы и особенности их аккумуляции в растениях. В проведенном эксперименте при изучении соединений Cd и Zn использовали метод последовательных вытяжек из прикорневой части почв с различной техногенной нагрузкой. Изучено распределение содержания этих элементов в контрольной почве, без внесения бактерий, и инокулированной двумя штаммами указанных бактерий при выращивании на этих почвах овса и пшеницы. Процентное распределение, выделенных фракций в почве, относительно их суммы, показано на рисунке 2.1.1, на примере выращивания овса.

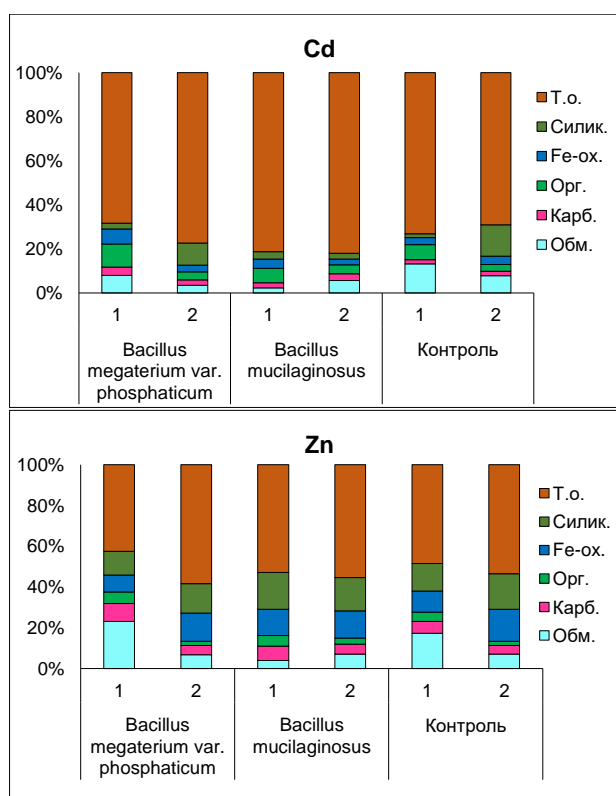


Рисунок 2.1.1 – Распределение содержания Cd (процент от суммы фракций) в постадийных вытяжках из ризосферной зоны почвы с почвенными бактериями и в исходной контрольной почве ризосферы при выращивании пшеницы и овса. Фракции: обм. – легкообменная; карб. – карбонатная; орг. – органическая; Fe-ох. – гидроксидов Fe; силик. – легко разрушаемых силикатов; т. о. – остаточная фракция. Участки: 1- 10 м; 2 –

500 м от отвалов АМЗ.

Установлено, что Cd в почве преимущественно находится в твердом остатке, в отличие от цинка, который более подвижен, может также находиться в форме с гидроксида Fe и связан с глинистыми минералами, особенно при воздействии штамма *Bacillus megaterium var. phosphaticum*. Кадмий проявляет большее сродство с органическим веществом почв (рисунок 2.1.1). Детальное изучение гумусового вещества почв показало максимальное закрепление кадмия с гуминовыми кислотами (1,8 - 2,5 мг/л), которые отличаются наименьшей подвижностью. В тоже время, инокуляция почв ризобактериями *Bacillus megaterium var. phosphaticum* инициирует увеличение содержания кадмия и в более подвижных фракциях органики, связанных с фульвокислотами до 1,65 мг/л, относительно контрольных почв 0,91мг/л. Высокая биодоступность кадмия в биосфере определяется его способностью входить в хелатные соединения и накапливаться в растениях. Это объясняет влияние ризобактерий на накопление кадмия в корневой системе растений, относительно контроля, в нашем эксперименте. В отличие от кадмия, цинк в гумусовом веществе почв более подвижен, так как преимущественно связан с фульвокислотами, которые более мобильны в почве. Содержания цинка в растениях, выращенных на почвах с добавлением бактериальных препаратов, характеризуются пониженными концентрациями этого элемента, в связи с иммобилизацией его ризобактериями в почве. В некоторых случаях он может концентрироваться на корнях растений за счет его сорбции ризобактериями, главным образом штаммом *Bacillus megaterium var. phosphaticum*. Цинк, в отличие от Cd, менее токсичный элемент и обладает эссенциальными свойствами, поэтому Zn может накапливаться бактериями, образуя биопленки на корнях растений, и концентрироваться в ризосферной части почвы в различных фракциях. Установлено, что штамм *Bacillus megaterium var. phosphaticum* обладает большей биохимической активностью, устойчивостью к токсичным воздействиям Cd и способностью иммобилизации кадмия в почве. Это подтвердил и лабораторный эксперимент (рисунок 2.1.2).

Зона подавления роста у штамма *Bacillus mucilaginosus* при высокой концентрации ацетата кадмия в растворе намного выше, чем у *Bacillus megaterium var. phosphaticum*. Несмотря на то, что Cd обладает очень высокой токсичностью для микроорганизмов, данный штамм бактерий способен адаптироваться в присутствии высоких концентраций Cd в растворе, что также указывает о перспективности использования *Bacillus megaterium var. Phosphaticum* для биоремедиации.

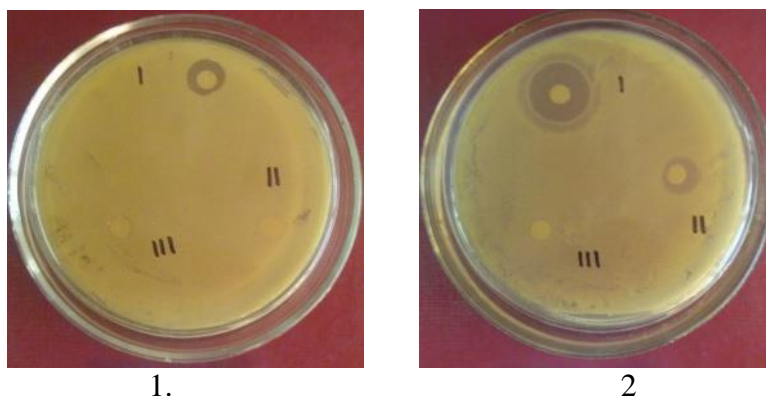


Рисунок 2.1.2 – Влияние ацетата кадмия в концентрациях: I - 250 мг/л; II- 25 мг/л; III- 2,5 мг/л на рост бактерий: 1 – *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum* и 2 – *Bacillus mucilaginosus*.

Установлено, что штамм *Bacillus megaterium* var. *Phosphaticum* обладает большей биохимической активностью, устойчивостью к токсичным воздействиям Cd и способностью иммобилизации кадмия и цинка в почве и в корневой системе растения, чем *Bacillus mucilaginosus*. Полученные результаты указывают на перспективность использования штамма *Bacillus megaterium* var. *Phosphaticum* для разработки новых биотехнологий при детоксикации почв с высоким содержанием Cd и Zn.

2.2 Бионакопление макроэлементов растениями и межэлементные связи в условиях с различной техногенной нагрузкой

С целью исследования миграции макроэлементов в системе «почва-растение» на техногенной территории были изучены особенности бионакопления макроэлементов дикорастущими и сельскохозяйственными растениями на примере гг. Свирск (мышьяковый завод, МЗ) и Усолье-Сибирское («Усольехимпром», УХП). Измерение концентраций макроэлементов в почвах и растениях осуществлялось методом РФА в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. В группе макроэлементов наибольшие концентрации в дикорастущих растениях характерны для Са, особенно вблизи мышьякового завода. Это обусловлено тем, что Са является важным структурным элементом растительной клетки [28]. В растениях Са проявляет антагонизм со многими тяжелыми металлами, участвуя в их иммобилизации [6], поэтому максимальное бионакопление Са вблизи отвалов МЗ может быть защитной реакцией растения на экстремальные условия произрастания. Антагонистами тяжелых металлов являются и Р, К, Mg [6], также в значительных количествах накапливающиеся в дикоросах. В растениях

окрестностей г. Свирска повышаются, относительно промплощадки завода, концентрации биофильных Р и Мп, а содержание Na, напротив, понижается (рисунок 2.2.1).

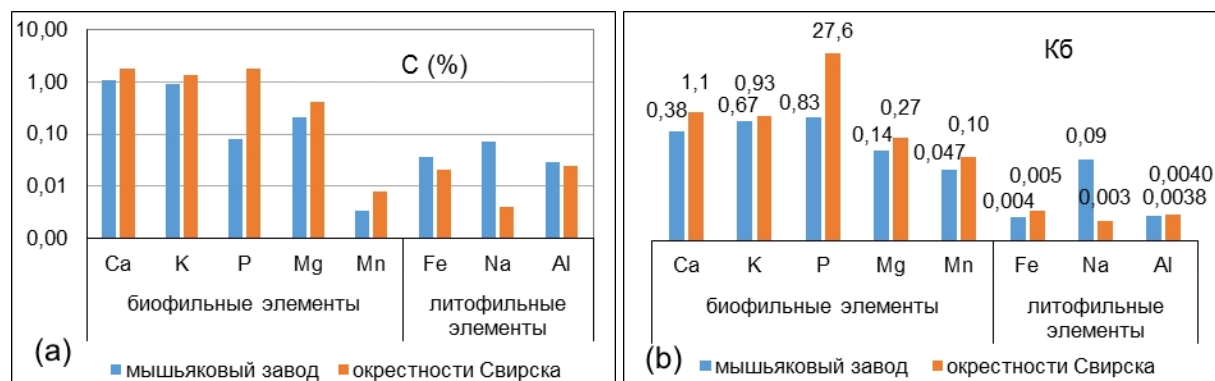


Рисунок 2.2.1. Концентрации элементов в травах (а) и Кб (б) на примере кровохлебки аптечной техногенного участка г. Свирска и на удалении от него

Натрий, как и Al, не являются необходимыми элементами питания растений, поэтому рост концентраций Na и Al в растениях техногенной зоны можно рассматривать, как нарушение элементного баланса. Известно, что Na отчасти может компенсировать недостаток K для растений [29], не являясь физиологическим аналогом калия. Согласно данным [30] количество подвижного K в почвах, необходимого для нормального роста растений, составляет 150 мг/кг. Содержание подвижного K в свирских почвах составляет 12-43 мг/кг (минимум в техноземах), что указывает на недостаток его для растений.

Известно, что химический состав растений относительно стабилен. Проведенные исследования подтверждают этот факт. Снижение концентраций изученных макроэлементов в дикорастущих растениях происходит в ряду:

Паслен, МЗ, г. Свирск:	Ca – K – Mg – P – Fe, Na – Al – Mn
Кровохлебка, МЗ, г. Свирск:	Ca – K – Mg – P – Na – Fe – Al – Mn
Кровохлебка, окрестности г. Свирска:	Ca, P – K – Mg – Fe, Al – Mn, Na
Кровохлебка, окрестности г. Усолье-Сибирское	Ca – K – Mg, P – Al – Fe – Na – Mn
Кровохлебка, побережье оз. Байкал:	Ca – K – Mg – P – Al – Fe – Mn – Na
Лист березы, окрестности г. Свирска:	Ca, P – K – Mg – Fe, Mn, Al – Na
Лист березы, окрестности г. Усолье-Сибирское	Ca – K, P – Mg – Al – Mn – Fe – Na
Лист березы, побережье оз. Байкал:	Ca – K – Mg – P – Mn – Al – Fe – Na

Из этих данных видно, что такие элементы, как Na и Al, на незагрязненных участках (оз. Байкал) и на участках, удаленных от техногенных зон (окрестности городов) находятся преимущественно на последнем месте. В условиях интенсивного техногенного

загрязнения (промплощадка МЗ, г. Свирск) происходит увеличение концентраций Na и Al в растениях.

Коэффициенты биологического накопления (Кб) макроэлементов отражают концентрации этих элементов в растениях (рисунок 2.2.1). Максимальные Кб биофильных и минимальные Кб литофильных элементов характерны для окрестностей г. Свирска. В техногенной зоне г. Свирска Кб Na значительно выше.

Накопление макроэлементов овощами имеет свои особенности. Снижение концентраций макроэлементов в сельскохозяйственных растениях происходит в ряду:

Капуста, г. Свирск:	K – Ca – P – Mg – Fe – Mn, Na – Al
Капуста, Усть-Ордынский округ:	K – Ca – P – Mg – Fe – Mn – Al
Картофель, г. Свирск:	K – P – Mg – Ca – Fe – Al – Na – Mn
Картофель, г. Усолъе-Сибирское:	K – P – Mg – Na – Ca – Al – Fe – Mn
Морковь, г. Свирск:	K – P – Na – Ca – Mg – Al – Fe – Mn
Морковь, г. Усолъе-Сибирское:	K – P – Na – Ca – Mg – Al – Fe – Mn

Корне- и клубнеплоды овощей извлекают из почв в первую очередь необходимые элементы питания K и P независимо от степени загрязнения почвы. Минимальные содержания в овощах характерны для Al, Fe и Mn. Для листовых овощей (капуста), по сравнению с корне- и клубнеплодами, характерны более высокие содержания структурного элемента клетки Ca, а также Mn, участвующего в процессах фотосинтеза. Наблюдается увеличение концентраций Na в овощах гг. Свирск и Усолъе-Сибирское, особенно в моркови; количество Na выше, чем в дикорастущих растениях, что определяется как видовыми различиями растений, так и природно-техногенными факторами. Среди природных факторов можно выделить повышенные содержания Na в пахотных усольских почвах. Для г. Свирска характерно техногенное полиэлементное загрязнение, в том числе натрием. Это привело к увеличению содержаний Na в почвах относительно кларка и, в свою очередь, вызвало рост бионакопления Na. В пахотных почвах г. Свирска подвижность Na выше, чем в техноземах, что также влияет на накопление его овощами. Некоторые овощные культуры требовательны к Na при недостатке K. В их числе морковь, в меньшей степени картофель и капуста. Тем не менее, вопрос о биофильности Na для растений остается открытым.

Таким образом, при техногенном загрязнении почв нарушается элементный баланс и межэлементные взаимоотношения в растениях, которые проявляют различные адаптационные свойства по самосохранению и регулированию накопления макроэлементов, участвующих во многих важных метаболических процессах. Однако длительное воздействие техногенеза приводит к снижению устойчивости растений к

вредителям, болезням и др., а в конечном итоге к подавлению естественных растительных сообществ и формированию специфических. Недостаток главных элементов питания (N, P, K) снижает урожайность сельскохозяйственных культур.

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

3.1 Изучение гидрогеохимической динамики состояния кислого источника прибрежной зоны Северного Байкала

В 2013 г. нами был обнаружен уникальный для Байкальской рифтовой зоны холодный кислый источник, располагающийся в левом борту р. Большая Черемшанная Северного Прибайкалья (рисунок 3.1.1) и характеризующийся повышенным содержанием сульфатов и многих микроэлементов [31]. Определение микроэлементов в воде выполнено методом ICP-MS на масс-спектрометре ELEMENT-2 в ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

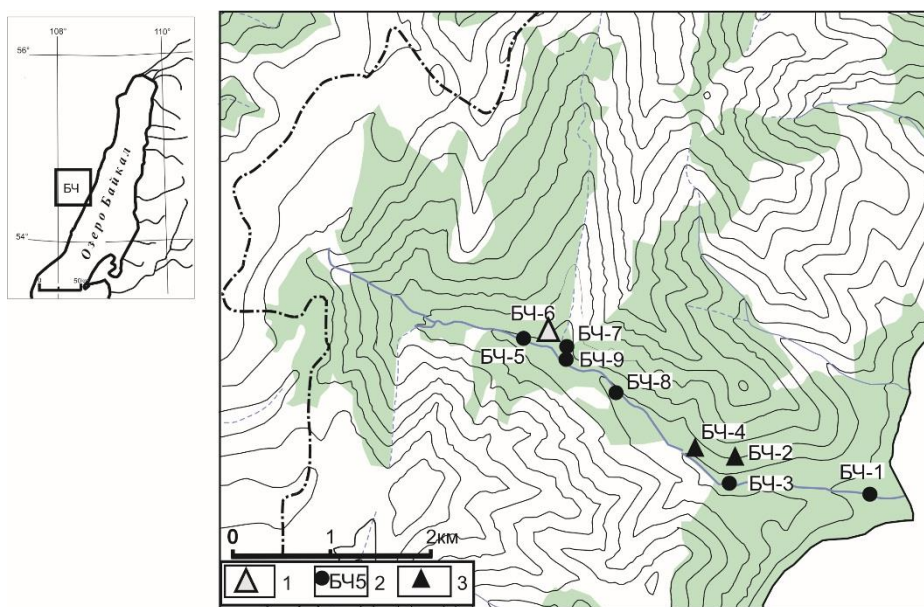


Рисунок 3.1.1 – Схема опробования источника и р. Большая Черемшанная

1 – Молочный источник; 2,3 - места отбора проб р. Б. Черемшанная и ее притоков.

Уникальность состава воды источника и возможность прослеживания изменения концентраций микроэлементов в воде р. Б. Черемшанная на разном удалении от источника и непосредственно перед впадением в оз. Байкал сделали систему источник-река модельным объектом для изучения форм миграции тяжелых элементов в пресных водах в условиях холодного климата, а также для решения других гидрогеохимических задач. Поэтому в дальнейшем источник и речная вода опробовались каждое лето в течение 5 лет. Исследования позволили решать три основных задачи: 1) изучение закономерностей изменения состава воды Молочного источника; 2) изучение изменения

состава речной воды по мере удаления от источника; 3) изучение форм миграции микроэлементов в речной воде.

За 5 лет произошло значительное изменения состава воды и дебита Молочного источника. В 2013 г. вода источника была консистенции и облика концентрированной молочной сыворотки, мутная, мыльная на ощупь. Мутность воды обусловлена большим содержанием взвешенного вещества. Температура воды 2,4°C, минерализация – 340 мг/л. Вода кислая, (pH = 3,57), с высоким значением Eh=342 мв. В анионном составе наблюдалось абсолютное преобладание сульфатов при очень низких значениях HCO₃⁻ (2,8 мг/л) и Cl⁻ (0,44 мг/л) ионов. Содержание Ca и Mg были близки и составляли 43,5 и 41,5 мг/л (соответственно), а концентрации K и Na не достигли 1 мг/л.

В 2017 г. дебит источника был во много раз меньше. Вода прозрачная с pH=7,8, в анионном составе также преобладали сульфаты. Резко снизилась минерализация и концентрации большинства микроэлементов, причем уменьшение происходило постепенно. Динамика изменения концентраций ряда элементов в воде Молочного источника показана на рисунке 3.1.2. За пять лет содержание большинства из них снизилось почти на порядок. Исключение составляют стронций и молибден, концентрация которых оставалась стабильной весь период наблюдения.

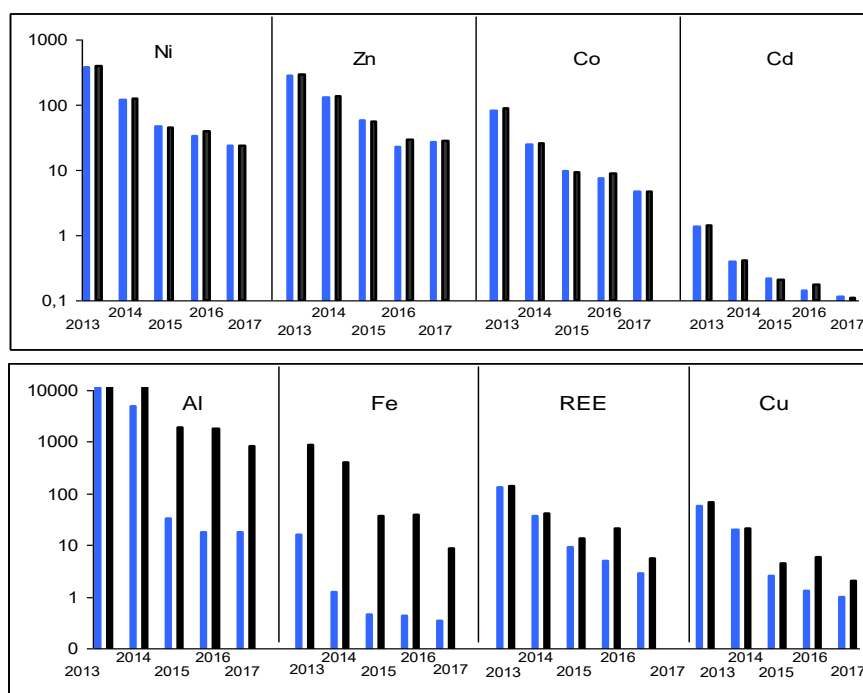


Рисунок 3.1.2 – Изменение концентраций некоторых микроэлементов (мкг/л) в воде Молочного источника в период с 2013 по 2017 гг.

Разным цветом показаны концентрации элементов в фильтрованной (синий) и нефильтрованной (черный) воде.

Максимальные концентрации были зафиксированы в 2013 году для Al (более 30 мг/л) и Mn (1.4 мг/л). Отмечалось также высокое содержание Ni (370 мкг/л), Zn (280 мкг/л), REE (130 мкг/л), Li (83 мкг/л), Co (82 мкг/л), Cu (55 мкг/л), Y (44 мкг/л), Be (2.8 мкг/л), Sc (2,4 мкг/л), Cd (1,4 мкг/л). Независимо от общего уровня концентраций, содержание практически всех элементов было намного выше, чем в речной воде до впадения воды источника (рисунок 3.1.3): Al, Se – на три порядка, Be, Sc, Mn, Ni, Zn, Y, Zr, Cd, REE – на два порядка, Li, Ti, Cr, Co, Cu, Sr, Cs, Pb, Th, U – на порядок.

Масса взвешенного вещества в воде источника составляла 107 мг/л. Данные химического анализа и исследования на электронном микроскопе осадка показали, что основными компонентами осадка являются Al_2O_3 (72 %) и SO_3 (15 %). В значимых количествах присутствуют также C_{org} (5,3 %), SiO_2 (1.1 %) и Fe_2O_3 (1.7 %). Кроме этого отмечаются TiO_2 , MnO, MgO, CaO, Na_2O (0.01-0.17 %). При расчете концентраций микроэлементов во взвеси и растворе, оказалось, что такие элементы как Li, Be, B, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Sr, Ge, Y, REE, W, U находятся в воде источника (pH=3.57) преимущественно в растворенной форме (80-100%). В твердофазном состоянии (>80%) присутствуют Ti, V, As, Zr, Sb, Th, а для таких элементов как Fe, Sc, Rb, Cs, Pb характерны примерно равные соотношения.

Поскольку необычный состав воды Молочного источника был обусловлен воздействием метеорных подземных вод на залежь полиметаллических руд [31], можно предполагать, что подземные воды почти полностью «промыли» небольшое рудное тело, находящееся на глубине

Источник находится более чем в 4-х километрах от устья р. Б. Черемшанная, поэтому было важно проследить – насколько сохраняются повышенные концентрации тех или иных элементов по мере удаления от источника и при впадении реки в Байкал. Поэтому пробы речной воды были взяты в 300 м выше источника (БЧ-5), в 250 (БЧ-9), 800 (БЧ-8), 1250 (БЧ-3), 3700 м (БЧ-1) ниже источника. Кроме того, исследованы три левых притока, впадающих в реку (БЧ-7, БЧ-4 и БЧ-2). Положение точек отбора проб показано на рисунке 3.1.1. Динамика изменения концентраций тяжелых металлов наиболее наглядно демонстрируется на рисунке 3.1.3, где показаны концентрации Mn, Zn, Co, Ni, Cd, Se, Nd, Y, Yb в 2013 г. В 200 м от впадения вод источника, в которых концентрация этих элементов в несколько раз выше, чем в реке [32], содержания элементов в воде резко возрастают и для Mn, Zn, Co, Ni, Cd остаются практически постоянными.

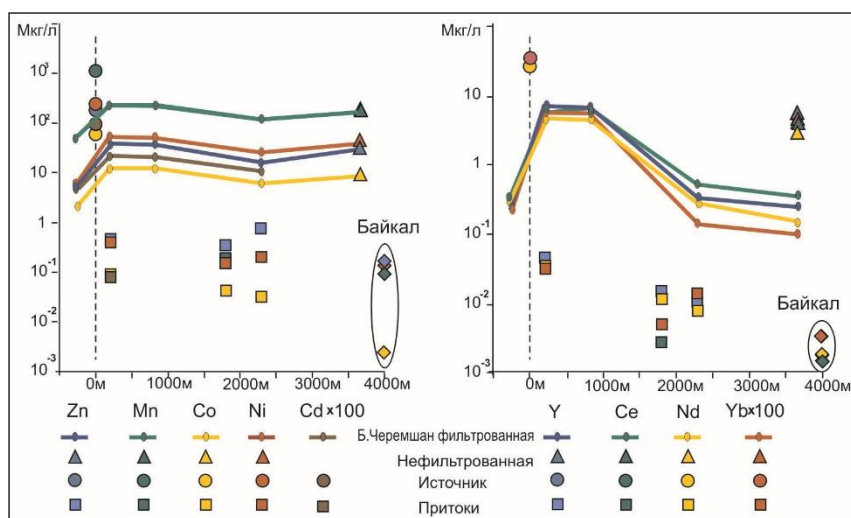


Рисунок 3.1.3 – Содержание некоторых микроэлементов в воде Молочного источника и р. Большая Черемшанная на разном удалении от источника и озера Байкал.

Что касается РЗЭ, то повышенные концентрации в фильтрованной воде характерны только на отрезке 800 м от источника, далее же они возвращаются на исходный уровень речной воды до источника (рис. 3.1.3). Однако такая картина наблюдается только для фильтрованных проб, в нефильтрованных же пробах содержания РЗЭ, даже на максимальном от источника расстоянии, остаются такими же, что и в речной воде в непосредственной близости от источника. Это свидетельствует в пользу того, что эти элементы присутствуют в воде во взвеси, а не растворимой форме.

Высокая растворимость обусловлена высокой кислотностью ($pH=3,7$) и сульфатным составом воды. Такие элементы как Al, REE, Cu в кислой воде мигрируют в растворе, но уже при $pH >7$ преобладает взвешенная форма. Fe, Cs, V, As и Th присутствовали в воде источника в виде взвеси. Совершенно другая картина наблюдается в речной воде как выше источника, так и ниже: преобладающая часть РЗЭ присутствует во взвешенной форме, а по мере удаления от источника, судя по существенному различию концентраций в фильтрованных и не фильтрованных пробах, только уменьшается содержание этих элементов.

Другая картина наблюдается для элементов тяжелых металлов (рисунок 3.1.3), их концентрации в фильтрованных и нефильтрованных пробах практически одинаковы даже в речной воде приустьевой части. Соответственно, эти металлы переносятся в растворенном виде.

Высокие концентрации тяжелых металлов в Молочном источнике позволили проследить формы их миграции и динамику очищения речной воды. Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Sr, Ge, Y, REE, W, U находятся в воде источника ($pH=3.57$) преимущественно в

растворенной форме (80-100%). В твердофазном состоянии (>80%) присутствуют Ti, V, As, Zr, Sb, Th, а для таких элементов как Fe, Sc, Rb, Cs, Pb характерны примерно равные соотношения. Концентрации Mn, Zn, Co, Ni, Cd, присутствующих в растворенной форме, остаются стабильно высокими вплоть до устья. Содержания РЗЭ также остаются высокими, однако они присутствуют в речной воде в виде взвеси. Несмотря на значительное превышение в кислом источнике ряда вышеотмеченных элементов по отношению к байкальской воде, влияние источников на состав воды Байкала весьма незначительно. Однако можно прогнозировать возникновение локальных аномалий некоторых элементов в донных осадках Байкала. В частности, в приустьевой части р. Б. Черемшанная возможна локальная аномалия по марганцу, алюминию, кобальту, никелю, цинку, кадмию, редкоземельным элементам и иттрию.

3.2 Изучение распределения, миграции и аккумуляции потенциально токсичных элементов в системе «вода–фитопланктон–зоопланктон» Богучанского водохранилища

В связи с существующей мировой проблемой дефицита питьевых вод и возрастающей техногенной нагрузкой на водоемы, эколого-геохимические исследования направленные на определение качества и трансформацию химического состава пресноводных экосистем становятся особо актуальными. Создание водохранилищ при зарегулировании крупных рек является одним из наиболее значимых проявлений воздействия техногенной трансформации водных объектов. Ярким примером такого коренного преобразования водной экосистемы является созданное в 2013-2015 гг. на р. Ангара Богучанское водохранилище. В период его создания произошли значительные изменения, как макрокомпонентного состава вод [33], так и гидробиологической составляющей – количественных и качественных характеристик гидробионтов всех трофических уровней. Особенно заметная перестройка видового состава и количественных показателей произошла в планктонном сообществе – сократилось количество реофильных видов, и увеличился состав, численность и биомасса видов-лимнофилов, характерных для вышерасположенного Усть-Илимского водохранилища [34]. Изучение распределения и динамики потенциально токсичных микроэлементов, в формирующейся экосистеме Богучанского водохранилища не проводилось. В связи с этим, нами было проведено исследование распределения и биоаккумуляции As, Cd, Pb, Hg и Se в системе «вода – фитопланктон – зоопланктон». Отбор проб поверхностной воды и

планктона осуществлялся на 12 станциях, охватывающих всю акваторию Богучанского водохранилища (рисунок 3.2.1).

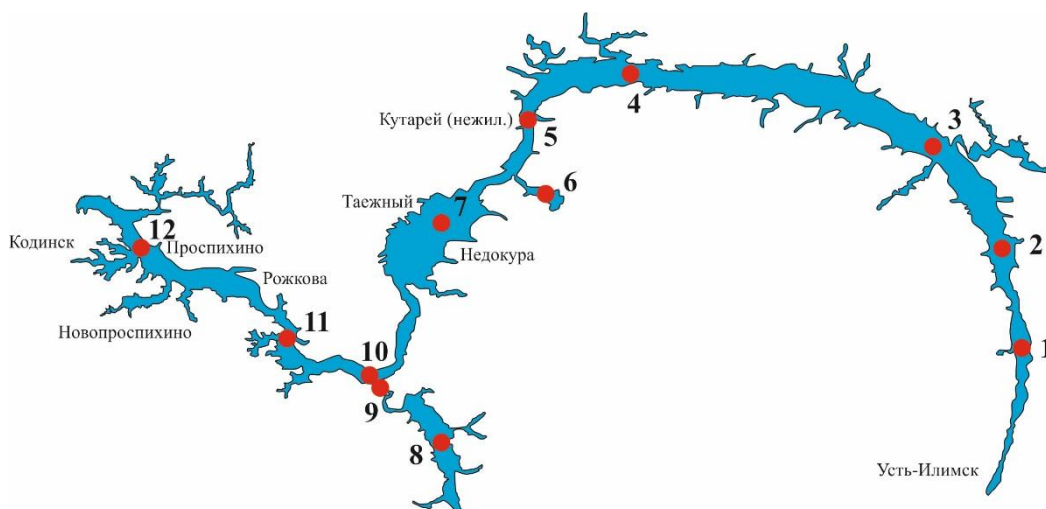


Рисунок 3.2.1 – Карта-схема отбора проб воды, фито- и зоопланктона Богучанского водохранилища

Определение в воде и планктоне As, Cd, Pb, Se выполнено методом ICP-MS на масс-спектрометре ELEMENT-2 (Thermo Finnigan, Bremen, Германия) в ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН. Определение концентраций Hg проведено методом ААА на ртутном анализаторе РА-915+. Пробы планктона отбирались вертикальными и горизонтальными тралениями планктонной сетью Джеди (капроновое сито № 70). Общую пробу планктона разделяли по размерным составляющим на 5 капроновых ситах с различной величиной ячеек от 700 мкм до 50 мкм, путем промывания пробы водой из места отбора. На наиболее крупном сите оставался зоопланктон – ветвистоусые, веслоногие ракообразные и крупные коловратки. Примеси фитопланктона составляли не более 1-2 % от общего веса пробы. Проба с самого мелкого сита была представлена фитопланктоном с 1-4% примесью мелких инфузорий и коловраток.

Доминирующий комплекс зоопланктона в Богучанском водохранилище был представлен веслоногими и ветвистоусыми ракообразными – *Cyclops abyssorum*, *C. kolensis*, *Daphnia longiremis*, *D. galeata*, *Bosmina crassicornis*, а также крупной хищной коловраткой *Asplanchna priodonta*. В фитопланктоне доминировали диатомовые – *Fragilaria crotonensis*, *Melosira varians*, *Asterionella formosa*, динофитовые *Ceratium hirundinella* и сине-зеленые водоросли *Aphanizomenon flos aquae*. Биомасса зоопланктона на разных станциях изменялась от 0,5 до 2,6 г/м³, фитопланктона – от 0,24 до 2,3 г/м³.

Микроэлементный анализ воды Богучанского водохранилища показал существенные различия в пространственном распределении As, Cd, Pb, Hg и Se (рисунок 3.2.2).

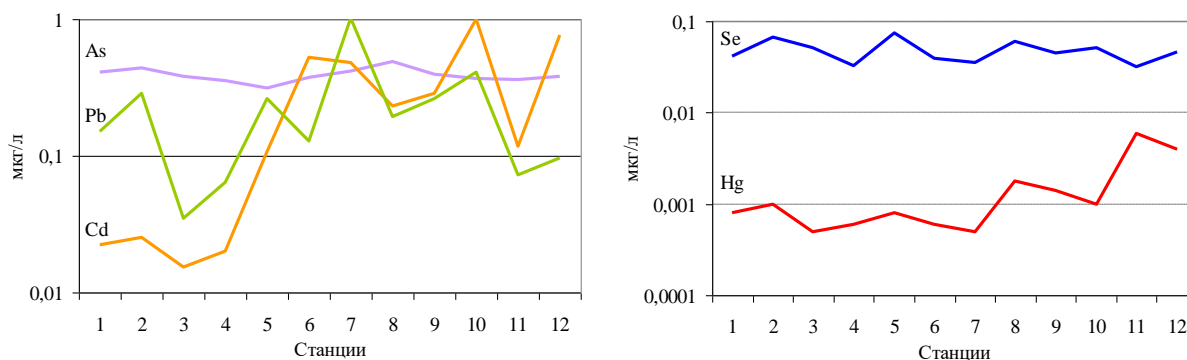


Рисунок 3.2.2 – Распределение As, Cd, Pb, Hg и Se в поверхностной воде Богучанского водохранилища (номера точек соответствуют обозначениям на рисунке 3.2.1)

Концентрации мышьяка и селена в воде по всей акватории водохранилища относительно стабильны, с небольшими флуктуациями на разных станциях. Поступление селена в водохранилище, помимо стока из вышерасположенного Усть-Илимского водохранилища и боковых притоков, а также выщелачивания из затопленных почв, может быть связано и с выходами подземных вод в разломных зонах и зонах трещиноватости пород. Так, например, в воде скважины пос. Недокура (глубина 74 м) концентрация Se (0,35 мкг/л) почти на порядок превышает среднюю концентрацию этого элемента в поверхностной воде Богучанского водохранилища (0,047 мкг/л).

Совсем иначе ведут себя свинец и кадмий, концентрации которых по длине водохранилища изменяются более чем на 1,5 порядка (рисунок 3.2.2). Наибольшие концентрации Cd и Pb зарегистрированы в центральной и нижней части Богучанского водохранилища, где при создании водохранилища образовались крупные заливы и Недокурское расширение русловой части. Значительная площадь затопленных территорий и лучшее прогревание вод в этом районе, по всей вероятности, предопределили повышенное поступление этих элементов в водную среду при выщелачивании из почв. На станции № 10, расположенной напротив крупного залива Кова, концентрации Cd достигают уровня ПДК для питьевых вод. Концентрации ртути в воде изменяются на разных станциях в пределах 1 порядка, имея выраженную тенденцию к увеличению нижней приплотинной части (рисунок 3.2.2). На этом участке водохранилища происходит основная седиментация взвешенного вещества, и вероятное поступление мобильных форм ртути в водную среду в результате процесса метилирования ртути в донных осадках.

Следует отметить, что концентрации исследуемых элементов, кроме Cd, были значительно ниже уровней ПДК.

В отличие от разовых точечных исследований проб воды, планктон, совершая пассивные и активные миграции, является интегральным показателем гидрохимического состава вод в определенном районе водоема. Вследствие того, что жизненный цикл представителей фито- и зоопланктона ограничен от дней до нескольких месяцев, он является объективным биогеохимическим индикатором поступления элементов в водную среду в ближайший временной период. Фитопланктон накапливает химические элементы только сорбируя их из воды, в то время как, зоопланктон, помимо сорбции, получает их при трофической передаче, питаясь преимущественно фитопланктоном [35].

В результате проведенного химического анализа проб фито- и зоопланктона установлено, что распределение и уровни аккумуляции тяжелых металлов и селена по акватории Богучанского водохранилища значительно отличаются друг от друга (рисунок 3.2.3.). Степень аккумуляции фито- и зоопланктоном рассматриваемых элементов различна – для As и Pb характерно более высокое бионакопление в фитопланктоне по сравнению с зоопланктоном, напротив Hg и Se интенсивнее аккумулируются в зоопланктоне (рисунок 3.2.3.). В связи с чем, биогеохимическая индикация поступления этих элементов в водную среду проводилась по группам планктонного сообщества, имеющим более высокую степень бионакопления (фито- или зоопланктон).

Наибольшее накопление планктоном Pb приурочено к станциям отбора проб приближенным к плотинам Усть-Илимской и Богучанской ГЭС. Учитывая слабую мобильность свинца в затопленных почвах и водной среде можно предположить, что ее активная аккумуляция планктоном происходит в районах максимальной техногенной нагрузки – возле городов Усть-Илимск и Кодинск, где помимо аэрозольного переноса в разы увеличивается количество водного транспорта по сравнению с другими малоосвоенными человеком участками водохранилища. Как следствие, возрастает загрязнение вод продуктами сгорания топлива, содержащих большое количество свинца.

В отличие от свинца, As и Se более интенсивно аккумулируются планктоном в центральной части водохранилища, имея наибольшие концентрации в районе Недокурского расширения (рисунок 3.2.3). Коэффициент корреляции ($R=0,66$, $p<0,001$) накопления As и Se зоопланктоном указывает на их совместное поступление из затопленных почв. Высокие уровни накопления Hg в планктоне преимущественно приурочены к нижней части Богучанского водохранилища. Известно, что усиление бионакопления ртути происходит при ее передаче по пищевой цепи от гидробионтов низких трофических уровней к более высоким [36-38].

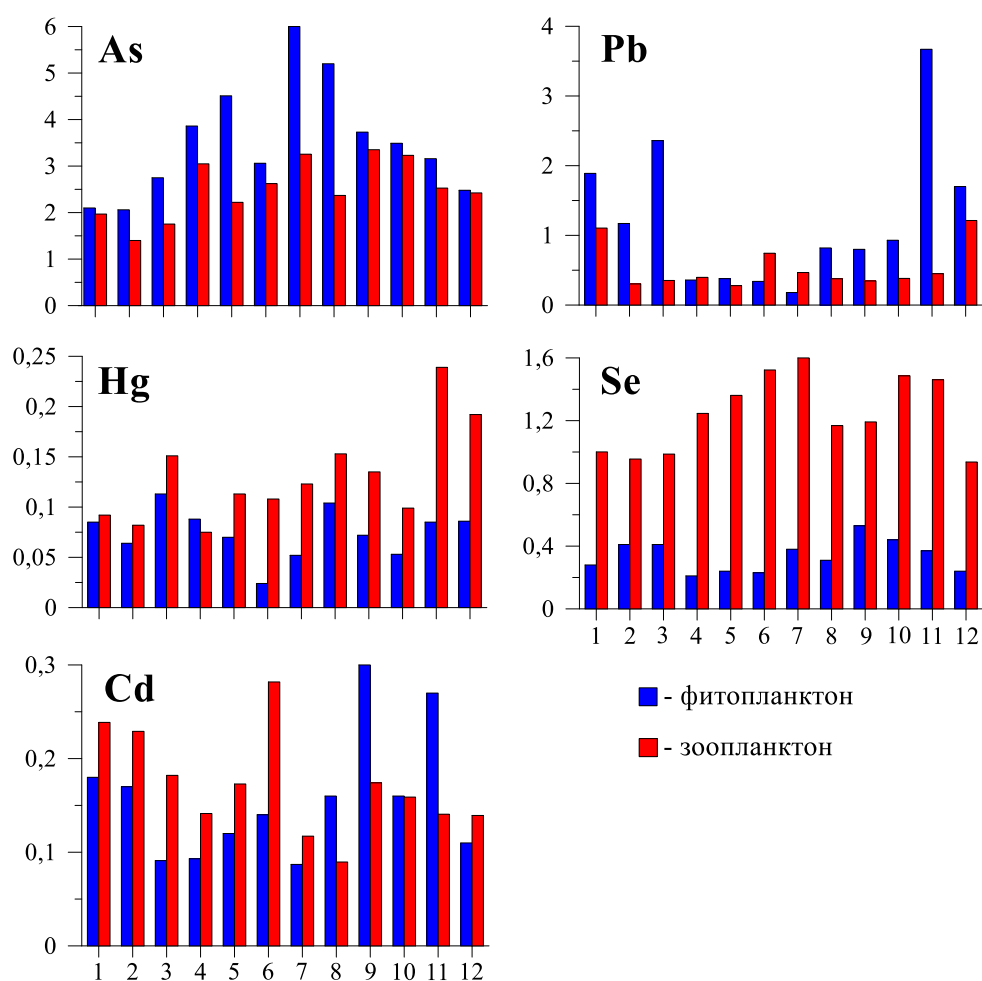


Рисунок 3.2.3. – Распределение As, Cd, Pb, Hg и Se в фито- и зоопланктоне по акватории Богучанского водохранилища (номера точек соответствуют обозначениям на рисунке 3.2.1)

Биомагнификация ртути, в отличие от большинства химических элементов связана с крайне высокой мобильностью ее органических метилированных форм, прежде всего монометилртути, образующая прочные связи с белками гидробионтов. Процессы метилирования в первую очередь связаны с донными осадками и затопленными почвами, где в анаэробных условиях под воздействием микроорганизмов происходит трансформация неорганических форм ртути в органические [39]. Заполнение нижней части водохранилища произошло значительно раньше, по сравнению с другими участками водоема, что создало соответствующие условия для активизации процессов метилирования ртути, ее поступления в водную среду и увеличения интенсивности бионакопления. Отсутствие в г. Кодаинск предприятий, в технологических циклах которых участвует ртуть, в данном случае, минимизирует ее техногенное поступление в вышележащее водохранилище при аэропереносе. Совсем иначе, по сравнению с вышерассматриваемыми элементами в планктоне происходит бионакопление Cd. В

верхней и центральной части водохранилища этот элемент преимущественно аккумулируется в фитопланктоне, напротив, в нижней части водоема темпы биоаккумуляции существенно выше у зоопланктона. Такое распределение кадмия в планктонном сообществе, вероятно, связано с формами его нахождения в водной среде, зависящих от разных гидрологических, гидрохимических условий и времени заполнения разных частей водохранилища. Следует отметить, что при сопоставлении концентраций As, Cd, Pb, Hg, Se в воде и фито-, зоопланктоне на одних и тех же станциях отбора проб в большинстве случаев не выявлено корреляционных зависимостей. Исключение составляет Hg в паре вода – зоопланктон и Pb в паре вода – фитопланктон, для которых обнаружены значимые корреляционные связи (рисунок 3.2.4).

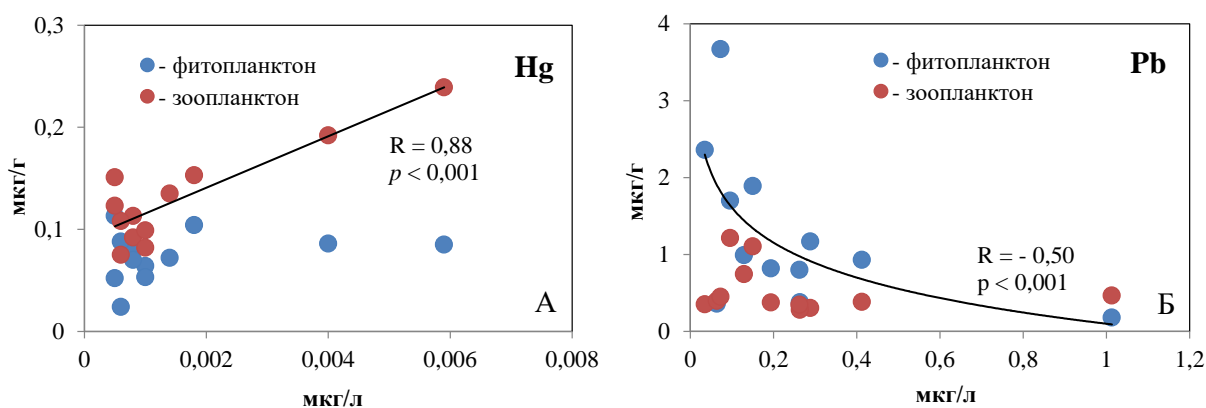


Рисунок 3.2.4 – Корреляционные зависимости между концентрациями Hg (А) и Pb (Б) в планктоне и поверхностной воде Богучанского водохранилища

Накопление Hg зоопланктоном относительно воды имеет линейную зависимость, а Pb в системе вода – фитопланктон коррелирует в логарифмической зависимости. Рассчитанные коэффициенты бионакопления (K_b) As, Cd, Pb, Hg, Se фито- и зоопланктоном Богучанского водохранилища относительно поверхностной воды выявили, что интенсивность аккумуляции значительной отличается у разных элементов (рисунок 3.2.5).

Средние значения K_b для фитопланктона изменялись от $1,7 \times 10^2$ (Cd) до $4,9 \times 10^3$ (Hg), для зоопланктона – от $2,4 \times 10^2$ (Cd) до $7,5 \times 10^3$ (Hg). Такие различия, главным образом, связаны с мобильностью форм нахождения исследуемых элементов в водной среде. Например, Hg, в отличие от других элементов, образующая мобильные метилированные формы обладает большим потенциалом бионакопления в планктонных организмах. Соотношение Se/Hg в планктоне значительно выше 1 и изменяется от 2,3 до

9,5. Это указывает на отсутствие токсикологического эффекта ртути на живые организмы, при ее нейтрализации Se. По K_b можно выстроить следующие ряды ранжирования микроэлементов по убыванию: для фитопланктона – $Hg > Pb > As > Se > Cd$, для зоопланктона – $Hg > Se > As > Pb > Cd$. Наибольший уровень бионакопления в планктоне установлен для Hg, что характерно и для других водоемов [39, 40].

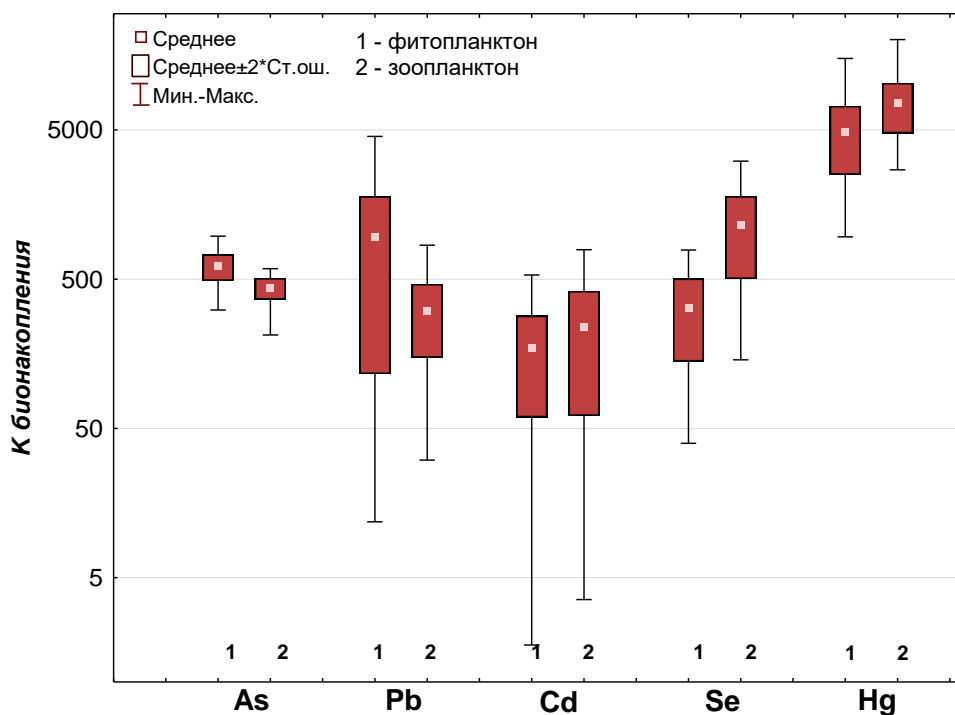


Рисунок 3.2.5 – Бионакопление (концентрационный фактор) As, Cd, Pb, Hg, Se в фитопланктоне и зоопланктоне Богучанского водохранилища

Определенные $K_{бмф}$, показывающие транспорт элементов в пищевых цепях от низших трофических уровней к более высоким, выявили, что для Cd, Hg и Se происходит усиление концентрирования при их передаче от фитопланктона – зоопланктону (рисунок 3.2.6). Наибольшие показатели $K_{бмф}$ установлены для Se, что не характерно для других водоемов Байкало-Ангарской системы, где Hg обладает самым высоким уровнем биомагнификации [41, 42]. При трофической передаче As, Pb происходит обратный процесс – биоразбавления, т.е. уменьшение их концентраций при миграции по пищевой цепи. В связи с чем, для биогеохимической индикации загрязнения вод для этих элементов предлагается использовать фитопланктон, а для Cd, Hg и Se – зоопланктон. Уровни накопления планктоном потенциально токсичных элементов в Богучанском водохранилище сопоставимы или ниже таких же показателей в вышерасположенных водохранилищах Ангарского каскада ГЭС.

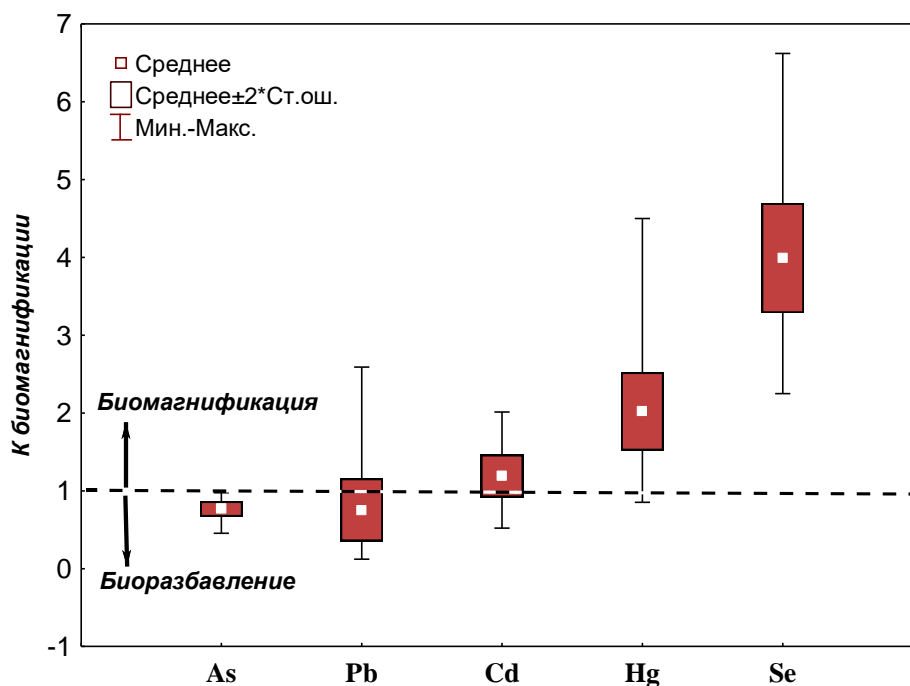


Рисунок 3.2.6. – Биомагнификация As, Cd, Pb, Hg, Se на участке пищевой цепи «фитопланктон – зоопланктон» Богучанского водохранилища

По сравнению с другими водохранилищами в первые годы их существования, эффекта высоких концентраций тяжелых металлов, особенно ртути, при выщелачивании из почв не наблюдается. В первую очередь, это связано с холодным климатом района Богучанского водохранилища, при котором процессы трансформации форм нахождения и миграции элементов протекают медленно, с большой инерционностью.

Полученные результаты показывают, что фито- и зоопланктон могут использоваться для биогеохимической индикации поступления химических элементов в водоемы и быть применимы как инструмент для интегральной оценки загрязнения водной среды при экологическом мониторинге.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поставленные задачи 2 этапа выполнения темы НИР «Эколого-геохимические преобразования экосистем Восточной Сибири под воздействием природных и техногенных факторов» выполнены в полном объеме с использованием высокоточного научного оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований ИГХ СО ОАН». Получены следующие основные результаты:

Изучено распределение радиоактивных элементов (U, Th) в почвах территории г. Ангарск, в промышленной зоне которого находятся нефтехимическая компания, электролизный химический комбинат по переработке урана и три ТЭЦ. Установлено, что загрязнение почвенного покрова города радионуклидами, несмотря на значительную техногенную нагрузку, относится к категории «допустимого». Содержания урана находятся в пределах 0,5–10,6 мг/кг, тория – 1,8–30,8 мг/кг. Региональный фон Прибайкалья для U – 2,01 мг/кг, для Th – 6,26 мг/кг. Превышение значений фона отмечается на некоторых «аномальных» участках – в почвах и донных осадках вблизи ТЭЦ, их гидро- и шламоотстойников, вокруг федеральной автотрассы. Наблюдается частичное поступление U и Th в воду р. Ангара по дренажным канавам шламоотстойников. Установлено, что источником повышенных содержаний радиоактивных и других потенциально токсичных элементов (S, Zn, Pb, Cu, Cr, Ni) является местный уголь, зола и нефтеперерабатывающий завод. Значимого влияния электролизного химического комбината по переработке урана на окружающую среду города не установлено. Результаты проведенных исследований могут быть использованы для расчета экологических рисков городскому населению, а также дальнейшего мониторингового контроля техногенного поступления радиоактивных элементов в окружающую среду.

Для изучения межэлементных отношений в почвах и растениях, являющихся индикаторами состояния окружающей среды, продолжена разработка методик химического анализа, стандартных образцов состава, схем их рационального применения и способов статистической обработки наиболее информативных данных. Для одновременного определения пяти щелочных элементов (Na, K, Li, Rb и Cs) в широком диапазоне их содержаний методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием современного многоканального спектрометра Колибри-2 предложен способ открытого кислотного разложения порошковых образцов разнообразного состава. Начата разработка комплекта почв с разной степенью техногенной нагрузки. Почвы – кандидаты в стандартные образцы – отобраны в окрестностях г. Свирска (Черемховский

р-н, Иркутская обл.). Корреляция между крупностью частиц четырех размерных фракций почв и содержаниями токсичных элементов не установлена. На примере фоновой почвы предложена и опробована схема пробоподготовки, при которой выход фракций частиц диаметром $\leq 0,08$ мм составил 88 % и $\geq 0,08$ мм – 12 %.

Апробированы критерии сбора и алгоритмы статистической обработки содержаний потенциально токсичных микроэлементов (Ag, As, B, Ba, Bi, Co, Cd, Cr, Cu, F, Ge, Mo, Mn, Li, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Tl, V и Zn), установлены источники их поступления в почвы г. Улан-Батор. Распределение исследуемых элементов указывает на значимое антропогенное поступление пыли-аэрозолей в почвенный покров центральной части города при сжигании угля теплоэлектростанциями и печном отоплении юрт. Данная матрица переноса загрязняющих веществ может быть применена в других существующих и создающихся крупных населенных пунктах Монголии, где превалирует отопление жилых помещений местными углями.

В условиях лабораторного эксперимента установлено, что штамм *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum* обладает большей биохимической активностью, устойчивостью к токсичным воздействиям Cd и способностью иммобилизации кадмия в почве. Несмотря на то, что Cd обладает очень высокой токсичностью для микроорганизмов, данный штамм бактерий способен адаптироваться в присутствии высоких концентраций Cd. Это указывает на перспективность использования *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum* не только в растениеводстве, но и для разработки новых биотехнологий для детоксикации почв с высоким содержанием кадмия.

Показано, что в условиях техногенного загрязнения почв увеличивается бионакопление не только тяжелых металлов с выраженной фитотоксичностью (As, Cd, Pb), но и элементов с низкой биофильностью (Ni, Na, Al), что является нарушением элементного баланса в растениях. Независимо от степени загрязнения почв дикоросы накапливают преимущественно Ca, но при сильном загрязнении почв количества его в некоторых «безбарьерных» видах (паслен) в разы выше, что можно рассматривать, как защитную реакцию растений. По мере удаления от импактной зоны в дикорастущих растениях возрастают количества металлов с повышенной биофильностью (Cu, Zn) и необходимых элементов питания (P, K, Mn, Mg). Видовой особенностью овощных культур является преимущественное накопление K, а также P, Ca, Mg. Увеличение Na в овощах, по сравнению с дикоросами, вызвано природно-техногенными условиями среды произрастания, а также видовыми особенностями. Важную роль играет повышенная подвижность Na и недостаток доступного K в пахотных почвах.

На основе многолетних геохимических исследований кислых подземных вод в прибрежной зоне Северного Байкала изучены формы миграции тяжелых металлов в пресных водах в условиях холодного климата. Высокие концентрации тяжелых металлов в Молочном источнике позволили проследить формы их миграции и динамику очищения речной воды. Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Sr, Ge, Y, REE, W, U находятся в воде источника (pH=3.57) преимущественно в растворенной форме (80-100%). В твердофазном состоянии (>80%) присутствуют Ti, V, As, Zr, Sb, Th, а для таких элементов как Fe, Sc, Rb, Cs, Pb характерны примерно равные соотношения. Концентрации Mn, Zn, Co, Ni, Cd, присутствующие в растворенной форме, остаются стабильно высокими вплоть до устья. Содержания РЗЭ также остаются высокими, однако они присутствуют в речной воде в виде взвеси. Несмотря на значительное превышение в кислом источнике ряда вышеотмеченных элементов по отношению к байкальской воде, влияние источников на состав воды Байкала весьма незначительно. Однако можно прогнозировать возникновение локальных аномалий некоторых элементов в донных осадках Байкала. В частности, в приустьевой части р. Б. Черемшанная возможна локальная аномалия по марганцу, алюминию, кобальту, никелю, цинку, кадмию, редкоземельным элементам и иттрию. Результаты исследований вносят свой вклад в понимание процессов поступления химических элементов с водами притоков в оз. Байкал и могут быть использованы при реализации Федеральной программы по охране уникального озера.

Результаты исследования воды Богучанского водохранилища в первые годы после его заполнения выявили различия в распределении As, Cd, Pb, Hg и Se по акватории водохранилища. Наибольшие концентрации Hg обнаружены в нижней приплотинной части водохранилища, где гидрологические условия способствуют ее метилированию в донных осадках и почвах. Концентрации в воде As и Se по всей акватории водохранилища относительно стабильны, с небольшими флуктуациями на разных станциях. Напротив, концентрации Cd и Pb в воде могут изменяться на 1,5 порядка, достигая наибольших значений в центральной и нижней частях водоема. В большинстве случаев содержание исследуемых элементов в воде Богучанского водохранилища значительно ниже уровней ПДК для питьевых вод, за исключением одной станции в нижней части водоема, где концентрации Cd достигают значений ПДК.

Установлены существенные различия биоаккумуляции (K_b) и биомагнификации ($K_{бмф}$) As, Cd, Pb, Hg и Se фито- и зоопланктоне Богучанского водохранилища. Средние значения K_b для фитопланктона изменялись от $1,7 \times 10^2$ (Cd) до $4,9 \times 10^3$ (Hg), для зоопланктона – от $2,4 \times 10^2$ (Cd) до $7,5 \times 10^3$ (Hg). Такие различия, главным образом, связаны с мобильностью форм нахождения исследуемых элементов в водной среде.

Например, Hg, в отличие от других элементов, образующая мобильные метилированные формы обладает большим потенциалом бионакопления в планктонных организмах. Соотношение Se/Hg в планктоне значительно выше 1 и изменяется от 2,3 до 9,5. Это указывает на отсутствие токсикологического эффекта ртути на живые организмы, при ее нейтрализации Se. Определенные $K_{бмф}$, показывающие транспорт элементов в пищевых цепях от низших трофических уровней к более высоким, выявили, что для Cd, Hg и Se происходит усиление концентрирования при их передаче от фитопланктона – зоопланктону. Наибольшие показатели $K_{бмф}$ установлены для Se, что не характерно для других водоемов Байкало-Ангарской системы, где Hg обладает самым высоким уровнем биомагнификации. При трофической передаче As, Pb происходит противоположно направленный процесс – биоразбавления, т.е. уменьшение их концентраций при миграции по пищевой цепи. В связи с чем, для биогеохимической индикации загрязнения вод для этих элементов предлагается использовать фитопланктон, а для Cd, Hg и Se – зоопланктон. Биогеохимическая индикация поступления исследуемых элементов в Богучанское водохранилище показала, что повышенные концентрации Pb приурочены к верхнему и нижнему приплотинным участкам водоема, где наблюдается максимальный уровень антропогенного воздействия при использовании водного транспорта. Se, As и Cd больше накапливаются планктоном в центральной части водохранилища, что указывает на их природное поступление. Наибольшая аккумуляция Hg зоопланктоном происходит в нижней части водохранилища. Здесь, по всей вероятности, создаются более благоприятные гидрологические условия для процессов микробиологического метилирования Hg на дне водоема при повышенной седиментации и увеличении глубин. Уровни накопления планктоном потенциально токсичных элементов в Богучанском водохранилище сопоставимы или ниже таковых в вышерасположенных водохранилищах Ангарского каскада ГЭС. По сравнению с другими водохранилищами в первые годы их существования, эффекта высоких концентраций тяжелых металлов, особенно ртути, при выщелачивании из почв не наблюдается. В первую очередь, это связано с холодным климатом района Богучанского водохранилища, при котором процессы трансформации форм нахождения и миграции элементов протекают медленно, с большой инерционностью. Полученные результаты показывают, что фито- и зоопланктон могут успешно использоваться для биогеохимической индикации поступления химических элементов в водоемы и быть применимы как инструмент для интегральной оценки загрязнения водной среды при экологическом мониторинге.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kuznetsov P.V., Grebenschikova V.I., Aisueva T.S. Evaluation of the contents of uranium and thorium in soils of the city Cheremkhovo (Irkutsk region) and its surroundings in connection with the extraction and combustion of coal // *Biosphere*. – 2013. – Vol. 5, No. 2. – P. 51–57.
2. 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.
3. Таловская А.В., Языков Е.Г., Шахова Т.С., Филимоненко Е.А. Оценка аэротехногенного загрязнения в окрестностях угольных и нефтяных котельных по состоянию снегового покрова (на примере Томской области) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2016. – Т. 327, № 10. – С. 116–130.
4. Artamonova. S.Yu. Technogenic fallout of Uranium and Thorium in the Vicinity of Novosibirsk (Russia, West Siberia) // *Physics Procedia* 84. – 2016. – Vol. 84. – P. 280–287.
5. Cinelli G., Tondeur F., Dehandschutter B., Bossew P., Tollefsen T., De Cort M. Mapping uranium concentration in soil: Belgian experience towards a European map. // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2017. – Vol. 166 (2). – P. 220–234.
6. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants, 4th ed. – Taylor and Francis Group: LLC, 2011. – 505 p.
7. Храмова Е.П., Боярских И.Г., Чанкина О.В., Куценогий К.П. Исследование элементного состава растений в зоне геологической неоднородности // *Растительный мир Азиатской России*. – 2011. – Т. 8, № 3. – С. 104–107.
8. Maurice P.A. Environmental Surfaces and Interfaces from the Nanoscale to the Global Scale – Wiley, 2009. – 540 p.
9. Пансю М., Готеру Ж. Анализ почвы. Справочник. Минералогические, органические и неорганические методы анализа: пер. 2-го англ. изд.; под ред. Д. А. Панкратова. СПб.: ЦОП "Профессия", 2014. – 800 с.
10. Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Забанов Ю.А. Комплексование методов атомно-эмиссионной спектроскопии при анализе сопряжённых сред "порода – почва – вода – растение" // *Всеросс. совещ. "Современные проблемы геохимии"*, посвящ. 95-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона / г. Иркутск, (22-26 октября 2012 г.). – С. 275–278.

11. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Doroshkov A.A., Proydakova O.A., Otgontuul Ts., Khuukhenkhuu B., Byambasuren Ts. Distribution of Toxic and Essential Elements in Soils of Ulaanbaatar City. Pollution Assessment of Urban Areas // Environment and Sustainable Development in Mongolian Plateau and Surrounding Regions: Proceedings of the IX Intern. Conf. / ed. F.K. Tulokhonov – 2013 г. – Vol. 1. – P. 67–71.
12. Шабанова Е.В., Бямбасурен Ц., Васильева И.Е., Хуухэнхуу Б. Составление рациональных схем анализа городских почв для экологического мониторинга // Тез.докл. Всерос. конф. "Современные проблемы геохимии" / г. Иркутск (29 мая–02 июня 2018 г.). – С. 275–278.
13. Бямбасүрэн Ц., Хүүхэнхүү Б., Очирбат Г., Васильева И. Е., Шабанова Е.В., Цэдэнбалжир Ц., Корольков А. Т. Улаанбаатар хот орчмын байгалийн цэвэр хөрсний микроэлементүүдийн суурь агуулгынсу далгаа // PMAAS: Proceedings of the Mongolian Academy of Sciences. – 2018 а. – Vol. 58, № 2 (226). – P. 15–24.
14. Бямбасурэн Ц., Шабанова Е.В., Корольков А.Т., Васильева И.Е., Очирбат Г., Хуунхэнхуу Б. Распределение микроэлементов в почвах г. Улан-Батор // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Науки о Земле». – 2018 б. – Т. 26. – С. 31–45.
15. Лонцих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. – Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение, 1988. – 277 с.
16. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.
17. Лесс В.Р. Практическое руководство для лаборатории. Специальные методы: пер. с нем. 2-го изд. / [В.Р. Лесс и др.]; под ред. И.Г. Зенкевича, Н.А. Шурдубы, И.В. Болдырева. СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 472 с.
18. 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. 129–146.
19. Астафьев С.И., Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Баженов Б.Н. Пробоподготовка образцов почв и растений для химического анализа // Вопросы естествознания. – 2018. – № 3 (18). С. – 14–19.
20. ФР.1.31.2008.05150. Методика КХА. Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки. СТП ИГХ-020-2007. // Отв. исп. Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева. – Иркутск: ИГХ СО РАН, 2007.

21. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Забанов Ю.А., Бусько А.Е. Применение МАЭС для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. – Т. 81, № 1-II. – С. 22–29.
22. Михайлова Т.А., Шергина О.В. Питательный статус древесных растений как интегральный показатель состояния урбоэкосистемы // Известия Иркутского государственного университета». Серия «Биология. Экология». – 2011. – Т. 4, № 2. – С. 66–73.
23. Senila M., Drolc A., Pintar A., Senila L., Levei E. Validation and Measurement Uncertainty Evaluation of the ICP-OES Method for the Multi-Elemental Determination of Essential and Nonessential Elements from Medical Plants and Their Aqueous Extracts // J. Anal. Sci. Technol. – 2014. – Vol. 5:37.
24. Butcher D.J. Characterization of Conifer and Their Products by Optical Atomic Spectrometry // App. Spectroscopy. – 2015. – Vol. 50. – P. 27–45.
25. Русак С.Н., Варлам И.И., Кравченко И.В., Казарцева К.В. Фотосинтетические пигменты сосны сибирской (*Pinussibirica* DuTour) в биоиндикации условий окружающей среды // Экология. – 2018. – № 3. – С. 6–11.
26. NIST Special Publication 260–156. Certification of NIST Standard Reference Material 1575a Pine Needles and Results of an Interlaboratory Comparison. – 2004. – 67 p.
27. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Зак А.А. Новый многоэлементный стандартный образец состава хвои сосны // Тез.докл. III Междунар. конф. "Стандартные образцы в измерениях и технологиях" / г. Екатеринбург: ФГУП УНИИМ, 2018. – С. 185–186.
28. Алехина Н.Д., Балнокин Ю.В., Гавриленко В.Ф. и др. Физиология растений: учебник для студ. вузов; под ред. И. П. Ермакова. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 640 с.
29. Школьник М. Я. Микроэлементы в жизни растений / М. Я. Школьник. – Л.: Наука, 1974. – 324 с.
30. Барбер С. А. Биологическая доступность питательных веществ в почве. Механистический подход / С. А. Барбер / пер. с англ. Ю. Я. Мазеля. – М.: Агропромиздат, 1988. – 376 с.
31. Sklyarov E.V., Sklyarova O.A., Lavrenchuk A.V., Menshagin Y.V. Natural pollutants of Northern Lake Baikal // Environmental Earth Sciences. – 2015. – Vol 74, No.3. – P. 2143–2155.

32. Sklyarova O.A., Sklyarov E.V., Och L., Pastukhov M.V., Zagorulko N.A. Rare earth elements in tributaries of Lake Baikal (Siberia, Russia) // *Applied Geochemistry*. – 2017. – Vol. 82. – P. 164–176.
33. Полетаева В.И., Пастухов М.В., Загорулько Н.А. Особенности изменения гидрохимического режима Богучанского водохранилища в период его заполнения // *Метеорология и гидрология*. – 2018. – № 7. – С. 97–108.
34. Шевелева Н.Г., Пастухов М.В., Зайцева Е.П., Полетаева В.И. Сообщество зоопланктона верхнего участка Богучанского водохранилища в период его заполнения // *География и природные ресурсы*. – 2016. – № 6. – С. 81–85.
35. Пастухов М.В., Гребенщикова В.И., Шевелева Н.Г. Биогеохимические особенности накопления ртути планктоном Братского водохранилища (Прибайкалье) // *Проблемы региональной экологии*. – 2009. – № 1. – С. 42–47.
36. Strand J., Jacobsen Jens A. Accumulation and trophic transfer of organotins in a marine food web from the Danish coastal waters // *Science of the Total Environment*. – 2005. – Vol. 35. – P. 72–85.
37. Моисеенко Т.И. Водная экотоксикология: Теоретические и прикладные аспекты / Т. И. Моисеенко. – М.: «Наука», 2009. – 400 с.
38. Perrot V., Pastukhov M.V., Epov V.N., Husted S., Donard O.F.X., Amouroux D. High mass-independent fractionation of Hg in the pelagic food web of Lake Baikal (Russia) // *Environmental Science & Technology*. – 2012. – Vol. 46, I. 11. – P. 5902–5911.
39. Lucotte M., Schetagne R., Thérien N., Langlois C., Tremblay A. (Eds.). Mercury in the Biogeochemical Cycle // *Natural Environments and Hydroelectric Reservoirs of Northern Québec*. – Springer.: Verlag Berlin Heidelberg, 1999. – 334 p.
40. Ciesielski T., Pastukhov M.V., Fodor P., Bertenyi Z., Namiesnik J., Szefer P. Relationships and bioaccumulation of chemical elements in Baikal seal (*Phoca sibirica*) // *Environmental Pollution*. – 2006. – Vol. 139. – P. 372–384.
41. Ciesielski T., Pastukhov M.V., Szefer P., Jenssen B.M.. Bioaccumulation of mercury in the pelagic food chain of the Lake Baikal // *Chemosphere*. – 2010. – Vol.78 (11). – P. 1378-1384.
42. Пастухов М.В. Экологические аспекты аккумуляции ртути гидробионтами Байкало-Ангарской водной системы: Автореф. дис. ...канд. биол. наук. – Иркутск: ИЗК СО РАН, 2012. – 22 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список публикаций по теме проекта

1. Poste A.E, Pastukhov M.V., Braaten H.F.V., Ozersky T., Moore M. Past and Present Mercury Accumulation in the Lake Baikal Seal: Temporal Trends, Effects of Life History, and Toxicological Implications // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2018. – V. 37, № 5. – P. 1476–1486.

2. Grebenshchikova V.I., Kuzmin M.I., Proydakova O.A., Zarubina O.V. Long-Term Geochemical Monitoring of the Source of the Angara River (Runoff from Lake Baikal) // *Doklady earth sciences*. – 2018 – V. 480, I. 2. – P. 735–740.

3. Shabanova E.V., Zak A.A., Vasil'eva I.E. Preparation of Geological Samples to the Simultaneous Determination of Five Alkali Elements by Flame Atomic Emission Spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2018. – V. 73, I. 9. – P. 869–876.

4. Klimenkov I.V., Sudakov N.P., Pastukhov M.V., Svinov M.M., Kositsyn N.S. Rearrangement of Actin Microfilaments in the Development of Olfactory Receptor Cells in Fish // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8: 3692.

5. Полетаева В.И., Пастухов М.В., Загорулько Н.А., Белоголова Г.А. Изменение гидрохимического состава заливов Братского водохранилища в результате лесозаготовительных работ // *Водные ресурсы*. – 2018. – Т. 45, № 3. – С. 278–288.

6. Полетаева В.И., Пастухов М.В., Загорулько Н.А. Особенности изменения гидрохимического режима Богучанского водохранилища в период его заполнения // *Метеорология и гидрология*, 2018. – № 7. – С. 97–108.

7. 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.

Патент:

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