

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Барановская Анна Юрьевна

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА РЯСКОВЫЕ (LEMNACEAE) КАК
ИНДИКАТОР ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ТЕРРИТОРИЙ**

Специальность 1.6.21. Геоэкология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор биологических наук,
профессор Барановская Н. В.

Томск–2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. РАСТЕНИЯ СЕМЕЙСТВА РЯСКОВЫЕ КАК ОБЪЕКТ ЭКОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИИ И ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА.....	10
1.1 Общая характеристика и сорбционные способности растений семейства рясковые.....	10
1.2. Факторы формирования элементного состава водных растений	21
2. ПОЛЕВЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	29
2.1. Полевые методы исследования.....	29
2.2. Аналитические методы исследования.....	32
2.3. Методика обработки результатов.....	35
3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО И МИКРОМИНЕРАЛЬНО-ФАЗОВОГО СОСТАВА РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА РЯСКОВЫЕ (LEMNACEAE) В УСЛОВИЯХ СЕЛИТЕБНЫХ ТЕРРИТОРИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ	39
3.1. Элементный состав по данным ИНАА и микроминерально-фазовый состав по данным СЭМ растений семейства рясковые на территории селитебных районов Российской Федерации.....	39
3.2. Элементный состав по данным АЭС растений семейства рясковые на территории селитебных районов Российской Федерации	71
4. РЕГИОНАЛЬНАЯ СПЕЦИФИКА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОДНЫХ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА РЯСКОВЫЕ НА ТЕРРИТОРИИ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ.....	82
4.1. Влияние видовой специфики рясковых на концентрирование химических элементов на территории Томской области	82
4.2. Изменение элементного состава рясковых в зависимости от жизненного цикла растений	84
4.3. Региональная специфика элементного состава рясковых на территории Томской области	89
5. ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА РЯСКОВЫХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ И ЛИТОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СРЕДЫ	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	146
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	148
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Одной из актуальных проблем геоэкологии и экогеохимии является поиск индикаторов состояния окружающей среды, характеризующихся универсальностью, объективностью оценки и высокой степенью встречаемости в различных природно-климатических районах (Никаноров и Жулидов, 1991; Рихванов и др., 2006; Ивашов и Пан, 2007; Барановская и др., 2011; Кургаева и Климентова, 2014). Особое внимание уделяется поиску биогеоиндикаторов, которые более чувствительны к другим компонентам природной среды, а также отражают степень влияния эколого-геохимических обстановок территорий на живой организм. Поиск подобных индикаторов особенно необходим для селитебных территорий, для которых характерен высокий уровень техногенного влияния.

Растения семейства рясковые (*Lemnaceae*) являются уникальным объектом, который нашел свое применение в фундаментальных и в прикладных науках. Фундаментальные основы по изучению биогеохимической специфики и биоаккумуляционной способности данного макрофита заложены в трудах ученых прошлого столетия (Вернадский В.И., А.П. Виноградов и других организаторов и участников лаборатории БИОГЕЛ (ныне Отдел живого вещества ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского).

Возможность практического применения растений семейства рясковые изучается учеными разных стран (СНГ, Россия, США и другие) с получением патентов на использование их в качестве биодобавок в агротехнике, биоремедиаторов, биотоплива и в других областях (Axtell et al., 2003; Mkandawire et al., 2004, 2005; Sasmaza, Obek, 2009; Sobrino et al., 2010; Favas et al., 2012; Varga M et al., 2013; Sasmaz et al., 2015; Yahaya N. et al, 2022).

Рясковые имеют повсеместное распространение и отличаются простым морфологическим строением (Landolt, 1987), что делает их устойчивыми с точки зрения влияния широкого спектра факторов и условий среды. Рядом исследователей установлена высокая концентрационная способность растений по отношению к большинству химических веществ, что позволяет применять их для очистки сточных вод (Favas et al., 2016; Sasmaz et al., 2016; Ekperusi et al., 2019). Рясковые отличаются способностью реагировать на изменение эколого-геохимического состояния окружающей среды посредством изменения собственного элементного состава в широких интервалах значений. К важнейшим особенностям данного биогеоиндикатора относится произрастание на контакте двух сред «вода-воздух» (Favas et al., 2016; Ceschin S., et al., 2016).

В настоящий момент растения семейства рясковые активно используются в области биотестирования и экотоксикологии (Mkandawire et al., 2014; Bocuk et al., 2013; Basiglini et al, 2018; Ceschin et al., 2020; Ekperusi et al., 2020). Внимание большинства исследователей занимает

прикладная специализация аккумуляционных способностей водных растений, использование их в качестве фиторемедиаторов сточных вод (Varga et al., 2013; Rofkar et al., 2014; Sasmaz et al., 2016, 2018). При этом работы по изучению индикаторных свойств элементного состава рясковых немногочисленны и требуют особенного внимания, исходя из высокой перспективности данных растений в области биогеохимической индикации и геоэкологического мониторинга.

Изучение характера поступления элементов в объект геоэкологического мониторинга становится особенно актуальным на территориях с разноплановым и многокомпонентным техногенным воздействием, ярким примером которых является территория России, характеризующаяся разнообразием эколого-геохимических и геологических обстановок.

Растения семейства рясковые, являясь космополитом, имеют широкий ареал произрастания, в том числе и на территории селитебных зон России, представляющую наибольшую значимость при геоэкологическом мониторинге. Изучение элементного состава рясковых на территории селитебных районов страны решает ряд актуальных проблем геоэкологии: поиск универсального биогеоиндикатора и определение средних концентраций химических элементов в рясковых для дальнейшего мониторинга.

Кроме того, изучение элементного состава данного растения представляет интерес с точки зрения его существования на границах водной и воздушной среды в качестве фундаментальной проблематики исследования.

Цель работы: установить индикаторные показатели накопления химических элементов в составе растений семейства рясковые (*Lemnaceae*) для применения в районировании территории с разными эколого-геохимическими обстановками.

Задачи исследований:

1. Определить содержание и распределение макро-, микро-, радиоактивных и редкоземельных элементов в растениях семейства рясковые из разных мест произрастания; выявить элементы-индикаторы природного и техногенного воздействия.

2. Установить зависимость элементного состава растений семейства рясковые в зависимости от типа вод, где они произрастают (натриевые и кальциевые); выявить преимущественный источник поступления (водный, атмосферный) химических элементов в растения семейства рясковые.

3. Выделить региональную геохимическую специализацию растений семейства рясковых на территории Томской области

Основные защищаемые положения:

1. Содержание макроэлементов (Na, Ca, Mg) и их микроминеральных фаз в растениях семейства рясковые отражает тип вод (натриевый и кальциевый). Эоловый привнос влияет

на содержание тория и редкоземельных элементов и их отношений в системе «рясковые – вода – донные отложения».

2. Микроэлементный и микроминеральнофазовый состав рясковых является индикатором природно-техногенной составляющей зон сноса селитебных территорий Российской Федерации.

Среднегеометрические значения 29 химических элементов в растениях семейства рясковые водоемов селитебных районов Российской Федерации являются реперными показателями для оценки эколого-геохимического состояния территорий.

3. Рясковые водоемов районов Томской области с высоким развитием нефтедобывающего комплекса характеризуются наличием специфичной ассоциации элементов (Cr, Sb, Br, As, Ta, U); районов активного развития агропромышленного комплекса - калия и фосфора; районов ядерно-топливного цикла - концентрированием урана и лютеция и их локальным распределением, а также изменением отношений Th/U (<2) и Br/U (<10).

Фактический материал и методы исследования. В основу работы положены образцы проб растений семейства рясковые в воздушно-сухом и озоленном состоянии, воды, донных отложений и водной взвеси.

Фактический материал собран и обработан в период с 2014 по 2021 гг. преимущественно автором лично. В отборе некоторых проб оказана помощь жителей отдельных регионов РФ, а также сотрудников Томского политехнического университета и Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Всего отобрано 396 проб рясковых, произраставших на селитебных территориях Российской Федерации.

Основная выборка населенных пунктов представляет селитебные территории, в состав которых входят города, поселки городского типа или близко расположенные к городам, районные центры с населением более 2000 чел. Исключение составляют три населенных пункта (д. Вехручей (Респ. Карелия), д. Якшино (Тульская обл.), п. Юган (Респ. Татарстан)), не подходящие под выше обозначенные характеристики. В каждом населенном пункте осуществлялся отбор проб не менее чем из 2-4 водоемов.

Для установления связи в системе «вода – рясковые – донные отложения» дополнительно были отобраны пробы воды и донных отложений в количестве 24 и 14 соответственно.

Отбор проб рясковых осуществлялся в соответствии с ГОСТ 31413-2010.

Отбор образцов воды производился в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000, ГОСТ 31942-2012.

Пробы донных отложений отбирались по стандартной методике ГОСТ Р 54519-2011.

Основным аналитическим методом для определения элементного состава сухого вещества растений семейства Рясковые являлся инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), выполненный на базе ядерно-геохимической лаборатории Международного инновационного научно-образовательного центра «Урановая геология» (аналитики – с.н.с. А.Ф. Судыко, Л.В. Богутская).

Для установления особенностей поведения химических элементов в системе «вода-рясковые-донные отложения» элементный состав исследуемых сред определялся с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, выполненной на базе Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета (заведующая лабораторией – к.г.-м.н, доцент А.А. Хващевская).

С использованием анализатора «РА-915+» (Россия) с приставкой «ПИРО-915+» методом атомно-абсорбционной спектрометрии определено валовое содержание ртути в сухом веществе рясковых на базе Международного научно-образовательного центра «Урановая геология» Национального исследовательского Томского политехнического университета (консультант – к.х.н. Н.А. Осипова).

Отдельные аномальные по содержанию химических элементов пробы рясковых изучались на сканирующем электронном микроскопе Hitachi-3400N с энергодисперсионной приставкой для микроанализа (лаборатория электронно-микроскопической диагностики МИНОЦ «Урановая геология», аналитик – к.г.-м.н., старший преподаватель С.С. Ильенок).

Обработка полученных результатов исследования элементного состава рясковых осуществлялась с помощью ПО MS Office («Word», «Exel»), «Statistica 8.0», графическая обработка проводилась с помощью ПО «Surfer», «CorelDRAW», а также ADOBE Photoshop.

Научная новизна.

Впервые определены валовые содержания 29 химических элементов в растениях семейства Рясковые для селитебных территорий Российской Федерации. Предложены реперные показатели среднего содержания химических элементов в составе растений.

Установлены региональные особенности элементного состава исследуемых растений на территории районов Томской области.

Выявлены особенности распределения химических элементов в системе «вода – рясковые – донные отложения» для водоемов Сибирского региона с разным типом вод (водоемы территорий Томской и Новосибирской областей).

Впервые установлены и применены для районирования территорий индикаторные отношения химических элементов (Th/U, La/Ce, Br/U) в составе рясковых на территории восьми федеральных округов Российской Федерации. Установлены закономерности формирования

элементного и микроминерального фазового состава растений в зависимости от металлогенических и техногенных условий регионов.

Выявлены элементы-индикаторы техногенных обстановок территории Томской области, связанных с деятельностью предприятий ядерно-топливного, агропромышленного и нефтегазодобывающего комплексов.

Впервые проведено геоэкологическое картирование территорий согласно выявленной на ней специфике формирования элементного состава рясковых.

Практическая значимость. Предложены для практического использования средние содержания химических элементов в рясковых на территории селитебных районов Российской Федерации, которые могут применяться при геоэкологической оценке и районировании территорий с различной эколого-геохимической ситуацией.

Материалы, полученные в процессе выполнения работы, используются при проведении занятий по курсам «Геоэкологический мониторинг», «Геохимия живого вещества», а также при написании курсовых и дипломных работ студентами.

Полученные материалы по районированию отдельных селитебных районов по содержанию химических элементов в составе рясковых могут быть полезны природоохранным службам и применяться в качестве дополнительной информации в прикладной геологии.

Достоверность защищаемых положений обеспечена использованием современных концептуальных, теоретических, методических подходов и принципов биогеохимии и геоэкологии, обширным фактическим материалом, полученным прецизионными методами в аккредитованных лабораториях по аттестованным методикам, с использованием статистических методов обработки аналитических данных, апробацией результатов работы в среде научно-производственной общественности на научных симпозиумах, конференциях, семинарах и публикацией результатов в рецензируемых периодических изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК Минобрнауки России, и индексируемых в международных наукометрических базах данных Scopus и (или) Web of Science.

Апробация работы

Основные положения и результаты исследований докладывались на международных и всероссийских научных симпозиумах, конференциях и конкурсах: XXXI Молодёжная научная школа-конференция памяти К.О. Кратца (2020 г.); XII Международная биогеохимическая школа-конференция «Фундаментальные основы биогеохимических технологий и перспективы их применения в охране природы, сельском хозяйстве и медицине» (2021 г.); VI Международная конференция «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (2021 г.); XXV Международная экологическая студенческая конференция (2022 г.); XXVII

Международный молодежный научный симпозиум имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (2023 г.); Всероссийская конференция с участием зарубежных ученых "Современные направления развития геохимии" (2023 г.); XIII Международная биогеохимическая школа (2023 г.).

Публикации. Общее количество публикаций по теме составляет 25 статей. Основные научные результаты опубликованы в 4 научных статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, из которых 3 – опубликованы в журналах, которые индексируются в базах данных Scopus и Web of Science.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 165 страницах, включает 94 рисунка и 24 таблицы. Работа содержит 5 глав, введение, заключение, список литературы включает 182 источников.

В первой главе рассматриваются общая характеристика растений семейства рясовые, специфика формирования их элементного состава и степень его изученности с точки зрения индикации территории произрастания. **Вторая глава** посвящена описанию методов отбора и подготовки проб, проведения аналитических исследований и обработки результатов. **В третьей главе** описаны средние значения некоторых элементов в рясовых селитебных территорий Российской Федерации и закономерности формирования элементного состава исследуемых растений в данных условиях. **В четвертой главе** приведены региональные особенности распределения и накопления исследуемых элементов в рясовых на территории Томской области. **В пятой главе** приведены работы по изучению закономерности изменения элементного состава рясовых в зависимости от гидрогеохимических и литогеохимических параметров среды. **В заключении** приводятся основные выводы по работе.

Личный вклад. В основу диссертационной работы положены материалы полевых, лабораторных и камеральных работ, проведенных в период с 2013 по 2023 гг. лично автором и совместно с сотрудниками отделения геологии Томского политехнического университета, а также в сотрудничестве с коллегами из Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. Пробоподготовка осуществлялась автором в лабораториях отделения геологии ТПУ. Осуществлен анализ полученных данных, совместно с научным руководителем проведено обсуждение полученных результатов, сформулированы защищаемые положения, установлена научная новизна и практическая значимость. Автором сформулированы задачи, которые полностью выполнены в ходе подготовки диссертации, разработаны научные рекомендации, высказанные в ходе изложения материала диссертации. Диссертация написана самостоятельно, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения,

выдвигаемые для публичной защиты и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку.

Благодарности. Автор выражает особую признательность и благодарность научному руководителю, профессору, д.б.н. Барановской Наталье Владимировне за ценные советы, поддержку во всех начинаниях и научное руководство. Автор выражает благодарность д.г.-м.н., профессору Рихванову Л.П., д.г.-м.н., профессору Арбузову С.И., д.г.-м.н., профессору Языкову Е.Г., д.г.-м.н., доценту Юсупову Д.В., к.г.-м.н., ассистенту Ильенку С.С. и к.х.н. Осиповой Н.А. за консультации в выполнении работы. Благодарим Капитонову О.А., старшего научного сотрудника, д.б.н. за выполнение работ по родовой и видовой идентификации отобранных проб водных растений. Автор признательна за помощь в отборе проб сотрудникам отделения геологии ИШПР ТПУ и Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева. Также автор благодарен всем, кто бескорыстно помог в сборе материала: Стрюк Надежде (г. Воронеж), Каримову Дмитрию (г. Бор), Тарасову Александру (г. Коломна), Федосовой Кристине (г. Москва), Зориной Анастасии (г. Кирово-Чепецк), Денисовой Дарье (г. Орел), Марущак Федору (г. Москва), Кудимову Антоу (г. Саранск), Монаховой Екатерине (г. Омск), Торговкину Николаю (Якутск), Сороке Анастасии (г. Тайшет), Шилениной Агате (г. Бийск), Шангину Никите (г. Санкт-Петербург), Михайловой Екатерине (г. Екатеринбург), Шатиафу Павлу (г. Партизанск), Кондратьевой Анне (г. Псков), Механтьеву Евгению (г. Новосибирск), Дзуцеву Заурбеку (г. Владикавказ), Воробьевой Анастасии (г. Владимир), Мартыновой Ольге и ее ученикам (г. Мосальск) и многим другим, кто не остался равнодушен к научной работе.

Отдельную благодарность автор хочет выразить своим родным и близким за поддержку и веру в течение всех лет обучения, проведения исследований и написания научно-квалификационной работы.

1. РАСТЕНИЯ СЕМЕЙСТВА РЯСКОВЫЕ КАК ОБЪЕКТ ЭКОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИИ И ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

1.1 Общая характеристика и сорбционные способности растений семейства рясковые

Известно, что высшие водные растения (ВВР) являются неотъемлемым средообразующим компонентом водных экосистем и способны поглощать химические соединения из среды обитания. Данное свойство растений активно рассматривается в работах российских и зарубежных авторов с начала XX века, результаты которых доказывают важное индикаторное значение макрофитов и их способность оценивать качество воды, степень ее эвтрофирования и загрязненности (Никаноров и Жулидов 1991; Ивашов и Пан, 2007; Прокошева и др., 2007; Фомина и Кораблева, 2015).

На сегодня, объектами исследования из представителей водных растений является многочисленная группа живых организмов, характеризующаяся различными свойствами, морфологическим строением и местами произрастаний, особенно большое внимание уделяется семейству рясковых (*Lemnaceae*).

Семейство рясковые представляют собой водные, свободно плавающие или погруженные многолетние растения, которые являются типичным представителем большинства пресных и слабосолёных водоемов с замедленным водообменном.

Данные растения является космополитом и распространены по всей Земле, за исключением жарких сухих пустынь и холодных полярных областей. Около половины из 30 видов семейства обитают в тропиках и субтропиках, остальные - в умеренном поясе (Landolt, 1987).

В природе рясковые редко встречаются в водах с pH ниже 5 (Landolt, 1987). По данным полевых наблюдений, в воде с pH 5 и ниже встречаются следующие виды: *L. minor* (Landolt, 1957), *L. turionifera* (Landolt, 1957), *L. aequinoctialis* (Landolt, 1957), *L. minuscula* (Landolt 1957), *W. globosa* (Landolt 1957).

В целом, рясковые избегают олиготрофные водоемы, которые бедны большинством питательных веществ. В таблице 1.1 дан обзор химического состава вод, где преимущественно произрастают представители данного семейства.

Таблица 1.1 - Диапазон питательных веществ в воде, где произрастают рясковые (хим. вещества – мг/л) (Kadono 1982, Landolt 1987)

Характеристика питательных веществ в воде	Абсолютный диапазон	Диапазон 95% проб
pH	3,5 – 10,4	5,0 – 9,5
Ca, мг/л	0,1 – 365	1,0 – 80

Продолжение таблицы на стр. 11

Характеристика питательных веществ в воде	Абсолютный диапазон	Диапазон 95% проб
Mg, мг/л	0,1 – 230	0,5 – 50
Na, мг/л	1,3 – >1000	2,5 – 300
K, мг/л	0,5 – 100	1,0 – 30
N, мг/л	0,003 – 43	0,02 – 10
P, мг/л	0,000 – 56	0,003 – 2
HCO ₃ , мг/л	8 – 500	10 – 200
Cl, мг/л	0,1 – 4650	1 – 2000
S, мг/л	0,03 – 350	1 – 200

Семейство рясковые состоит из 40 видов из 5ти родов: *Spirodela*, *Lemna*, *Landolita*, *Wolffiella* и *Wolffia* (Landolt E., Kandeler R., 1987; Skillicorn et al, 1993). В отличие от большинства водных и наземных покрытосеменных рясковые имеют вегетативное размножение (способность к регенерации отдельных частей растений), что дает им еще большее преимущество в быстром восполнении биомассы.

Рясковые характеризуются простейшей морфологией, имеют систему вегетативных органов, которая представлена толстой, зеленой пластинкой (орган, приспособленный к фотосинтезу и испарению), генеративную часть (зачаточный стебель) и корни. Стебель отсутствует (Капитонова, 2018) (Рисунок 1.1).

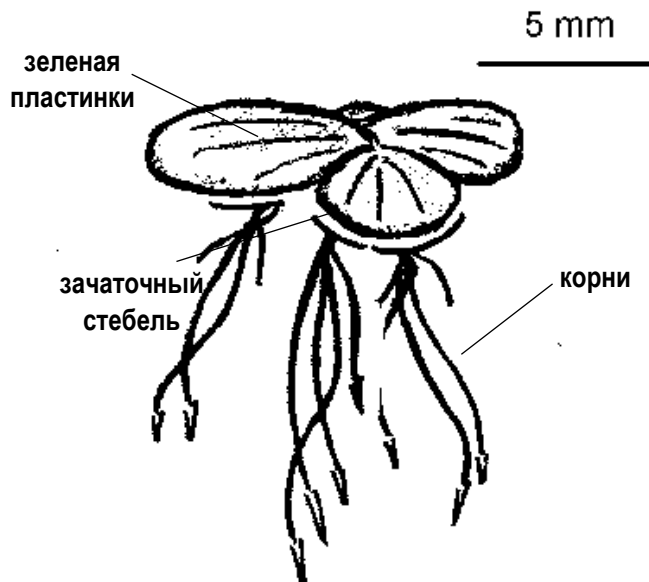


Рисунок 1.1. - Строение растений семейства рясковые

Вследствие вышеперечисленных характеристик, данное семейство считается оптимальным тест-объектом для оценки степени воздействия поллютантов на водную экосистему (Таблица 1.2).

На сегодня наиболее стандартизированная методика среди высших водных растений разработана именно для рясковых и называется Lemna bioassay Duckweed Test (Cayuela et al.,

2007; Michel et al., 2004; Scherr et al., 2008; Radic et al. 2010). Также относительно биотестирования и использования в качестве биотеста рясковых существует один из известных международных стандартов ISO/ DIS 20079, Water quality – determination of the toxic effect of water constituents and waste water to duckweed (*Lemna minor*) – Duckweed growth inhibition test, ISO TC 147/SC5/ WC5, 2004.

Таблица 1.2 - Основные международные стандарты с использованием рясковых в качестве тест-объекта (Mkandawire et. al., 2014)

Наименование	Описание	Год
AFNOR	Determination of the inhibitory effect on the growth of <i>Lemna minor</i> XP T 90-337, France	1996
APHA	Toxicity Part 8000 8-32-8-39 in: Standard methods for the examination of water and wastewater 18th ed. APHA, AWWA, WEF, Washington, USA	1992
ASTM	Conducting static toxicity tests with <i>Lemna gibba</i> . Guide E 1415-91. Annual book of ASTM standards. Section 11 Water and environmental technology. Vol. 11.04. ASMT, Philadelphia, USA	1991
Environment Canada	Biological test method: test for measuring the inhibition of growth using the freshwater macrophyte <i>Lemna minor</i> Report EPS 1/RM/37, Canada	2007
EPA	Ecological effects test Guidelines OPPTS 850.4400 Aquatic plant toxicity test using <i>Lemna sp.</i> , Tiers I and II, EPA 712-C-96-156, USA	1996
OECD	OECD guidelines for the testing of chemicals revised: <i>Lemna sp.</i> Growth Inhibition test	2006
ISO	Water quality – Determination of the toxic effect of water constituents and waste water to duckweed (<i>Lemna minor</i>) – Duckweed growth inhibition test ISO/CD 20079	2007
SIS	Swedish Institute of Standards, Water quality – determination of growth inhibition (7-d) <i>Lemna minor</i> , duckweed SS 02 82	1995

Российскими исследователями рясковые также активно изучаются как объект экспресс оценки состояния водоема, которая преимущественно представляет из себя подсчет количества листочков данного растения и оценку их качества (наличие хлороза, некроза и т.д.) (Уливанова, 2015; Красников, Кондрашова, 2014; Кургаева, Климентова, 2014; Красных, Берсенева, 2012). Данное направление отражает только область биомониторинга и не рассматривает коцентрационные способности растения по отношению к различным элементам и химическим соединениям, они показывают в первую очередь оперативную реакцию рясковых на состояние окружающей среды, что проявляется в изменении ее морфологического состояния.

В отношении биоаккумулятивной способности макрофита стоит отметить, что на сегодня данные работы преимущественно представляют прикладную область науки, а именно использование рясковых в качестве фиторемедиатора загрязненных вод, а также пищевого сырья для рогатого скота и птицы (Axtell et al., 2003; Mkandawire et al., 2004, 2005; Sasmaza, Obek, 2009; Sobrino et al., 2010; Favas et al., 2012; Varga M et al., 2013; Sasmaz et al., 2015; Yahaya N. et al, 2022)

Большинство из работ представляют лабораторные исследования, в которых концентрационные способности водного растения определялись исключительно в дискретных условиях окружающей среды. При этом рясковые выявлены как гипераккумуляторы по отношению к следующими элементами: кадмий (Boonyapookana et al., 2002; Varga M et al., 2013), медь (Kanoun-Boule et al., 2009; Rofkar et al., 2014; Sasmaz et al., 2015), хром (Boonyapookana et al., 2002; Chandra, Kulshreshtha, 2004; Sasmaz et al., 2016), никель (Axtell et al., 2003; Sasmaz A. et al., 2016), свинец (Axtell et al., 2003; Sobrino et al., 2010; Sasmaz et al., 2015), цинк (Sasmaz et al., 2015), бор (Harun Bocuk et al., 2013; Sasmaz, Obek, 2009), редкоземельные элементы (Sasmaz et al., 2018), ртуть (Wollenberg, Peters, 2009; Varga et al., 2013; Varga et al., 2013), уран (Mkandawire et al., 2004, 2005; Sasmaza, Obek, 2009), мышьяк (Goswami et al., 2014; Favas et al., 2012; Sasmaz, Obek, 2009), кадмий (Zayed et al., 2001; Mkandawire et al., 2004; Mkandawire, Dudel, 2005), алюминий (Obek and Sasmaz, 2011), золото и серебро (Sasmaz, Obek, 2012).

Механизмы устойчивости рясковых к избытку элементов проявляются, очевидно, в способности накапливать высокие их концентрации, при этом проявлять к ним толерантность; в то время как другие растения стремятся снизить их поступление путем максимального использования своих барьерных функций.

Гипераккумуляционные свойства рясковых обнаружены и в природно-техногенных условиях. Преимущественно данные районы исследования представлены территориями разработанных или разрабатываемых месторождений полезные ископаемых, что может говорить о высокой значимости данного макрофита в качестве биогеоиндикатора именно техногенного загрязнения.

В работах P. Favas et al. (2014, 2016) на территории бывшего уранового хвостохранилища *Lemna minor L.* отмечена как гипераккумулятор урана с коэффициентом биологического поглощения от $1 \cdot 10^2 - 5 \cdot 10^4$ (в среднем $8 \cdot 10^3$). Также авторами (Favas et al., 2014) установлена на значимо высоком уровне корреляционная связь между содержанием урана в ряске малой *Lemna minor L.* и в воде (0,847). Стоит отметить, что данными исследователями не единожды отмечается, что ряска малая может быть отличным фиторемедиатором и биогеоиндикатором содержания урана в воде.

Рясковые как гипераккумулятор урана были отмечены в работах других авторов (Mkandawire et al., 2004, 2005; Sasmaza and Obek, 2009).

Смежной работой является исследования Pratas и др. (2012, 2014, 2016), проведенные на территории уранового месторождения Табуа (Центральная Португалия), результаты которых показали хорошую способность *Lemna minor L.* накапливать U (Таблица 1.3). Одновременно статистический анализ показал достоверную ($P < 0,001$; $R = 0,85$) положительную корреляцию с U

в воде со средним значением BCF (Фактор биоконцентрации или накопление переносимого водой химического вещества в организме, подвергнутому воздействию воды). $7,97 \times 10^2$ в проточной воде и $2,8 \times 10^3$ в стоячей воде.

Таблица 1.3 - Уран в *Lemna minor* L. (мг/кг, на сухую массу) и в пресных водах (мкг/л) (Pratas et al., 2012)

	Средние значения	Min	Max	Стандартное отклонение	Фоновое содержание	T/t
<i>Lemna minor</i>	3.84	0.02	8.54	2.98	0.40	21
Вода	5.1	1.2	18.86	5.09		
BCF	7.97×10^2	7.2	1.4×10^3	415.9		

*Коэффициент биоконцентрации: BCF (концентрация в растении/концентрация в воде), T/t - отношение между максимальными и фоновыми содержаниями элемента

Рясковые также демонстрируют одинаково высокий потенциал для накопления некоторых изотопов радиоактивных элементов (Таблица 1.4). Так, в работе Hattink J и др. (2000) рясковые определены в качестве основной группы среди других видов водных растений с высоким потенциалом для удаления / деградации радиоактивных отходов. *Lemna minor* L. показала значительное накопление и удержание технеция (^{99}Tc), одного из радионуклидов, образующихся преимущественно при делении ядерного топлива (Hattink et al., 2000, 2003).

У водных растений основным способом проникновения Tc является внекорневая абсорбция TcO^{4-} . Технеций (TcO^{4-}), поглощенный растениями, активно транспортируется через плазматическую мембрану или транспортируется к листьям, где он фоторедуцируется, с последующим комплексообразованием с лигандами, присутствующими в клетке, включая белки, цистеин и глутатион. (Hattink et al., 2000, 2003).

Таблица 1.4 - Возможность концентрирования некоторых изотопов радиоактивных элементов водными растениями семейства рясковые

Вид растения	Загрязнитель	Источник информации
<i>Lemna minor</i> L.	^{140}La , ^{99}Tc , ^{60}Co	Hattink et al. 2000; Wolterbeek et al., 2003; Weltje et al., 2004; Popa et al. 2006
<i>Lemna gibba</i> L.	^{60}Co , ^{32}P , ^{134}Cs	El-Shinawy and Abdel-Malik 1980.

Очевидно, что в лабораторных условиях факторы воздействия на характер сорбирования химических элементов рясковыми контролируются. В то время, как в природных условиях на концентрационные способности растения влияют различные факторы как внешней окружающей среды, так и морфология самого растения.

Концентрирование элементов любым растением может зависеть от ряда факторов, в том числе и видовой принадлежности. Рясковые представлены более 40 видами. На территории

России наиболее доминирующими видами являются *Spirodela polyrrhiza* (L.) *Schleid*, *Lemna minor*, *Lemna trisulca*, *Lemna gibba* и *Lemna turionifera*.

Одним из первых предложений о различном характере концентрирования элементов разными видами растений семейства рясковые было предложено группой ученых Биогеохимической лаборатории под руководство В.И.Вернадского (Вернадский, Виноградов, 1931) (Таблица 1.5).

Таблица 1.5 - Химический элементарный состав видов *Lemnaceae*, выраженный в % атомов (Вернадский, Виноградов, 1931)

Элементы	<i>Spirodela polyrrhiza</i> (L.) <i>Schleid</i>	<i>Lemna minor</i>	<i>Lemna trisulca</i>	<i>Lemna gibba</i>
	Петергоф, 1928	Петергоф, 1929	Киев, 1929	Киев, 1929
H	66	65,6	64,9	66,48
O	31,64	32,2	31,99	31,88
C	2	1,6	2,63	1,37
N	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$1,54 \cdot 10^{-1}$
Ca	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-1}$
K	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$
Cl	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$
Mg	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-2}$
P	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Na	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
S	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$
Si	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$
Mn	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Fe	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$

Результаты, представленные в таблице 1.5, показывают, что наибольшие различия в элементном составе рясковых различных видов наблюдаются именно в отношении их экологической группы. Так, *Lemna trisulca*, относящаяся к гидатофитам (растения, ассимиляционные органы которых находятся в толще воды), имеет характер концентрирования элементов, существенно отличающийся от рясковых, относящихся к группе плейстофитов (растения, ассимиляционные органы которых плавают на поверхности воды): *Spirodela polyrrhiza* (L.) *Schleid*, *Lemna minor*, *Lemna gibba*. В то время как виды рясковых относящиеся к плейстофитам, плавающие на поверхности воды, характеризуются относительно схожими сорбционными способностями.

В настоящее время работы, изучающие элементный состав рясковых как биогеоиндикатора состояния окружающей среды малочисленны и в основном представлены в комплексных геоэкологических исследованиях, которые основываются на сопоставлении сорбционных способностей различных компонентов окружающей среды. Одним из примеров

геоэкологического мониторинга с использованием рясковых является работа Дайнеко Н. М. и др. (2016), представляющая комплексный мониторинг содержания тяжелых металлов в системе «вода – почва – макрофиты - рыбы» в бассейне р. Букукун (Респ. Беларусь, г. Жлобина). Авторами обнаружено, что наибольшее количество железа (3736 мг/кг) содержала *Lemna minor* L., у нее же и высокий коэффициент накопления (K_n), равный 1245400.

Нифонтовой М.Г. и др. (1991) на территории влияния Белоярской атомной электростанции на Урале выполнен радиоэкологический мониторинг природных экосистем, по результатам которого была выявлена степень концентрирования некоторых изотопов радиоактивных элементов компонентами окружающей среды, в том числе и растениями семейства рясовые. Обнаружена аномально высокая концентрация радионуклида ^{137}Cs (46 920 Бк/кг сухой массы) и ^{90}Sr (1120 Бк/кг сухой массы) в рясовых.

Прежде чем говорить об концентрационных свойствах живого объекта необходимо первоначальное понимание о его элементном составе, что может служить репером в дальнейших биогеохимических исследованиях.

По данным, представленным в таблице 1.6, изученность химического элементного состава растений семейства рясовые весьма разнородное и недостаточно полное. Большинство авторов уделяют внимание макрокомпонентам, данные по микро и ультрамикроэлементам весьма ограниченные.

В первые наиболее информативные данные об элементном составе рясовых и характере поступления некоторых элементов в растения удалось выполнить Landolt and Kandeler (1987). Одновременно, исследования авторов затрагивают преимущественно концентрационные особенности рясовых в лабораторных условиях. Данные о характере сорбирования элементов в природных условиях весьма малочислены.

Также целесообразно отметить работу Вернадского В.И. (1931г.), данные которой представлены именно для рясовых, отобранных из природных водоемов, но на локальном участке (Ленинградская область).

Одновременно представленные результаты не позволяют получить подробную информацию о среднем составе рясовых, а самое важное о средних «реперных» концентрациях элементов для данного макрофита особенно важных при геоэкологическом мониторинге.

Учитывая, что мы говорим об использовании элементного состава рясовых в качестве биогеоиндикатора состояния окружающей среды, крайне важно понимание источника поступления элементов в растение. Особенно этот вопрос актуален по причине того, что большинство видов произрастают на контакте двух сред «воздух-вода».

По мнению некоторых авторов, высокая накопительная способность рясковых может свидетельствовать о зависимости процесса аккумуляции от степени контакта растения с водной средой. Так, например, Е.М. Коробова и др. (2014) указывают, что влаголюбие вида может играть большую роль в накоплении химических элементов, чем его систематическое положение.

В тоже время рясковые, которые произрастают на поверхности водоема и относятся к группе плейстофитов, могут оказывать разностороннее воздействие на динамику водных масс. Прежде всего, они оказывают механическое сопротивление движению воды и тем самым способствуют осаждению взвешенных в воде веществ и их накоплению. Кроме того, рясковые, произрастая на поверхности воды, способны накапливать различные вещества на листьях, а также поглощать их в процессе обмена с внешней средой (Landolt and Kandeler, 1987; Варгот, 2007)

Изучение характера поступления элементов в объект геоэкологического мониторинга становится особенно актуальным на территориях с разноплановым и многокомпонентным техногенным воздействием, ярким примером которых является территория России, характеризующаяся разнообразием эколого-геохимических и геологических обстановок.

Растения семейства рясковые, являясь космополитом, имеют широкий ареал произрастания, в том числе и на территории селитебных зон России, представляющих наибольшую значимость при геоэкологическом мониторинге.

Проблема определения характера поступления элементов в рясковые, от водного источника или аэрозолей, остается открытым. Нет устойчивого доказательства, что основным источником поступления элементов в рясковые является именно вода, т.к. большинство заключений по данному вопросу были получены исключительно в лабораторных условиях.

Так Зубковой и др. (2021) выполнен корреляционный анализ зависимости содержания некоторых элементов в рясковых от их концентрации в воде и донных отложениях (Таблица 1.6). Результаты показали высокую положительную связь концентрации всех изучаемых элементов в растениях с их количеством в донных отложениях, в то время как с содержанием в воде и рясковых для исследуемых элементов установлена высокая положительная связь только по железу.

Таблица 1.6 - Корреляционная зависимость содержания тяжелых металлов в Lemna minor, воде и донных отложениях (Зубкова и др., 2021)

Варианты	Железо	Кадмий	Свинец	Цинк	Медь
Вода	R = 0,66	-	-	R = - 0,30	R = 0,31
Характер связи	высокая положительная	-	-	средняя отрицательная	средняя отрицательная
Донные отложения	R = 0,66	R = 0,64	R = 0,66	R = 0,65	R = 0,64
Характер связи	высокая положительная				

На сегодня, степень изученности элементного состава рясковых не достаточна и зачастую она представлена данными по узкому спектру элементов на локальных территориях (Таблица 1.7.).

Представленные в таблице 1.7. данные демонстрируют, что исследования, характеризующиеся широким спектром элементов, датируются двадцатым столетием, в связи с чем не могут являться объективным репером для современных геоэкологических исследований с использованием рясковых в качестве объекта мониторинга.

Таблица 1.7. - Элементный состав растений семейства рясковые (мг/кг сух.вещ) по данным различных авторов

Элемент	Leng, 1999	Men et al, 1995 и 1996	Landolt and Kandeler, 1987	Гула, 2012	Вернадский, 1931г.	Элемент	Holshof et al., 2009	Landolt and Kandeler, 1987	Гула, 2012
H					649000- 664800	Rb		54,00	
Li			8,0-60,0	0,00		Sr		80-1100	30,88
B			200-32500			Y		0,40	
C			305000-437000		13700-26300	Zr		0,90	0,08
N	60000		8000-13000		1300-2000	Nb		2,00	
O					316400- 322000	Mo		2,0-4,0	0,83
F			2,00			Ag			0,22
Na	3250	1000	300-13000	9250,39	12,0-94,0	Cd	0,12	0,1-67000	
Mg	6000		400-28000	1890,41	110-186	Sn		20-360	
Al			0,0001-11,4	58,98		Sb		15-120	1,39
Si			4100-53500	100,95	49-401	I		0,4-25	
P	5000-14000	6000	300-28000	3654,79	11-167	Cs		4-500	
S			3300-70000	1550,13	11-690	Ba		300-1100	6,94
Cl			800-42900		170-520	La		0,90	0,10
K	40000	43000	300-70000		410-550	Ce		2,00	
Ca	10000	7000	1800-45000	8065,38	270-4900	Pr		0,40	
Sc						Nd			
Ti			18-3200	0,00		Sm			
V			3-100	0,39		Eu			
Cr			3-178	1,40		Tb			
Mn		1723	30-64000	1323,29	12,0-49	Yb			
Fe	2400	3000	70-32000	1120,38	5,4-57	Lu			
Co			0,9-11000	0,93		Hf			
Ni			0,7-2000	0,00		Ta			
Cu		20	2-32000	3,33		Au			
Zn		75	40-1400	17,01		Hg	0,03	0,04-18	
Ga			0,90			Pb	14,00	0,2-200	0,49

Продолжение таблицы на стр. 20

Элемент	Leng, 1999	Men et al, 1995 и 1996	Landolt and Kandeler, 1987	Гула, 2012	Вернадский, 1931г.	Элемент	Holshof et al., 2009	Landolt and Kandeler, 1987	Гула, 2012
As			2-23,5	0,00		Th			
Se			18-120	0,00		Pa			
Br			25-65			U			

1.2. Факторы формирования элементного состава водных растений

Таким образом изученность элементного состава рясковых недостаточно, большинство исследований по определению элементного состава растений и его сорбционных способностей в отношении ряда химических элементов определялись в дискретных лабораторных условиях, где факторы воздействия контролируются.

Однако элементный состав растений семейства рясовые формируется под воздействием комплекса факторов.

Ведущим фактором для многих водных растений считается состав вод (Landolt, 1978; Ронжина и др., 2009; Бреховских и др., 2009).

Формирование элементного состава воды происходит по своим закономерностям, что подтверждается работами многих ученых. Основные закономерности формирования элементного состава компонентов водной среды были изучены в 20-м столетии (Алекин, 1953; Скопинцев, 1975; Никаноров, Посохов, 1985). Основной массив данных по концентрациям элементов в компонентах среды представлен в таких фундаментальных трудах, как Войткевич и др. (1977), Никаноров и Жулидов (1991).

Если рассматривать воду как фактор формирования элементного состава рясковых, то прежде всего необходимо уделять внимание макрокомпонентам.

Так по данным различных авторов водоемы Томской и Новосибирской областей характеризуются разнородным составом, но в целом имеют общие закономерности в отношении основных гидрогеохимических характеристик (Шварцев, 1998; Колокова, 2003; Колубаева, 2010; Солдатова, 2011; Савичев и Семёнова, 2013; Долматова и Котовщиков, 2013; Овдина и Страховенко, 2017; Пыряев и др., 2023).

Для большинства малых озер Новосибирской области состав вод гидрокарбонатный магниевно-натриевый и хлоридно-натриевый, пресный. По значению кислотно-основных свойств воды щелочные, со значениями pH от 8,1 до 10 (Долматова и Котовщиков, 2013; Овдина и Страховенко, 2017; Пыряев и др., 2023)

Водоемы южной и средней тайги Томской области по классификации О.А. Алёкина (1953) в целом характеризуются как пресные с очень малой минерализацией, гидрокарбонатные кальциевые (всех типов). По величине жесткости воды – мягкие и очень мягкие, по величине pH – преимущественно кислые, реже – нейтральные, содержат значительное количество органических соединений (Таблица 1.8, 1.9) (Савичев и Семёнова, 2013).

Таблица 1.8 - Средний химический состав озерных вод в подзонах южной и средней тайги в пределах Томской области (Савичев и Семёнова, 2013)

Показатель	Единицы измерения	C_{min}	C_{max}	C_a	C_t	σ	M	C_{ϕ}
Температура воды	°C	12,0	21,0	17,7	17,4	3,2	6	20,4
Взвешенные вещества	мг/дм ³	1,00	20,30	5,63	3,60	5,81	12	8,64
Мутность	мг/дм ³	0,29	11,00	3,02	1,17	4,56	5	5,06
Цветность	градусы	45	346	143	119	93	9	200
pH	ед. pH	3,70	7,20	4,87	4,79	0,98	13	–
CO ₂	мг/дм ³	13,2	23,8	18,5	17,7	7,5	3	23,8
O ₂	мг/дм ³	3,5	8,4	7,3	7,1	1,4	11	8,0
Удельная электропроводность	мкС/см	7,7	30,0	14,9	13,7	6,8	10	18,8
Общая жесткость	мг-экв/дм ³	0,02	1,60	0,44	0,25	0,48	13	0,67
Сухой остаток	мг/дм ³	20,0	177,0	49,0	36,9	50,4	9	80,2
Сумма главных ионов Σ_n	мг/дм ³	7,1	133,7	28,3	18,9	35,1	13	45,6
Ca ²⁺	мг/дм ³	0,5	21,0	5,0	3,4	5,2	13	7,6
Mg ²⁺	мг/дм ³	0,3	12,2	2,4	1,3	3,4	13	4,1
Na ⁺	мг/дм ³	0,1	18,2	2,4	0,9	4,9	13	4,8
K ⁺	мг/дм ³	0,1	2,3	0,7	0,5	0,7	13	1,0
HCO ₃ ⁻	мг/дм ³	3,1	97,7	15,0	8,5	25,5	13	27,6
Cl ⁻	мг/дм ³	0,1	3,5	1,2	0,8	1,0	13	1,6
SO ₄ ²⁻	мг/дм ³	0,1	4,6	1,6	1,0	1,3	13	2,3
NH ₄ ⁺	мг/дм ³	0,060	2,704	1,007	0,649	0,832	11	1,461
NO ₂ ⁻	мг/дм ³	0,002	0,099	0,016	0,006	0,029	11	0,032
NO ₃ ⁻	мг/дм ³	0,110	6,817	1,082	0,533	1,931	11	2,137
PO ₄ ³⁻	мг/дм ³	0,001	0,200	0,038	0,017	0,054	11	0,067
Si	мгSi/дм ³	0,05	7,98	1,41	0,47	2,69	8	3,21
Бихроматная окисляемость (Б.О.)	мгО/дм ³	<4,0	140,00	40,49	26,56	37,86	12	60,12
Перманганатная окисляемость (П.О.)	мгО/дм ³	7,40	36,00	23,23	19,14	14,54	3	31,63
БПК ₅	мгО ₂ /дм ³	1,00	5,30	2,93	2,64	1,29	12	3,59
Нефтепродукты	мг/дм ³	0,040	0,400	0,194	0,154	0,120	10	0,263
Фенолы	мг/дм ³	0,000	0,011	0,002	0,001	0,004	8	0,004
СПАВ	мг/дм ³	0,000	0,008	0,007	0,005	0,002	9	0,008
Fe _{общ}	мг/дм ³	0,08	10,80	1,25	0,35	3,03	12	2,82
Al	мкг/дм ³	20,0	160,0	51,0	34,9	56,7	6	98,3
Mn	мкг/дм ³	15,0	100,0	37,4	28,9	35,3	5	53,2
Cu	мкг/дм ³	0,3	22,0	3,7	1,2	7,0	9	8,1
Zn	мкг/дм ³	<0,5	21,0	4,6	2,1	6,6	9	8,7
Sr	мкг/дм ³	3,0	40,0	27,0	16,6	20,8	3	39,0
Hg	нг/дм ³	<10	98	35	23	37	5	51
Pb	мкг/дм ³	<0,2	3,0	0,6	0,3	0,9	9	1,2

Примечание. Содержание Cd во всех случаях было меньше чувствительности используемого метода определения (0,2 мкг/дм³).

Таблица 1.9 - Результаты оценки эколого-геохимического состояния и качества озерных вод (Савичев и Семёнова, 2013)

Таблица 2

Результаты оценки эколого-геохимического состояния и качества озерных вод

Показатель	C_{min}	C_{max}	C_a	C_{ϕ}
Классификация по минерализации				
По О.А. Алекину [9]	Пресные с очень малой минерализацией	Пресные с малой минерализацией	Пресные с очень малой минерализацией	Пресные с очень малой минерализацией
По А.М. Овчинникову [9]	Ультрапресные	Ультрапресные	Ультрапресные	Ультрапресные
Категория по солености [11]	Пресные ксеногалобные	Пресные среднеминерализованные	Пресные ксеногалобные	Пресные ксеногалобные
Классификация по химическому составу вод				
Классификация О.А. Алекина	$C_{Ca}^{п.0.0071}$ (оз. Мундигучное, Приобье, у п. Тымск)	$C_{Ca}^{п.0.1337}$ (озеро без названия, Приобье, у п. Прохоркино)	$C_{Ca}^{п.0.0283}$	$C_{Ca}^{п.0.0456}$
Формула Курлова [9]	HCO ₃ ⁻ 52 SO ₄ ²⁻ 40 Ca ²⁺ 49 Mg ²⁺ 28 Na ⁺ 14	HCO ₃ ⁻ 95 Ca ²⁺ 60 Mg ²⁺ 31	HCO ₃ ⁻ 67 Cl ⁻ 17 SO ₄ ²⁻ 40 Ca ²⁺ 55 Mg ²⁺ 23 Na ⁺ 16	HCO ₃ ⁻ 74 Cl ⁻ 23 SO ₄ ²⁻ 22 Ca ²⁺ 64 Mg ²⁺ 31 Na ⁺ 22
Классификация по жесткости и pH				
Категория по жесткости [11]	Очень мягкая	Мягкая	Очень мягкая	Очень мягкая
Категория по pH [11]	Кислые	Нормальные	Кислые	–
Категория по pH [10]	Кислые	Нейтральные	Кислые	–
Классификация по качеству вод				
Качество по трофосапробным признакам [11]	Загрязненные β-мезосапробные	Грязные полисапробные	Загрязненные α-мезосапробные	Загрязненные α-мезосапробные
Класс трофности [11]	Эвтрофные	Гипертрофные	Гипертрофные	Гипертрофные
Содержание гуминовых веществ по отношению П.О/Б.О. [11]	Повышенное содержание гуминовых веществ (39,3)	Нормальное содержание гуминовых веществ (41,1)	Нормальное содержание гуминовых веществ (40,2)	Нормальное содержание гуминовых веществ (41,1)

В целом для территории Томской области характерно преобладание гидрокарбонатных кальциевых и магниевых-кальциевых вод. Минерализация может варьировать от 103 до 2753 мг/л, главным образом воды пресные. Геохимическая среда характеризуется значениями pH от 6,3 до 8,3. Общая жесткость изменяется в широких пределах, от 0,9 до 19,6 мг-экв/л, наиболее часто встречаются воды средней жесткости (3–6 мг-экв/л) и жесткие (6–9 мг-экв/л) (Колокова, 2003; Колубаева, 2010).

При этом некоторые районы региона имеют свою специфику микроэлементного состава вод. Особенностью состава природных вод Томь-Яйского междуречья являются повышенные концентрации стронция, лития, ртути по сравнению с кларком речных вод и средним содержанием в водах зоны выщелачивания (Шварцев, 1998).

В целом воды Томь-Яйского междуречья являются преимущественно пресными, около нейтральными и слабощелочными, гидрокарбонатными кальциевыми и магниевыми-кальциевыми (Солдатова, 2011).

Стоит отметить, макрофиты играют определенную роль в формировании качества вод, а также (особенно) в процессах первичного образования органического вещества (Косятова и др., 1990; Мережко, 1978; Янин, 2020). Фотосинтез фитопланктона, связанного с зарослями макрофитов, и прикрепленных водорослей служит мощным источником аэрации воды. В речных и особенно озерных экосистемах именно водоросли обрастаний часто имеют большее значение среди первичных продуцентов, чем планктонные и донные.

Например, по различным оценкам (Косятова и др., 1990), озерный эпифитон может создавать от 4,6 до 70% общей продукции органического вещества в водоеме.

Заросшие макрофитами мелководные участки акватории нередко служат, особенно в техногенных условиях, источниками вторичного загрязнения воды (Морозова, 2001).

Таким образом, можно считать, что практически в любых водных объектах рясковые активно участвуют в круговороте питательных веществ в водоемах произрастания, в процессах обмена загрязняющих веществ между донными отложениями и водной толщей, нередко являясь заметным поставщиком биогенных и других химических элементов и их соединений из отложений в воду (Мартынова, 1985; Янин, 2020) (Рисунок 1.2).



Рисунок 1.2. - Концептуальная модель, показывающая роль макрофитов в динамике питательных веществ в системах водоема (Янин, 2020)

Исключить влияние гидрогеохимических особенностей воды на элементный состав рясковых невозможно, однако он отражается преимущественно в характере концентрирования макроэлементов растениями. Влияние воды на элементный состав макрофитов продемонстрировано в работах ряда авторов (Landolt, 1987; Борисова и Чукина, 2008; Лавриненко и др., 2011).

Но есть и другая точка зрения, что компоненты водной среды, в том числе и водные растения, могут отражать зону сноса (Моисеенко, 2005; Кремлева, 2012; Страховенко 2011; Страховенко 2017).

Биогеохимические исследования водных геосистем предусматривают изучение элементного состава основных сопряженных сред (вода, взвесь, донные отложения (ДО), биообъекты). Главных путей поступления химических элементов в водные экосистемы можно выделить три: выветривание горных пород, атмосферные осадки и антропогенная деятельность. Вследствие многообразия источников поступления элементов в водные растения отследить их крайне сложно (Gaillardet et al., 2003).

Зачастую почвы, подстилающие горные породы, определяют условия и формы миграции элементов на водосборах и в водоемах, служат источниками наиболее растворимых элементов. В случае с силикатными породами – источником осадка, который, наоборот, обогащен нерастворимыми элементами (Gaillardet et al., 2003). Твердость пород и степень их насыщенности сильными основаниями определяет кислотность вод (Моисеенко, Гашкина, 2005; Zhou et al.,

2008), а закисление вод вызывает процесс растворения многих элементов из взвеси и донных отложений и перевод их в более подвижную растворенную форму (Даувальтер, Кашулин, 2015; Теплая, 2013).

В атмосфере элементы переносятся ветром в форме частиц почвы, пепла лесных пожаров, биогенных аэрозолей и т.д.. Вклад атмосферного переноса в формирование элементного состава водных растений, произрастающих на поверхности водоемов или имеющих значительную часть органов на поверхности, может быть значительным.

В работах Страховенко В.Д. (2011, 2017) при изучении осадконакопления в малых озера, установлено, что чем меньше площадь акватории, глубина и соотношения поверхности озера к площади водосбора, тем отчетливей проявляется прямая зависимость состава осадка от литолого-геохимической и петрографической специализации состава водосборной площади.

Одновременно Моисеенко (2005) подчеркнуто влияние на все объекты водной экосистемы антропогенного фактора, который в первую очередь может проявляется зоной сноса.

Высшая водная растительность способна извлекать химические элементы как из водной массы, так и из донных отложений (Григорьян и др., 1996; Леонова, 1998; Никоноров и др., 1991).

Довольно долго считалось, что макрофиты извлекают и накапливают преимущественно химические элементы, растворенные в воде, и практически не реагируют на их взвешенные формы. Исследования последних лет указывают на то, что водные растения способны поглощать металлы и из взвешенно-коллоидного материала, присутствующего в водной толще и осаждающегося на поверхности макрофитов (Христофорова и др., 1981).

Янином (2020) введено новое понятие в эко-геохимическую терминологию - эпифитовзвесь, которая представляет собой своеобразное осадочное образование на водной растительности, состоящее в основном из тонкодисперсного литогенного материала и органического вещества, нередко примерно в равной пропорции. Это во многом определяется преимущественным «захватом» макрофитами тонких частиц взвеси и взвешенного органического вещества (включая детрит).

Так, характерной особенностью эпифитовзвеси в зонах техногенного загрязнения является очень высокое содержание в ней аморфных (рентгеноаморфных) веществ и кальцита, присутствие значимых количеств глинистых минералов и относительно невысокая доля кварца (Янин, 2004, 2020).

Высокие содержания в эпифитовзвеси аморфного вещества (представленного преимущественно органическим веществом и минеральными новообразованиями) и тонкодисперсного литогенного материала играют, безусловно, важную геохимическую роль, поскольку во многом обуславливают способность к накоплению различных химических

элементов и их соединений, включая тяжелые металлы, которые интенсивно концентрируются и обычно надежно фиксируют зону техногенного загрязнения (Таблица 1.10).

Таблица 1.10 - Химические элементы в эпифитовзвеси рек Инсар и Алатырь (Янин, 2020)

Элемент	Фоновый аллювий	Эпифитовзвесь, участки отбора проб					
		I	II	III	IV	V	VI
Фтор	350	375	790	710	690	555	410
Ванадий	85	110	171	157	150	140	92
Хром	62	100	2100	600	350	300	121
Никель	35	100	320	170	150	140	90
Медь	41	61	1200	1100	360	340	110
Цинк	50	310	2100	1000	500	410	155
Мышьяк	7	8	18	13	12	9	7,5
Стронций	45	78	210	90	85	84	65
Молибден	2	4	175	58	61	35	18
Серебро	0,08	0,12	0,78	0,61	0,41	0,35	0,17
Кадмий	0,14	1,5	13,8	4,1	12	7,5	0,28
Олово	2	3	120	80	50	80	4
Вольфрам	1,3	1,8	15	6,2	4,9	3,9	2,4
Ртуть	0,02	0,04	5,2	3,2	0,75	0,19	0,11
Свинец	17	75	340	307	191	151	55

Примечание. Участки опробования: I – ниже г. Рузаевки; II – устье ручья Никитинского, принимающего сточные воды центральной промышленной зоны г. Саранска; III – р. Инсар, 0,5 км ниже устья ручья Никитинского; IV – р. Инсар, 50 км ниже устья ручья Никитинского; V – устье Инсара; VI – р. Алатырь, 160 км ниже ручья Никитинского

Зачастую организмы концентрируют в своих органах элементы, необходимые им для жизни в количестве, превышающем в 103-106 раз их содержание в водной среде (DeForest et al., 2007). В целом можно говорить о том, что химический состав организмов изменяется пропорционально изменению химического состава не исключительно воды, а водной среды в целом. В отличие от воды, отражающей геоэкологическую ситуацию непосредственно в момент отбора проб, химический состав живых организмов, обитающих в воде, отражает интегральное, характерное для определенного промежутка времени, состояние окружающей среды (Христофорова, 1989).

Говоря о химическом составе биотических компонентов пресноводной геосистемы, как биоиндикаторов ее состояния, следует упомянуть первичных продуцентов – фитопланктон, а также массовые виды высших водных растений (ВВР). Из вторичных продуцентов в водных геосистемах большую роль в трансформации и переносе химических веществ через пищевую цепь играют зоопланктон (при наличии фитопланктона), мезо- и макрозообентос, рыбы. Все они имеют контакт со средой через поверхность тела и питание (Леонова, Бобров, 2010, 2012; Kehrig et al., 2009; Luczynska et al., 2018; Rajeshkumar, Li, 2018).

При этом в условиях динамично меняющихся факторов среды в природных циклах живые организмы способны к сохранению своей внутренней среды (в том числе и концентрации микроэлементов), согласно своим видовым потребностям (Depledge, Rainbow, 1990; Phillips, Rainbow, 1989; Phillips, Rainbow, 1988). Однако, при выходе какого-либо фактора за пределы нормальных сезонных и других циклических колебаний, например, при наличии загрязнения микроэлементами, гомеостаз организмов нарушается и происходит срыв механизмов регуляции и накопление элементов до опасных концентраций (Wang et al., 1995; Wang, Fisher, 1996a, b, 1997).

На накопление металлов в ВВР влияет ряд абиотических критериев: концентрации растворенных металлов, режим их поступления в среду, соотношение растворенной и взвешенной форм, минерализация, жесткость воды, количество органического вещества и пищи, скорость выведения (Reinfelder et al., 1998).

Исходя из вышеизложенного, можно сделать следующее предположение. Несмотря на то, что ВРР, к которым относятся в том числе и рясковые, характеризуются преимущественно произрастанием в воде. Характер поступления элементов зависит помимо морфологии самого организма и от водной среды в целом, к которой относятся частота атмосферных выпадений, геологические особенности территории, физико-химические свойства воды и т.д.

На основании вышеизложенного, на сегодня наблюдается существенная проблема в части того, что показывает элементный состав водных растений, в части семейства рясковые. Принимая во внимание, что большинство водных растений семейства рясковых произрастает на контакте двух сред «воздух – вода», формируемый элементный состав должен являться следствием отражения гидрогеохимических особенностей вод, а также атмосферного воздействия территории произрастания.

Растения семейства рясковые являются уникальным объектом для геоэкологического мониторинга в следствие простой морфологии и широкого ареала произрастания, в том числе и на территории селитебных зон России, представляющую наибольшую значимость с точки зрения экогеохимической ситуации.

Большинство существующих научных трудов, изучающих элементный состав рясковых как индикатора состояния окружающей среды малочислены и в основном представлены в комплексных геоэкологических исследованиях, которые основываются на сопоставлении сорбционных способностей различных компонентов окружающей среды.

Большой пробел также существует и в понимании характера поступления элементов в рясковые, которые относятся к группе плейстофитов (произрастают на поверхности воды). Нет устойчивого доказательства, что основным источником поступления элементов в

рясковые является именно вода, т.к. большинство заключений по данному вопросу были получены исключительно в лабораторных условиях.

Таким образом актуальность работы характеризуется необходимостью определения ведущих факторов влияния на элементный состав рясковых, а также насколько влияет видовой состав растений и каковы их реперы.

2. ПОЛЕВЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Полевые методы исследования

При выполнении исследования соблюдались общие методологические принципы проведения эколого-геохимических исследований (Рихванов и др., 2006).

Отбор проб рясковых проводился с 2014 по 2021 гг. во время вегетационного периода исследуемого растения, с июня по август.

Фактический материал собран и обработан преимущественно автором лично. В отборе некоторых проб оказана помощь жителей ряда регионов РФ, а также сотрудников Томского политехнического университета и Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Пробы представителей семейства рясковые отбирались из природных преимущественно бессточных водоемов, по трофическому состоянию относящихся к эвтрофным, с площадями зеркал преимущественно до 500 м². В каждой точке отбора проб проведено краткое описание водоема и прилегающих к нему территорий, зафиксированы координаты места пробоотбора, дата и время.

Наиболее распространенными видами семейства рясковые на исследуемой территории являются: *Lemna turionifera* Landolt, *Spirodela polyrrhiza* (L.) Schleid, *Lemna minor* L. и *Lemna trisulca* L. (Капитонова, 2019).

Вышеупомянутые виды растений произрастают преимущественно совместно, образуя общие фитоценозы, с большим или меньшим участием каждого вида в каждом конкретном сообществе растительного континуума, и соответствует одной из выделенных Landolt и Kandeler (1987) ассоциаций видов семейства Lemnaceae. Частое совместное произрастание *Lemna minor* L., *L. turionifera* Landolt, *Spirodela polyrrhiza* (L.) Schleid и *L. trisulca* L. были отмечены и другими авторами (Рябова и др., 2009; Chytry, 2011).

В данной работе использована смесь представителей рясковых, которые произрастают на контакте двух сред «вода-атмосфера», а именно *Lemna minor* L., *L. turionifera* L. и *Spirodela polyrrhiza* (L.) Schleid, без разделения их по видам, учитывая вышеописанные данные по совместному произрастанию некоторых видов семейства Lemnaceae, а также существующие данные по аккумуляции элементов различными видами рясковых относительно друг друга (Вернадский, Виноградов, 1931; Landolt, Kandeler, 1987; Teles et al, 2017). Произрастающая в толще воды *Lemna trisulca* L. исключалась в обязательном порядке из анализируемых проб.

Представители семейства рясковые отбирались из водоема с помощью сачка. Далее в лабораторных условиях из пробы удалялись минеральные и биологические включения, видимые невооруженным глазом, выполнялась родовая идентификация растений. После пробы

высушивались при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и гомогенизировались (истирались в агатовой ступке).

На рисунке 2.1 представлена информация о точках отбора проб растений семейства рясковых на территории селитебных районов Российской Федерации. На рисунке 2.2 представлена информация о местах отбора проб растений на территории Томской области с целью проведения региональных детальных исследований.

Общая процедура отбора, пробоподготовки растительных проб представлена на рисунке 2.3



Рисунок 2.1 - Точки отбора проб растений семейства рясковые на территории селитебных районов Российской Федерации: 1 – г. Калининград, 2 – д. Вехручей (Респ. Карелия), 3 – г. Санкт-Петербург, 4 – д. Шумилкино (Псковская обл.), 5 – г. Ярославль, 6 – г. Гусь-Хрустальный, 7-10 – п. Косино, г. Солнечногорск, с. Киясово, г. Звенигород (Московская обл.), 11 – г. Мосальск (Калужская обл.), 12 – г. Смоленск, 13 – г. Брянск, 14 – г. Орел, 15 – д. Якшино (Тульская обл.), 16 – п. Подгоренский (Воронежская обл.), 17 – г. Тамбов, 18 – г. Волгоград, 19 – г. Кореновск (Краснодарский край), 20 – п. Энем (Респ. Адыгея), 21 – п. Новая Теберда (Респ. Карачаево-Черкесия), 22 – с. Нижняя Саниба (Респ. Северная Осетия-Алания), 23 – г. Ставрополь, 24 – п. Выездное (Нижегородская обл.), 25 – п. Лесной (Пензенская обл.), 26 – г. Саратов, 27 – п. Знаменский (Респ. Марий Эл), 28 – п. Юган (Респ. Татарстан), 29 – г. Чебоксары, 30 – г. Инза (Ульяновская обл.), 31 – г. Самара, 32 – с. Нижняя Вязовка (Оренбургская обл.), 33, 34 – д. Просница, г. Киров (Кировская обл.), 35 – с. Березовка (Пермский край), 36 – г. Магнитогорск, 37 – г. Курган, 38 – г. Екатеринбург, 39, 40 – г. Когалым, г. Нефтеюганск (ХМАО-Югра), 41 – п. Называевск (Омская обл.), 42-46 – г. Стрежевой, г. Асино, с. Парабель, с. Новый Васюган, с. Тимирязево (Томская обл.), 47 – г. Новосибирск, 48 – г. Камень-на-Оби, 49 – п. Колывань (Новосибирская обл.), 50 – г. Кемерово, 51 – с. Усть-Серта (Кемеровская обл.), 52 – г. Юрга, 53 – г. Барнаул, 54 – г. Бийск, 55 – с. Тюменцево (Алтайский край), 56 – с. Туим (Респ. Хакасия), 57 – г. Красноярск, 58 – г. Иркутск, 59 – г. Тайшет (Иркутская обл.), 60 – г. Улан-Удэ, 61 – с. Газимурский Завод (Забайкальский край), 62 – г. Якутск, 63 – г. Хабаровск, 64 – г. Партизанск (Приморский край), 65 – г. Петропавловск-Камчатский.

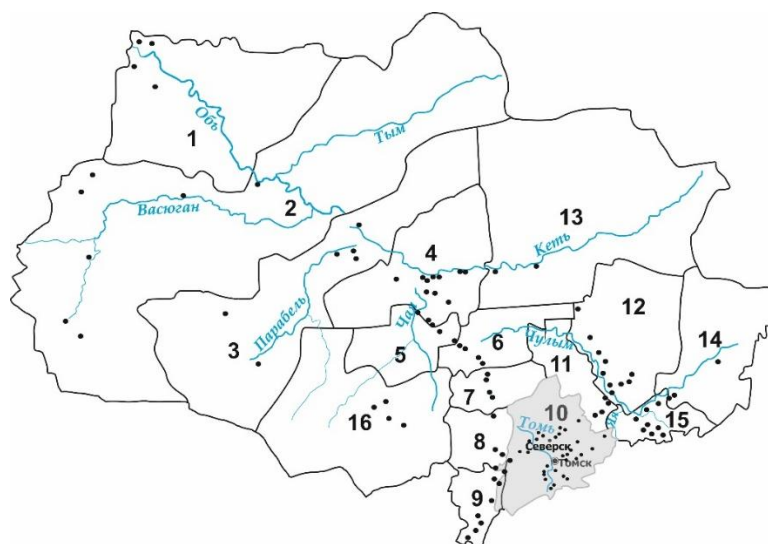


Рисунок 2.2 - Точки обора проб растений семейства рясковые на территории районов Томской области: 1 – Александровский, 2 – Кargasокский, 3 – Парабельский, 4 – Колпашевский, 5 – Чаинский, 6 – Молчановский, 7 – Кривошеинский, 8 – Шегарский, 9 – Кожевниковский, 10 – Томский, 11 – Асиновский, 12 – Первомайский, 13 – Верхнекетский, 14 – Тегульдетский, 15 – Зырянский, 16 - Бакcharский

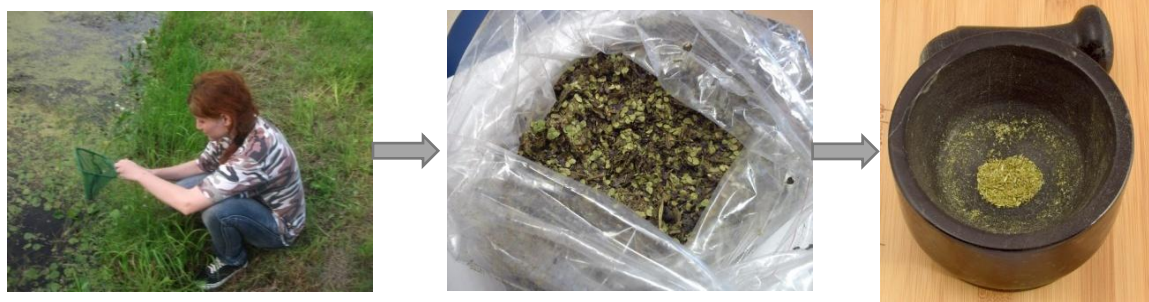


Рисунок 2.3 Пробоотбор и пробоподготовка растений семейства рясковые

Основным объектом исследования в данной работе являются растения семейства рясковые. Также представлены образцы рясковых, отобранных сотрудниками Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН на территории водоемов Новосибирской области (Барабинская низменность). Одновременно предоставлена информация по элементному составу воды и донных отложений данных водоемов, с которых осуществлялся отбор растений.

Для выполнения системного анализа «вода-рясковые-донные отложения» и определения степени влияния гидрогехимических свойств воды на формирование элементного состава исследуемых растений автором также отобраны пробы воды и донных отложений водоемов Томской области, где непосредственно произрастал макрофит.

Отбор проб воды производился по стандартным методикам (ГОСТ 31861, 2012). Для этого используются бутылки объемом 1 литр (пластиковые для определения макро- и микроэлементного состава).

Для отбора проб донных отложений по ГОСТ Р 54519 (2011) при помощи цилиндрического пробоотборника с вакуумным затвором конструкции НПО «Тайфун», Россия

(диаметр 82 мм, длина 120 см). Каждая проба нумеровалась в соответствии с номером по порядку и упаковывалась в полиэтиленовый пакет. Осадок после отбора высушивался до воздушно-сухого состояния.

2.2. Аналитические методы исследования

Исследования химического состава природных компонентов проходили в Ядерно-геохимической лаборатории, научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов (ИШПР) и лаборатории микроэлементного анализа в составе Международного инновационного научно-образовательного центра (МИНОЦ) «Урановая геология» при отделении геологии ИШПР Национального исследовательского Томского политехнического университета (ТПУ), в лаборатории геохимии радиоактивных элементов и экогеохимии Института геологии и минералогии имени В. С. Соболева СО РАН. Автор принимал непосредственное участие в пробоподготовке материала практически для всех видов анализов.

Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) выполнялся на исследовательском ядерном реакторе на базе лаборатории ядерно-геохимических методов исследований Томского политехнического университета (с.н.с. Судыко А.Ф., Богутская Л.В.).

Данный метод позволяет получать одновременно информацию по большому числу химических элементов и позволяет определить содержание 28 элементов в исследуемом материале.

Облучение исследуемых образцов проводится совместно с подходящим эталоном, т.е. со стандартным образцом. Для рязовых такими эталонами являлись ЭК-1 (элодея канадская) и «Листья березы».

На рисунке 2.4 представлены результаты сравнения данных ИНАА с аттестованными содержаниями элементов в стандартных образцах, которые демонстрируют их совпадение в пределах стандартного отклонения практически для всех определяемых элементов (Рисунок 2.4).

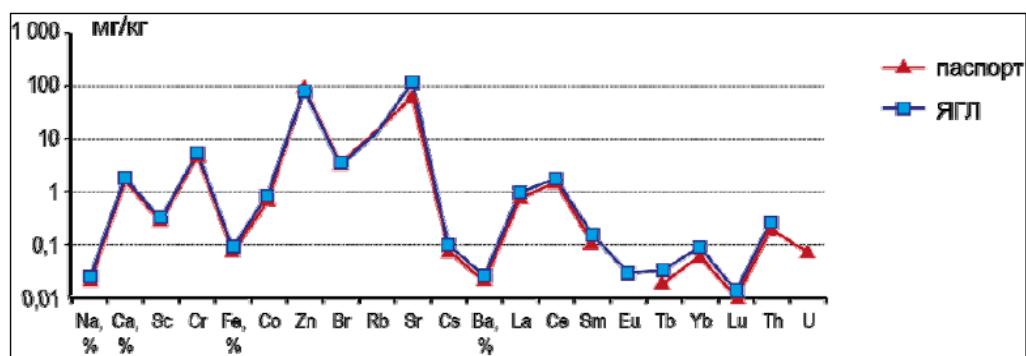


Рисунок 2.4 - Сопоставление результатов ИНАА (Паспорт-стандарт МАГАТЭ «Листья березы»; ЯГЛ – ядерно-геохимическая лаборатория кафедры ГЭГХ ТПУ (Барановская Н.В., 2011))

Анализ масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) выполнялся в аккредитованной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии ИШПР, ТПУ (аналитики: к.г.-м.н. Хващевская А.А., Куровская В.В).

Пробоподготовка для ICP-MS включает следующие этапы: навеску сухой пробы помещали в пробирку, добавляли HNO_3 , затем добавляли H_2O_2 . Далее образцы помещали в печь и выдерживали при $160\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин.

В рамках выполненной работы в том числе определено валовое содержание ртути в пробах рясковых при помощи ртутного анализатора «РА-915+» с приставкой «ПИРО-915+» **методом атомной абсорбции** в лаборатории микроэлементного анализа в составе МИНОЦ «Урановая геология» при отделении геологии ИШПР ТПУ.

Пробоподготовка (отбор проб, упаковка, усреднение образца пробы перед дальнейшей ее обработкой, высушивание при комнатной температуре) обеспечивала представительность выборки. Навеску предварительно-измельченных и доведенных до воздушно-сухого состояния пробы с помощью кварцевой лодочки-дозатора вводили в приёмное гнездо термоблока ртутного атомизатора. Обработка результатов измерений осуществляется с помощью программного обеспечения «Рапид». Предварительными экспериментами в режиме «Форсаж» показано, что выбранный режим (скорость прокачки воздуха 0,8-1,2 л/мин., температура испарителя 680-740 $^\circ\text{C}$) обеспечивает полноту выделения ртути.

Для построения и контроля стабильности градуировочных характеристик при определении массовой доли ртути в рясковых использовали стандартный образец состава листа березы ЛБ-1, ГСО 8923-2007, $C_{\text{атт.}} = 37 \pm 6$ мкг/кг, $C_{\text{изм.}} = 33 \pm 10$ мкг/кг.

Для характеристики воспроизводимости использовали относительное стандартное отклонение RL ($RL \leq 13\%$) при числе параллельных измерений $n = 2$ и доверительной вероятности $P = 0,95$.

Нижний предел обнаружения определен экспериментально путем построения графика зависимости относительного стандартного отклонения от концентрации, и по нижней точке градуировочного графика и составил 2 мкг/кг.

По результатам анализов рассчитывали фактическое расхождение внутрилабораторной прецизионности ($R_{\text{пл}}$) по формуле (1):

$$R_{\text{пл}} = X_{\text{max}} - X_{\text{min}}, (1)$$

где X_{max} и X_{min} - максимальный и минимальный результаты анализа, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности (ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002).

Результаты (Рисунок 2.5) удовлетворяют критерию $R_{пл} \leq 0,8 R_L$, где R_L – предел внутрिलाбораторной прецизионности, который установлен в лаборатории (ПНДФ16.1.2.23-2000, 2005), и, следовательно, считается удовлетворительным.

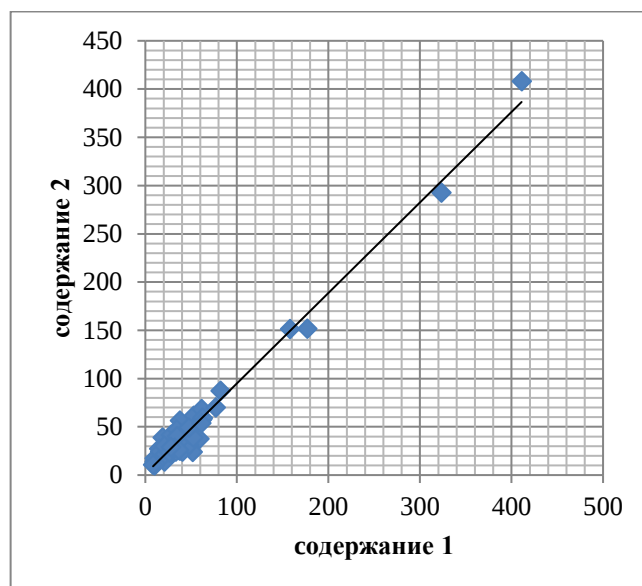


Рисунок 2.5 - Результаты контроля внутрिलाбораторной прецизионности

Изучение минеральных форм в рясковых проводилось в МИНОЦ «Урановая геология» при отделении геологии ИШПР ТПУ на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N с ЭДС Bruker XFlash 4010/5010 для проведения рентгеноспектрального анализа.

Для выполнения исследования был выбран следующий режим съемки:

- режим получения изображения на обратно рассеянных электронах;
- в режиме высокого вакуума ($10^{-1} - 10^{-3}$ Па);
- энергодисперсионный детектор рентгеновского излучения;
- ускоряющее напряжение 20кВ;
- увеличение, при котором делались снимки от x2600 до x9500 (от 9 до 3 микрон).

Используя вышеперечисленные аналитические методы в рамках проделанной работы в общей сумме проанализировано 396 проб рясковых в воздушно-сухом состоянии, 12 проб золы растений, 24 проб воды, 14 проб донных отложений и 1 проба взвеси.

В таблице 2.1 представлена более детальная информация об выполненных аналитических исследованиях.

Таблица 2.1 - Данные о выполненных химико-аналитических исследованиях

Объект исследования	Кол-во проб	Место отбора	Вид анализа	Организация, в которой выполнялись аналитические исследования
Рясковые	200	64 населенных пункта РФ за исключением Томской области	ИНАА	Ядерно-геохимическая лаборатория, ТПУ
	195	65 населенных пунктов РФ	ААС	Лаборатория микроэлементного анализа в составе МИНОЦ «Урановая геология», Отделение геологии ИШПР ТПУ
	147	Томская область	ИНАА	Ядерно-геохимическая лаборатория, ТПУ
	93		ICP-MS	Научно-исследовательская лаборатория гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов, ТПУ
	12	Новосибирская область (Барабинская низменность)	ИНАА	Ядерно-геохимическая лаборатория, ТПУ
	12	Новосибирская область (Барабинская низменность)	ICP-MS	Научно-исследовательская лаборатория гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов, ТПУ
Донные отложения	8	Томская область	ICP-MS	Научно-исследовательская лаборатория гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов, ТПУ
	6	Новосибирская область (Барабинская низменность)	ICP-MS	Научно-исследовательская лаборатория гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов, ТПУ
Вода	8	Томская область	ICP-MS	Научно-исследовательская лаборатория гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов, ТПУ
	16	Новосибирская область (Барабинская низменность)	ICP-MS	Научно-исследовательская лаборатория гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов, ТПУ

2.3. Методика обработки результатов

Обработка результатов осуществлялась с использованием программ Statistica 7, Surfer OriginPro 9.1, офисного пакета Microsoft Office (Excel, Word 2016), графических редакторов: CorelDraw.

Статистическая обработка (при уровне надежности 95%) проводилась по следующим параметрам: оценка числовых характеристик содержаний химических элементов в исследуемых

объектах, оценка соответствия распределения химических элементов гипотезе нормального закона распределения по результатам теста Колмогорова-Смирнова, оценка характера и силы взаимосвязи между химическими элементами по критерию Пирсона и факторный анализ методом главных компонент дисперсий геохимического спектра. При содержании некоторых элементов в концентрациях ниже предела обнаружения анализа при расчете использовалось половина порогового значения (Михальчук, Язиков, 2014). Вне зависимости от характера распределения элементов, в качестве средних уровней содержания нами принимались среднегеометрические значения по выборке, которые, как при нормальном, так и отличным от нормального распределении дают наиболее состоятельную оценку значений концентраций (Ткачев, 1975). Оценка значимости различий выборочных совокупностей выполнена методом статистического непараметрического анализа Колмогорова-Смирнова, различия принимались значимыми при p -уровне $p < 0,05$.

Кроме того, были посчитаны различные коэффициенты корреляции. Коэффициент корреляции используют для описания степени тесноты связи. В данном случае оценка значимости проводилась программой Statistica по критерию Пирсона.

Расчет количественных характеристик распределения конкретного элемента в индивидуальном объекте опробования состоял из следующих этапов статистической обработки исходных данных (Ogugbuaја, 1985): проверка гипотез распределения содержаний элементов в выборке; оценка геохимического фона; вычисление коэффициента корреляции между содержанием элементов.

Для наглядности компонования полученных аналитических данных по всему массиву содержаний элементов в рясковых, к пробам, которые изучены всеми выше перечисленными методами, применялся в том числе и кластерный анализ. Сравнение выборок осуществлялось с использованием критерия Краскела-Уоллиса и принималось в качестве значимых при $p < 0,05$.

Также на основе результатов парной и множественной корреляций для выявления геохимической специализации рассчитывались индикаторные отношения химических элементов Th/U, Br/U, La/Ce, La/Yb, La+Ce/Yb+Lu, а также сумма редкоземельных элементов: $\sum RE$.

Для выявления геохимической специализации рассчитывались коэффициенты концентрации (K_k) относительно среднего геометрического содержания химических элементов в растениях семейства рясковых на территории селитебных районов России, полученного автором, который приведен в формуле (2):

$$K_k = \frac{C_i}{C_{cp}}, \quad (2)$$

где C_i – концентрация химического элемента в выборке, C_{cp} – концентрация химического элемента в рясковых на территории селитебных районов России.

После расчета коэффициентов концентрации для каждого исследуемого района выстраивался ассоциативный геохимический ряд в порядке убывания значений.

Для выявления степени влияния металлогении рассчитывались коэффициенты концентрации (K_k) относительно кларка ноосферы (Глазовский, 1982) по формуле (3):

$$K_k = \frac{C_i}{C_H}, (3)$$

где C_i – концентрация химического элемента в выборке, C_H – кларк ноосферы

Для выявления геоэкологических аномалий определялись коэффициенты биологического поглощения химических элементов рясковыми, относительно воды по каждому исследуемому элементу. Коэффициент биологического поглощения рассчитан по формуле (4):

$$КБП = C/C_n, (4)$$

где C - содержание элемента в рясковых, C_n - его содержание в воде.

Для проведения оценки принадлежности крайних максимальных значений каждого исследуемого элемента к выборочной совокупности, проведены следующие расчеты индикаторов описательной статистики для каждой исследуемой территории:

- максимальная и минимальная концентрация для данной выборки;
- среднее значение выборки;
- стандартное отклонение;

«Ураганные» пробы исключались из выборки, после определения их принадлежности согласно рекомендациям Шестакова Ю.Г. (1988).

В рамках данной работы выполнялся расчет коэффициента вариации для каждого исследуемого элемента в рясковых, рассчитанный на основе среднего и среднего квадратичного по формуле (5):

$$V = \frac{s}{\bar{x}} * 100, (5)$$

Коэффициент вариации характеризует относительную меру отклонения измеренных значений от средне арифметического. Данный показатель позволяет классифицировать исследуемые геохимические поля по степени их изменчивости (Таблица 2.2).

Таблица 2.2 - Классификация степени изменчивости геохимического поля по значению V

Группа	Характер геохимического поля	Значения, %
I	Однородные	<39
II	Неоднородные	40-79
III	Весьма неоднородные	80-159
IV	Крайне неоднородные	>160

Весьма важно, что в биогеохимии и геоэкологии при использовании живых организмов в качестве объекта мониторинга одной из первоочередных задач является определение средних (реперных) содержаний.

Одними из распространённых условно «фоновых» значений являются предельно допустимые концентрации (ПДК), но в отношении водной растительности такие показатели не определены.

В настоящее время нормы установлены лишь для наиболее легко определяемых соединений – для большей группы химических элементов в живых организмах, а тем более находящихся совместно в аномальных концентрациях, таких норм нет. В природе же у организмов в определенных эколого-геохимических ситуациях изменяется содержание сразу у целой группы элементов (Алексеев и Алексеев, 2014).

В связи с этим в громадном числе биогеохимических работ сравнение полученных данных проводится или с содержаниями, установленными «на чистых» (как это кажется исследователям) участках, удаленных от предприятий, или с кларками живого вещества. «Чистые участки» выбираются произвольно. Они крайне малы, но, если определять эталонные содержания на больших площадях, – это будет довольно дорогостоящая работа, равная установлению местных кларковых содержаний (Алексеев и Алексеев, 2014).

Не меньшие ошибки будут в ряде случаев при сравнении полученных данных с кларковыми содержаниями живого вещества. Как известно, по массе в живом веществе резко преобладают древесные растения (Алексеев и Алексеев, 2014).

Стоит отметить, отсутствие эталонных содержаний является одной из острых проблем эко-геохимического и геоэкологического мониторинга.

В рамках данной работы за «репер» принимались средние содержания элементов в рясковых на исследуемых территориях: селитебные территории России и Томский регион в целом, полученные автором самостоятельно.

Таким образом, работа основана на материале, отбор и пробоподготовка которого были осуществлены согласно отработанным методикам. Современные методы аналитического исследования наряду с использованием современного программного обеспечения и традиционных методов статистической обработки данных, позволяют говорить об удовлетворительной сходимости и воспроизводимости полученных данных, что обеспечивает достоверность приводимых результатов и защищаемых положений.

3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО И МИКРОМИНЕРАЛЬНО-ФАЗОВОГО СОСТАВА РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА РЯСКОВЫЕ (LEMNACEAE) В УСЛОВИЯХ СЕЛИТЕБНЫХ ТЕРРИТОРИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

3.1. Элементный состав по данным ИНАА и микроминерально-фазовый состав по данным СЭМ растений семейства рясковые на территории селитебных районов Российской Федерации

Элементный состав проб на территории РФ был проанализирован с использованием ИНАА. В результате проведенного исследования выполнена статистическая обработка полученных аналитических данных. Установлено среднее арифметическое и геометрическое содержание, медианное значение, рассчитаны кларки концентраций относительно ноосферного кларка.

Статистические параметры распределения 28 химических элементов в растениях семейства рясковые на территории селитебных районов России (оценены представительно на 221 пробе) приведены в таблице 3.1 и на рисунке 3.1.

Таблица 3.1 - Статистические параметры распределения химических элементов в растениях семейства рясковые на территории селитебных районов России (сухое вещество, мг/кг) и особенности их концентрирования относительно кларковых значений (Н.Ф. Глазовский, 1982)

Элемент	Среднее арифметическое (C_a), мг/кг	Среднее геометрическое C_g , мг/кг	Медиана, мг/кг	Мода	Стандартная ошибка среднего, мг/кг	min, мг/кг	max, мг/кг	V, %
Na	4440	3566	3537	-	191	574	21868	80
Ca	21738	17150	16003	-	855	4175	134125	73
Sc	0,6	0,2	0,3	0,004	0,05	0,003	9,5	153
Cr	5,8	1,0	1,9	0,35	0,4	0,01	57,8	133
Fe	7146	3908	4293	250	499	71,2	50157	130
Co	7,9	4,7	4,45	-	0,7	0,5	96,5	170
Zn	54,2	31,7	36,4	2,5	4,2	1	1184	148
As	6,3	2,6	2,5	0,25	0,7	0,1	184	216
Br	24	15,7	18,2	12,9	1,4	0,003	179	113
Rb	20,4	16,8	17,9	-	0,6	0,5	68	57
Sr	140	91	100	-	7,8	10	1602	104
Ag	1,4	0,1	0,1	0,15	0,3	0,01	71	397
Sb	0,3	0,1	0,1	0,025	0,02	0,002	3,9	118
Cs	0,2	0,05	0,05	0,05	0,02	0,0003	3,6	171
Ba	136	96	103	-	7,9	0,5	791	108
La	1,5	0,7	0,9	0,03	0,1	0,006	19	143
Ce	4	1,9	2	0,25	0,4	0,1	105	178
Nd	1,5	0,8	0,5	0,45	0,1	0,001	19,6	140

Продолжение таблицы на стр.40

Элемент	Среднее арифметическое (C_a), мг/кг	Среднее геометрическое C_r , мг/кг	Медиана, мг/кг	Мода	Стандартная ошибка среднего, мг/кг	min, мг/кг	max, мг/кг	V, %
Sm	0,5	0,2	0,2	0,02	0,03	0,006	6,2	124
Eu	0,06	0,02	0,02	0,005	0,005	0,0003	0,8	167
Tb	0,05	0,02	0,02	0,01	0,004	0,0002	0,7	154
Yb	0,2	0,06	0,08	0,005	0,01	0,001	1,6	113
Lu	0,02	0,01	0,01	0,003	0,002	0,0003	0,2	166
Hf	0,2	0,1	0,08	0,025	0,02	0,001	2,8	199
Ta	0,05	0,01	0,01	0,005	0,004	0,0004	0,6	151
Au	0,003	0,002	0,002	0,002	0,0003	0,0001	0,1	158
Th	0,4	0,2	0,2	0,01	0,04	0,0001	7,4	164
U	0,3	0,1	0,1	0,003	0,02	0,001	5	144

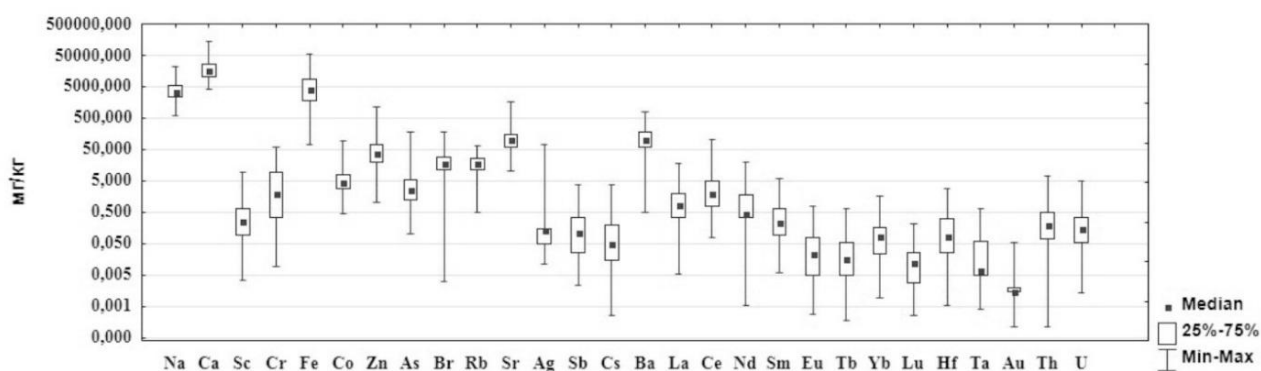
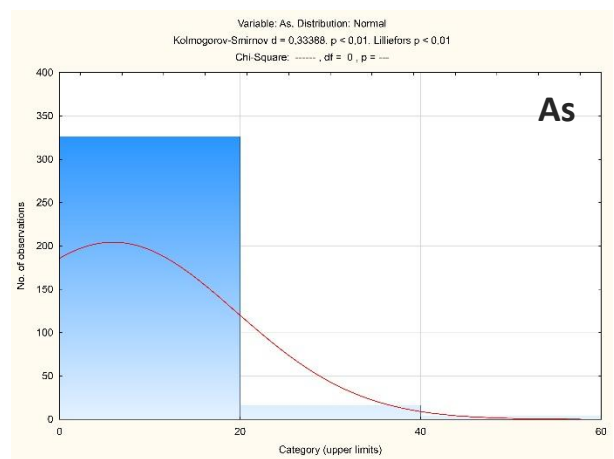
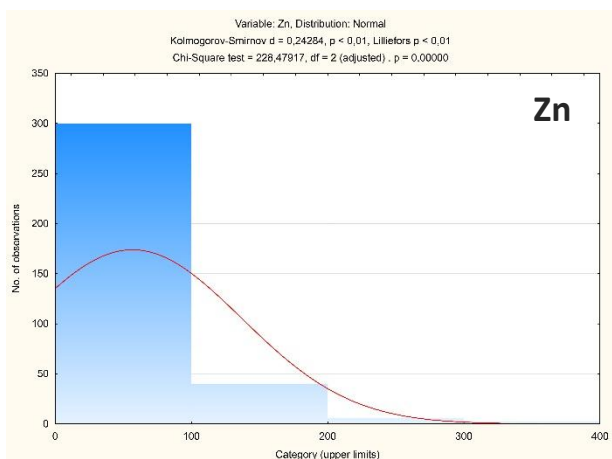
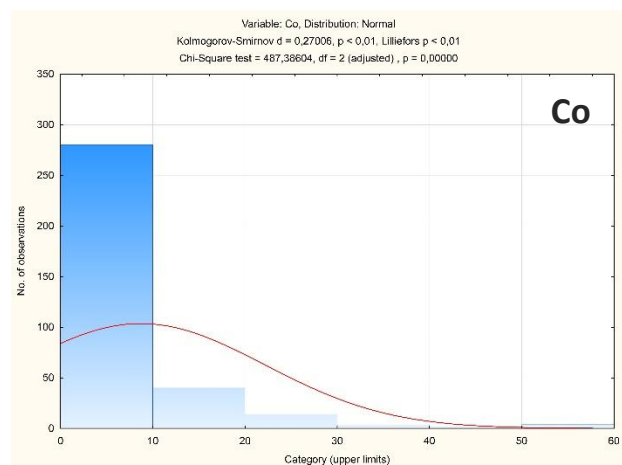
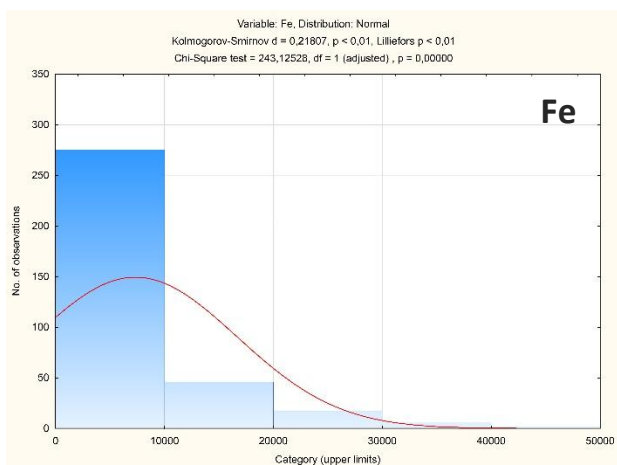
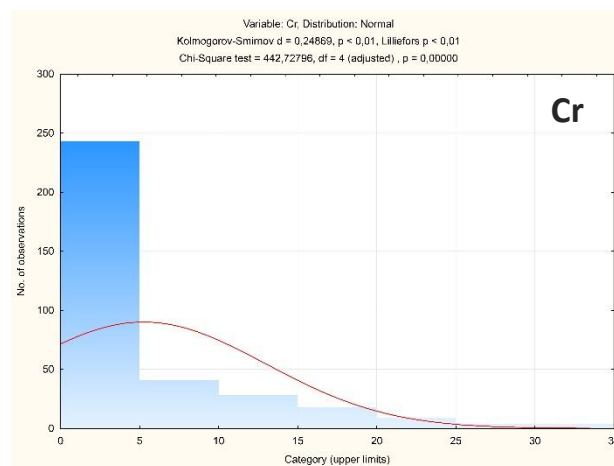
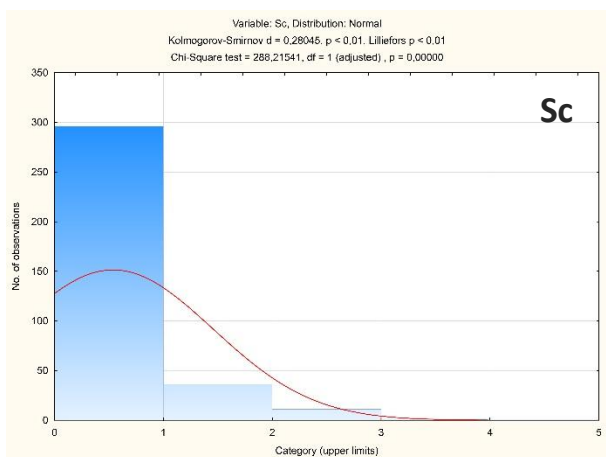
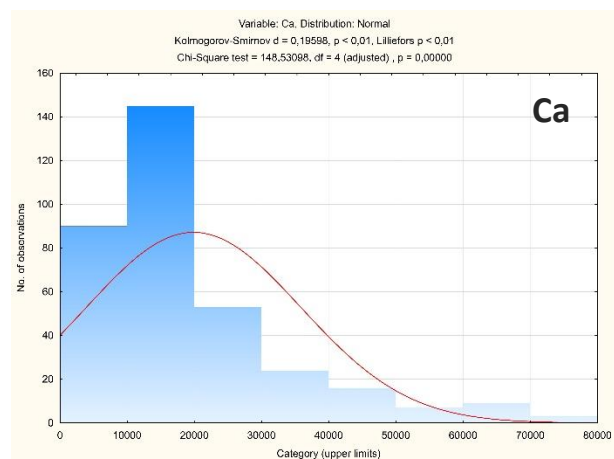
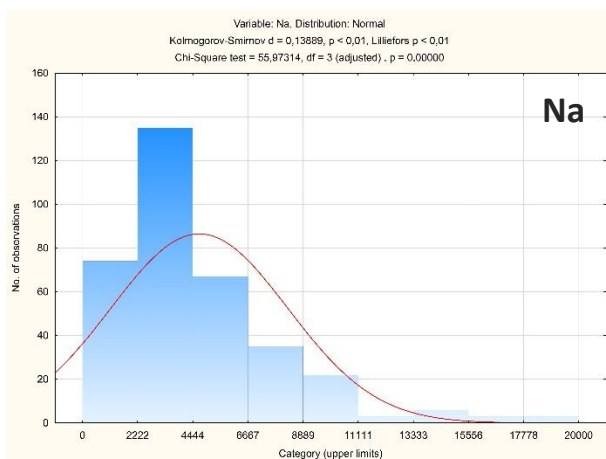
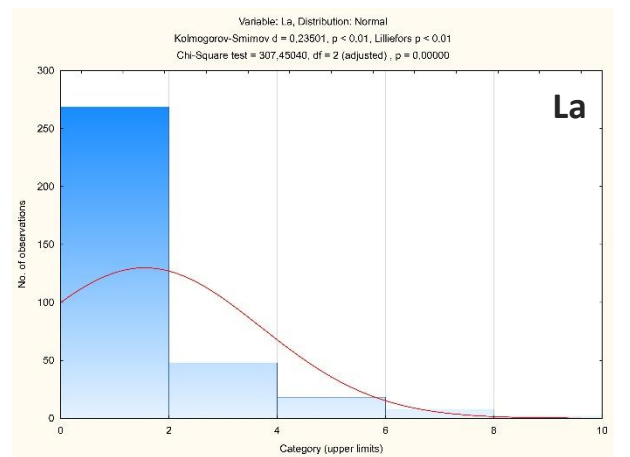
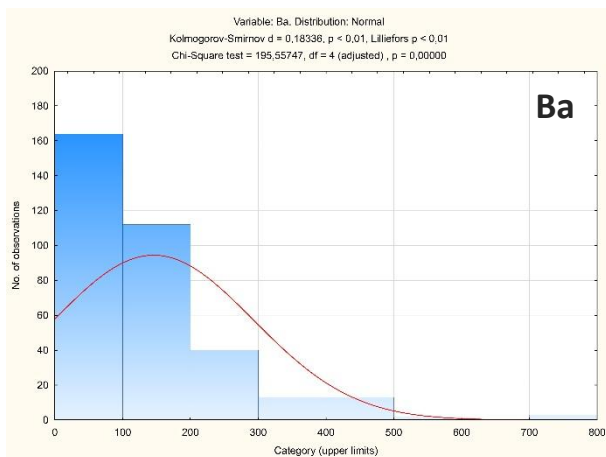
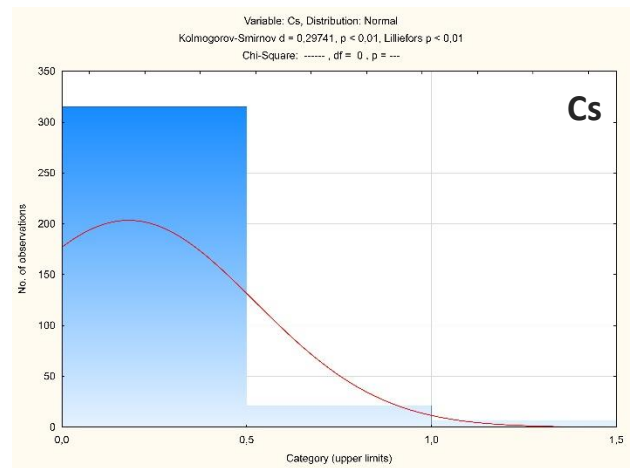
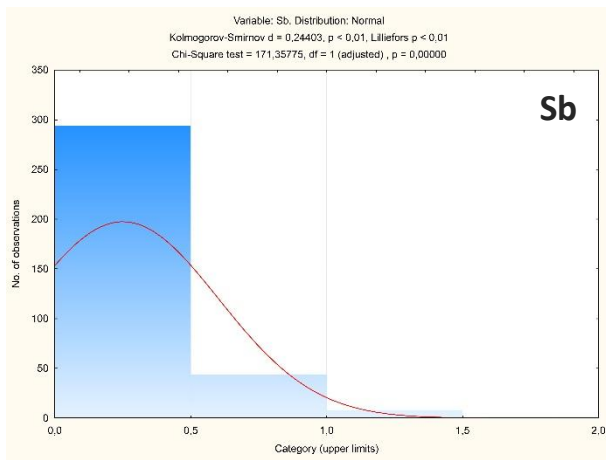
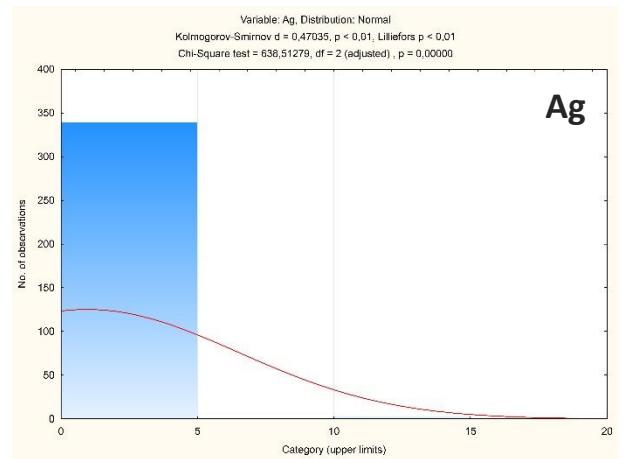
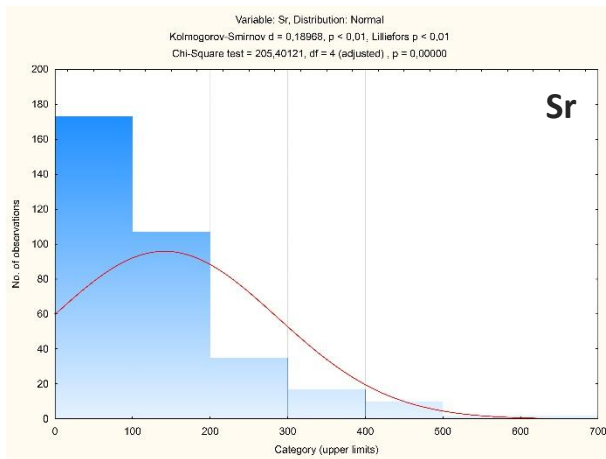
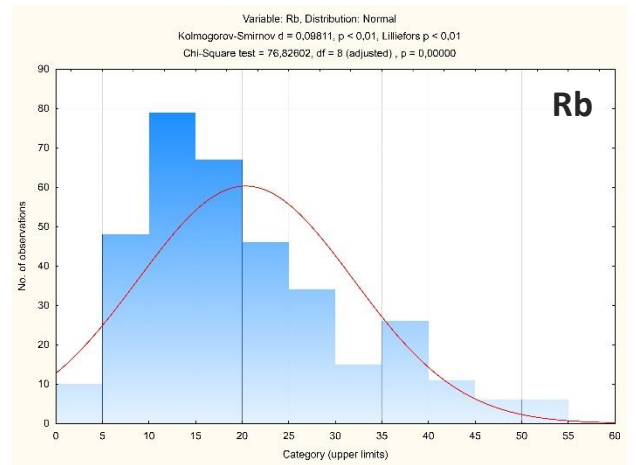
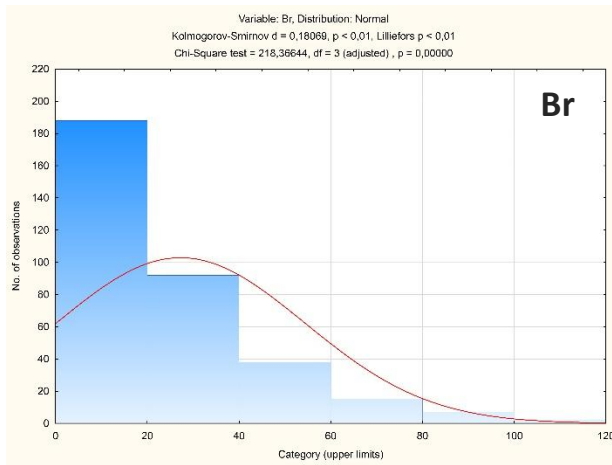
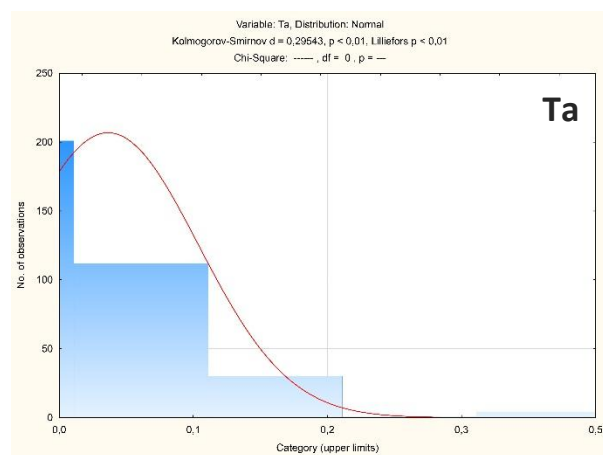
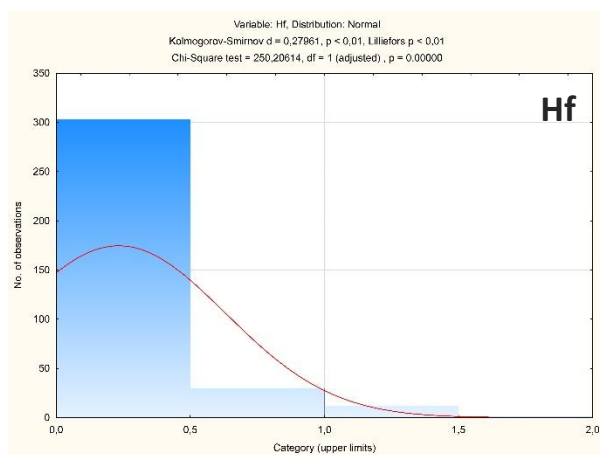
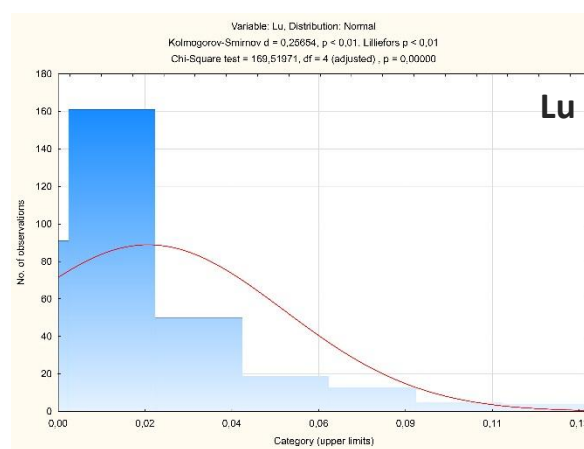
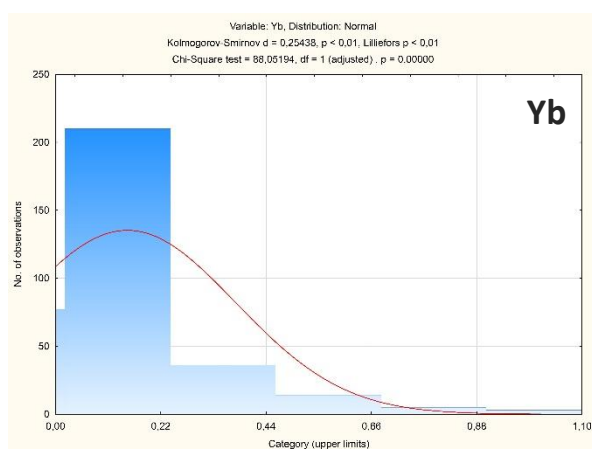
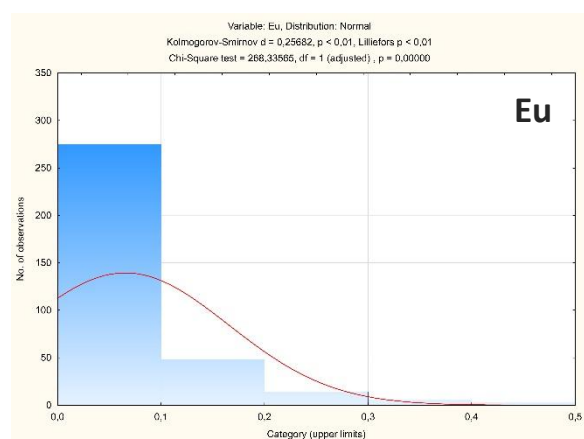
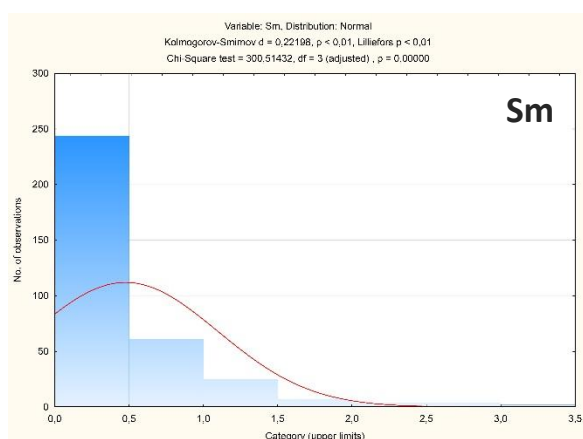
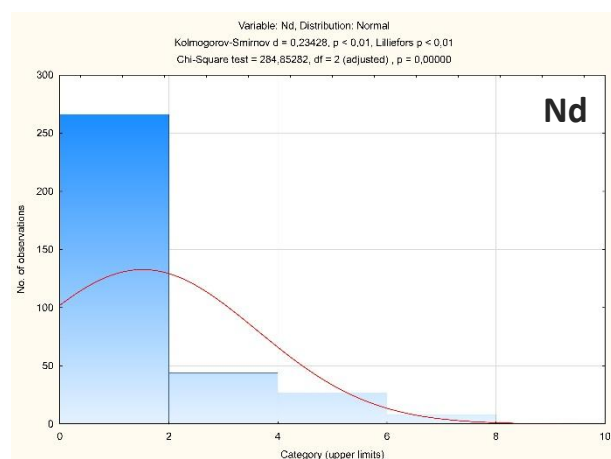
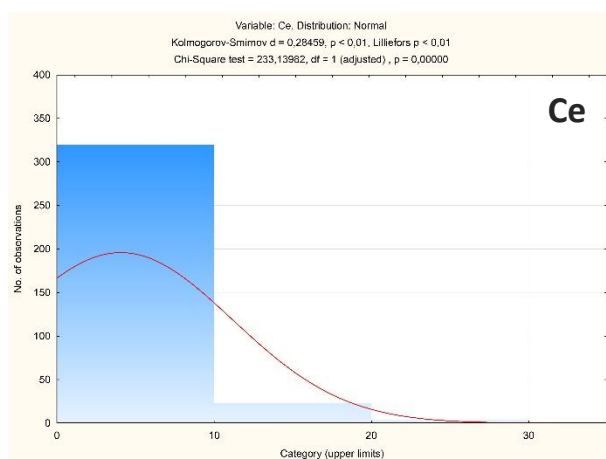


Рисунок 3.1 - Интервалы разброса и среднее содержание химических элементов в сухом веществе растений семейства рясковые на территории селитебных районов Российской Федерации

Установлено, что содержание всех исследованных элементов в растениях семейства рясковые отличается неоднородностью распределения на исследуемой территории, что может говорить о высокой степени чувствительности исследуемых растений к элементному составу окружающей среды, которая отличается высокой вариативностью, связанной со сменой эколого-геохимических ситуаций природного и техногенного характера (Рисунок 3.2).







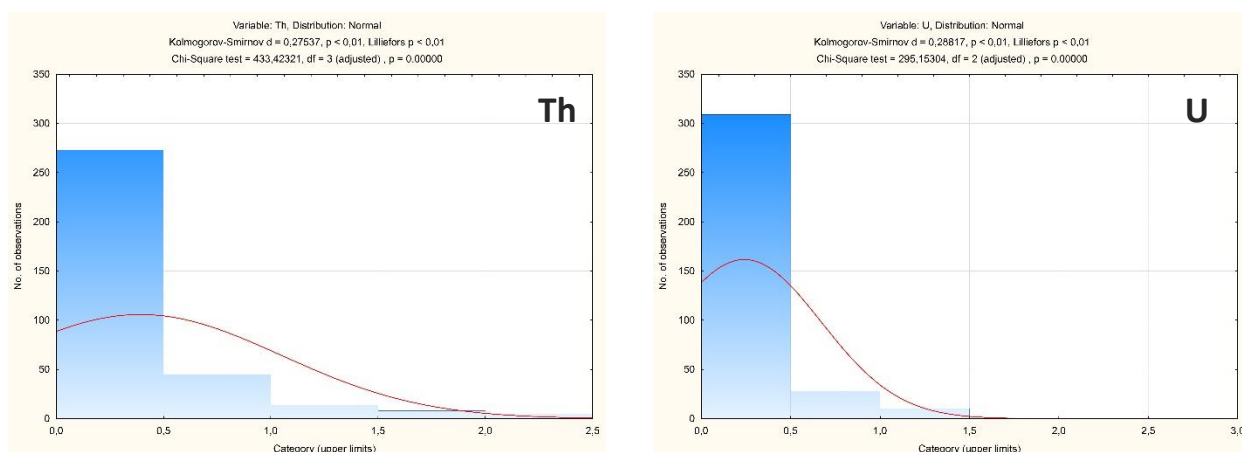


Рисунок 3.2 - Гистограммы распределения содержаний элементов в рясковых (сух. вещ) на территории селитебных районов Российской Федерации с кривой плотности нормального распределения

Установлено, что распределение всех исследованных элементов в макрофитах на селитебных территориях России статистически значимо отличается от нормального распределения.

Гистограммы показывают, что большинство исследуемых элементов характеризуются отличным от нормального характером распределения со смещением максимума влево. Максимумы ограничены и, по нашему мнению, именно они характеризуют качество среды обитания.

Минимальные показатели коэффициента вариации (менее 100%) среди 28 химических элементов наблюдается для Na (80 %), Ca (31 %), Rb (57 %). Широкий спектр элементов характеризуется весьма неоднородным характером распрвления на исследуемой территории: Sc, Cr, Fe, Zn, Br, Sr, Sb, Ba, La, Nd, Sm, Tb, Yb, Ta, Au, U. Исключением являются Co, As, Ag, Cs, Ce, Eu, Lu, Hf, Th отличающиеся крайне неоднородным распределением.

Распределение средних содержаний элементов в сухом веществе исследуемых макрофитов на территории селитебных районов РФ подчиняется общим законам о всеобщем рассеянии элементов Кларка-Вернадского и правилу о преобладании четных элементов по сравнению с нечетными Оддо-Гаркинса.

Рассчитаны коэффициенты концентрации относительно кларка ноосферы (Н.Ф. Глазовский, 1982), результаты которого продемонстрированы в построенном биогеохимическом ряду:

$Fe_{11} > Au_3 > Ba_3 > Ag_1 > Ca_{0,9} > As_{0,7} > Zn_{0,6} > Br_{0,4} > Sr_{0,4} > Sb_{0,4} > Na_{0,2} > Co_{0,2} > Rb_{0,2} > La_{0,1} > Ce_{0,1} > U_{0,1} > Nd_{0,05} > Sm_{0,05} > Cr_{0,04} > Hf_{0,04} > Sc_{0,03} > Eu_{0,03} > Tb_{0,03} > Yb_{0,03} > Lu_{0,02} > Th_{0,02} > Cs_{0,01} > Ta_{0,01}$

Согласно построенному биогеохимическому ряду, средний элементный состав растений семейства рясковые на территории селитебных районов России преимущественно не превышает кларковых значений, за исключением некоторых элементов (Fe, Au, Ba, Ag, Ca).

По данным ряда авторов концентрации Fe в сухом веществе рясковых варьирует от 1120 мг/кг (Гула, 2012) до 32000 мг/кг (Landolt, Kandeler, 1987). Такая аккумуляционная способность к данному элементу может являться специфичной для самого семейства. На исследуемых селитебных территориях России концентрации железа в рясковых варьирует в широких пределах – от 71 мг/кг (с. Березовка, Пермский край) до 56708 мг/кг (с. Наумовка, Томская область).

Выявленное концентрирование бария рясковыми выше кларковых значений является специфичным для семейства и ранее было отмечено в работах Landolt и Kandeler (1987) и Коломиец и др. (2004), согласно которых концентрации бария в рясковых варьируют от 300-407 мг/кг.

В целом, отмечается геохимическая специализация федеральных округов России, в состав которых входят изученные водоемы селитебных территорий (Таблица 3.2).

Выделение специфики элементного состава рясковых Федеральных округов определялось путем анализа частоты встречаемости элемента в рясковых населенных пунктов, относящиеся к тому или иному округу, а также анализа геохимических рядов и статических параметров.

Таблица 3.2 - Геохимические ряды элементов в растениях семейства рясковые федеральных округов России

Федеральный округ	$K_k > 1$
Центральный	<i>Cr, Rb, Th, U</i>
Северо-Западный	<i>Cr, Zn, Rb, Sb, Cs, Ba, Tb, Ta, Sm</i>
Южный	<i>Na, Ca, Br, Cs</i>
Северо-Кавказский	<i>Na, Cr, Br, Sr, Sb, U</i>
Приволжский	<i>Ca, Br, Sr, Ag, Ta, U</i>
Уральский	<i>Cr, Co, Sr, Sb, Cs, Eu, Yb, Lu</i>
Сибирский	<i>Sc, Fe, Sr, Br, Ag, Ba, Cs, Ce, Lu, Hf, Th, U</i>
Дальневосточный	<i>Sc, Cr, Zn, As, Br, Sr, Ag, Sb, Tb, Yb, Th, U</i>

*- K_k – коэффициент концентрации относительно среднего состава рясковых по России

Объяснить выявленный феномен поглощения элементов растениями семейства рясковые в том или ином федеральном округе сложно, если подходить с точки зрения природного и техногенного воздействия. Мы предполагаем, что преобладающим фактором в данном случае является природно-техногенный.

Так Южный округ представлен не многочисленной группой проб рясковых, отобранных на территории таких регионов как Республика Адыгея, Волгоградская обл. и Краснодарский край. Мы предполагаем, что преобладающим фактором формирования такого спектра элементов, концентрации которых в рясковых превышают средние показатели, является в первую очередь отражением геологической специфики территории. Так источником поступления Na, Br и Cs могли выступать в том числе и широко распространённые на данной территории термальные воды, которые могут являться комплексным полезным ископаемым на Na, Br, I, B, Li, Cs (Алхасов и Рамазанов, 2016) (Рисунок 3.3).

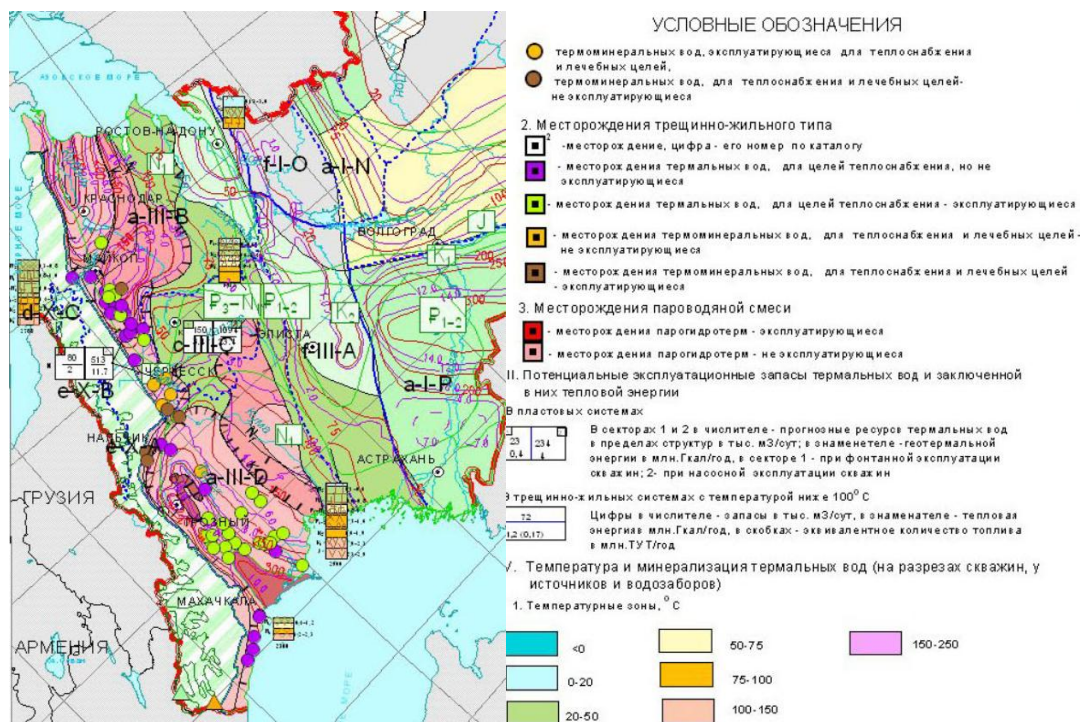


Рисунок 3.3 - Фрагмент карты термальных вод Российской Федерации (Морозов и др., 2008)

Преобладание в рясковых Северо-Кавказского ФО натрия может быть в первую очередь аргументированно гидрогеохимическими особенностями вод и их минерализацией. Наличием содовых вод, которые также часто бывают обогащены I, Br, B, Li, Rb, Cs (Лаврушин, 2012). Так, например, территория д. Новая Теберда (Респ. Карачаево-Черкесия), где осуществлялся отбор проб рясковых, характеризуется высокой частотой встречаемости углекислых минеральных вод, которые относятся к водам содового типа и характеризуются преобладанием в составе NaHCO_3 (Рисунок 3.4) (Абайханов, Попов 2010).

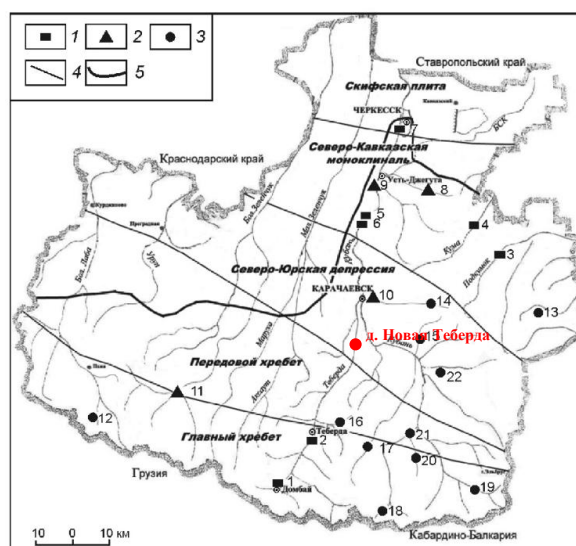


Рис. 1. Схематическое размещение месторождений и источников углекислых минеральных вод:

1 — месторождение Подкумское, 2 — Тебердинское, 3 — Кумское, 4 — Вязновское, 5 — Красногорское, 6 — Черкесское; 7 — проявления: 8 — Эльтаркское, 9 — Джегутинское, 10 — Караево, 11 — Архызское, 12 — минеральные источники: 12 — Лаштракские, 13 — Хасутские, 14 — Маринские, 15 — Индышские, 16 — Джаматские, 17 — Даутские, 18 — Махарские, 19 — Бийтик-Тюбинские, 20 — Гаралы-Кольские, 21 — Улуу-Хурзукские, 22 — Джаланкельские; границы: 4 — структурно-формационных зон, 5 — областей распространения углекислых минеральных вод

Рисунок 3.4 - Схематическая карта размещения месторождений, проявлений и источников углекислых минеральных вод (Абайханов, Попов 2010)

Повышенные концентрации брома и стронция в рясковых на территории Приволжского ФО могут быть аргументированы сложившейся гидрогеохимической ситуацией района. Так территория отбора проб Кировской области, Респ. Марий Эл, Оренбургской области, Чувашской республики характеризуются распространением вод с высокими концентрациями Sr и Br, а также наличием скважин с промышленной водой данных элементов (Рисунок 3.5).

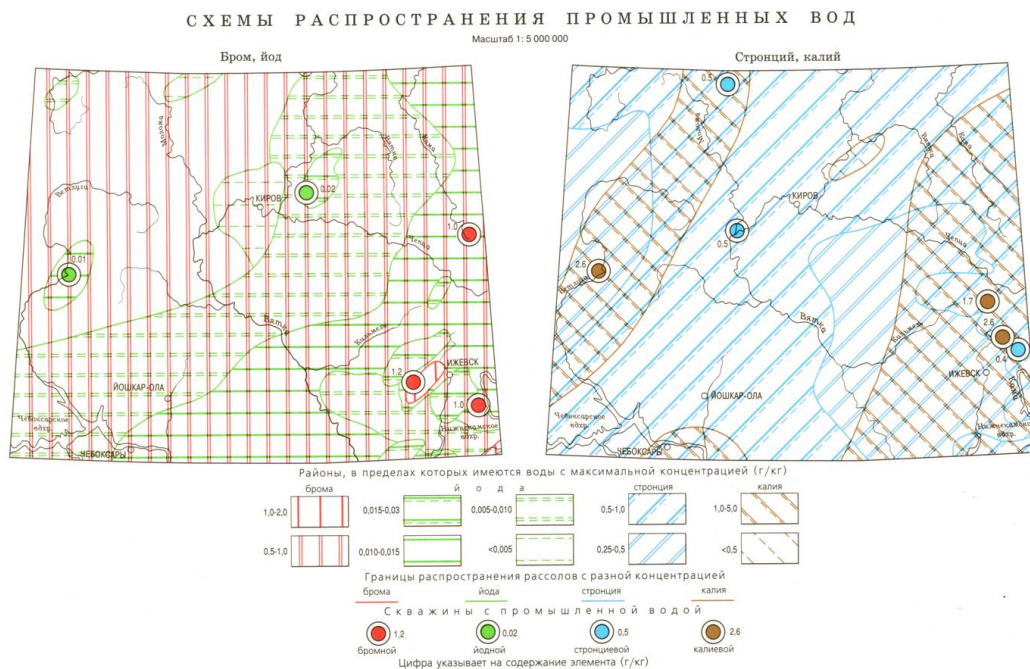


Рисунок 3.5 - Фрагмент карты подземных вод геологической карты РФ (Синицына и др., 1995)

В рамках выполненной работы проведены исследования по обнаружения микроминеральных фаз на поверхности листьев растений семейства рясковые на территории селитебных районов России. В таблице 3.3 представлена информация о частоте встречаемости микрофинеральных фаз того или иного состава.

Таблица 3.3 - Частота встречаемости элементов в обнаруженных микроминеральных фазах на поверхности рясковых

Элемент	Федеральные округа							
	Центральный	Северо-Западный	Южный	Северо-Кавказский	Приволжский	Уральский	Сибирский	Дальневосточный
Na	-	-	++	-	-	-	-	+
Mg	++++++	+	+++	++	+	-	-	-
Al	++++++	+	++	+++	-	+++	++	++
Si	++++++	++++	+++	++++	-	++++	++	++
P	-	+	+++	++	+	-	-	-
S	+	++++	+++	++	-	-	++	-
Cl	-	+++	+++++	+++++	+	-	+	++
K	++++++	+++++	++++	+++++	++	++	++++	+++
Ca	++++++	++	++++	++	+	+	++	+++
Sc	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	+	-	+	-	+	-	++++	+
Cr	++	-	+	+	-	++	++	-
Fe	++++	+++	+++	++	+	+++	+++	++
Mn	+	++	+	+	-	-	-	+
Ni	+	-	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	+	-	+	-	-	-	-
Zn	-	-	-	+	-	+	-	-
As	-	-	-	-	-	-	-	-
Br	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb	-	-	-	-	-	+	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы на стр.49

Элемент	Федеральные округа							
	Центральный	Северо- Западный	Южный	Северо- Кавказский	Приволжский	Уральский	Сибирский	Дальневосточный
Sn	-	-	-	-	-	+	-	-
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-
Cs	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	-	++	-	-	-	+	-	-
La	-	-	+	+	-	-	+++	-
Ce	-	-	+	+	-	-	+++	-
Nd	-	-	+	+	-	-	+++	-
Sm	-	-	+	+	-	-	+++	-
Eu	-	-	-	-	-	-	-	-
Tb	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb	-	-	-	-	-	-	-	-
Lu	-	-	-	-	-	-	-	-
Hf	-	-	-	-	-	-	-	-
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	+	-
Hg	-	-	-	-	-	++	-	-
Th	-	-	-	-	-	-	-	-
U	-	-	-	-	-	-	-	-

При анализе с использованием СЭМ состава обнаруженных микроминеральных фаз на поверхности листьев растений Приволжского ФО. Выявлена высокая частота встречаемости минерального агрегата с содержанием Fe и S в виде конкреций (Рисунок 3.6).

Если рассматривать обнаруженные микроминеральные фазы как минерал пирит. То образование конкреций данного минерала возможно при достаточном количестве в водах ионов $[\text{SO}_4]^{-2}$ или $[\text{S}]^{-2}$, что свойственно для вод данного региона.

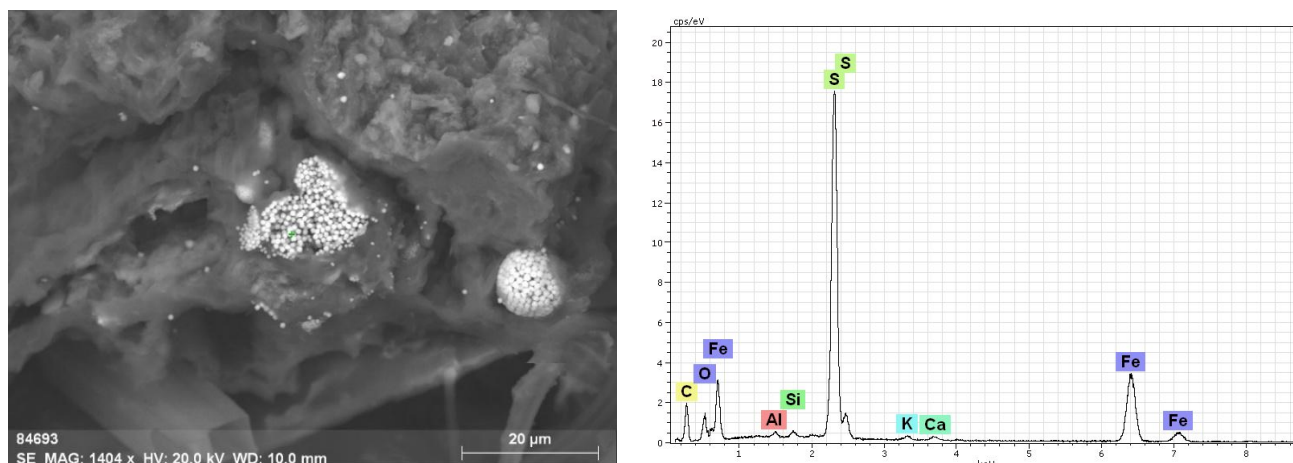


Рисунок 3.6 - Снимок частицы, локализованной на внешней поверхности листа рясовых (п. Юган, Республика Татарстан)

В целом, Центральный и Южный федеральные округа, в состав которых входят такие города как Брянск, Гусь-Хрустальный, Воронеж, Звенигород, Орел, Ярославль, Волгоград, Кореновск и т.д., характеризуются наименьшим спектром элементов в растениях семейства *Letnaseae*, с концентрациями, превышающими среднее для селитебных районов России.

Северо-Западный ФО – один из наиболее развитых в промышленном отношении макрорегионов России. Главенствующий вид промышленной деятельности является обрабатывающее производство. При этом высокоразвита и минерально-сырьевая база округа, представленная 6 горнорудными (Кольский, Карельский, Архангельский, Северо-Западный, Калининградский, Средне-Тиманский) и 3 топливно-энергетическими комплексами (Тимано-Печерский, Воркутинский, Прибалтийский).

Можно отметить, что реперным элементом для Северо-Западного ФО является повышенное содержание цинка, т.к. данная эко-геохимическая ситуация нами не была зарегистрирована ни в одном из других округов России. Мы предполагаем, что основной фактор повышенных концентраций Zn в рясовых на территории Северо-Западного ФО может быть аргументирован геологическими особенностями территории.

Наличие потенциальной цинко-марганцевой зоны наблюдается и на территории д. Шумилкино (Псковская область). Данный населённый пункт изолирован от потенциальных

техногенных источников Zn, вследствие чего превалирующим фактором высокого содержания данного элемента в рясковых может выступать именно природный (Рисунок 3.7).

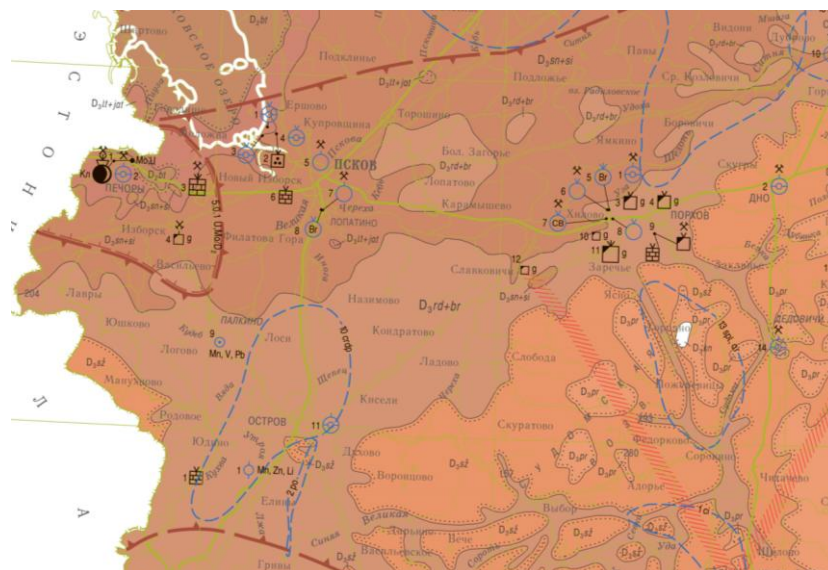


Рисунок 3.7 - Фрагмент карты закономерностей размещения и прогноза полезных ископаемых (Вербицкий и др., 2009)

Также территория г.Калининград, где осуществлялся отбор рясковых, расположен в Дейминском прогнозируемом рудном узле калийно-магниево-цинковых солей, характеризующиеся в том числе крупными свинцово-цинковыми рудопроявлениями (Рисунок 3.8).

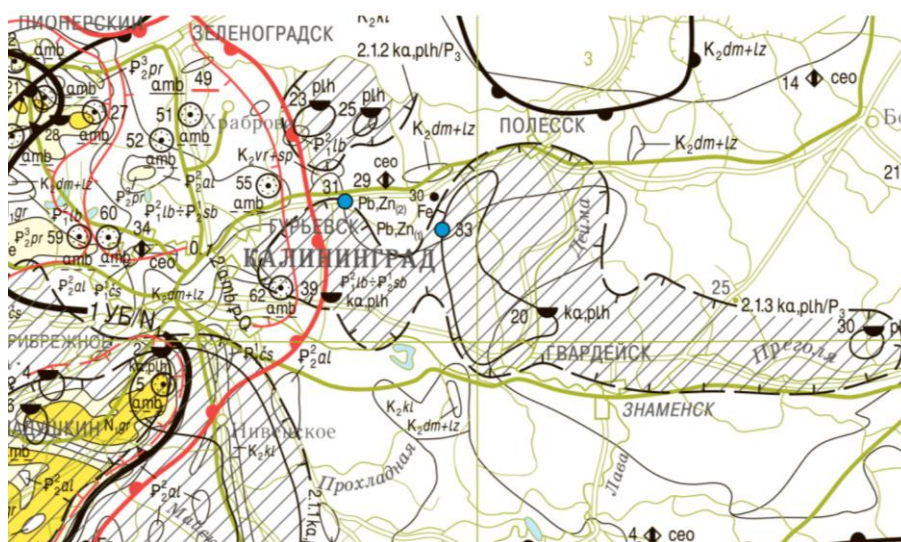


Рисунок 3.8 - Фрагмент карты закономерностей размещения и прогноза полезных ископаемых (Лукьянова и др., 2009)

Одновременно в состав населенных пунктов Северо-Западного ФО, где осуществлялся отбор рясковых входят в том числе и высоко селитебные территории, к которым относится Калининград и Санкт-Петербург. Элементный состав рясковых данных городов характеризуется широким спектром элементов, концентрации которого превышают средние значения для России. Данный феномен в первую очередь может говорить о влиянии факторов техногенной природы.

Повышенные содержания элементов группы железа (Fe, Cr и Co) на территории Уральского ФО могут быть в первую очередь следствием влияния металлогении территории. Данная территория характеризуется наличием многочисленных крупных месторождений и проявлений данных элементов (Рисунок 3.9).

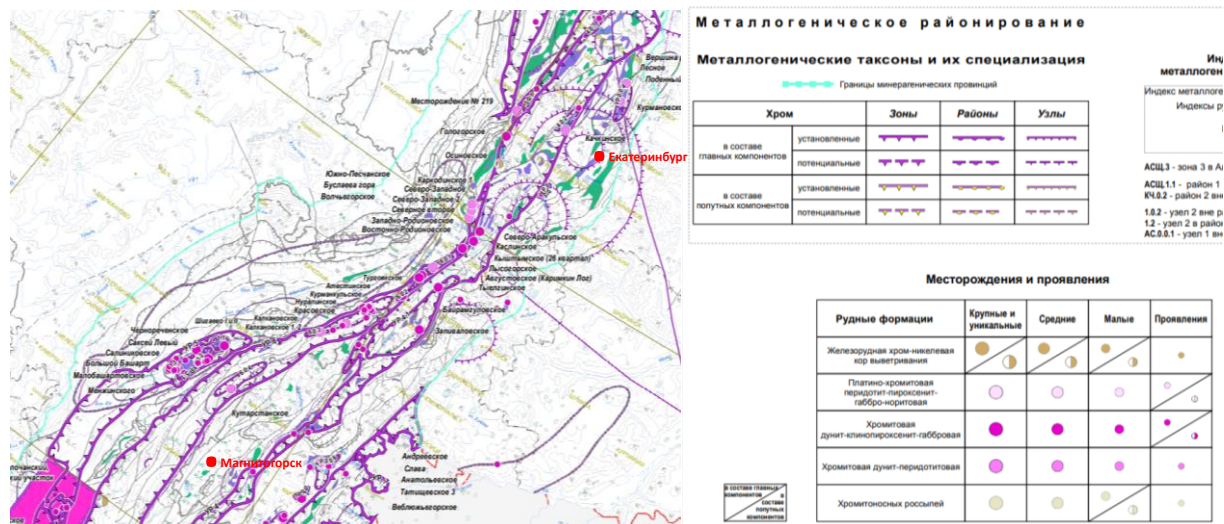


Рисунок 3.9 - Фрагмент карты закономерностей размещения и прогноза основных геолого-промышленных типов месторождений дефицитных полезных ископаемых по территории РФ.

Хром (Петров и др., 2022)

При ранжировании исследуемых населённых пунктов РФ по содержанию хрома в рясковых, территория г. Екатеринбурга характеризуется наивысшими значениями данного элемента в сухом веществе растений (Рисунок 3.10). Одновременно именно эта территория расположена в границах минерагинетической провинции Cr.

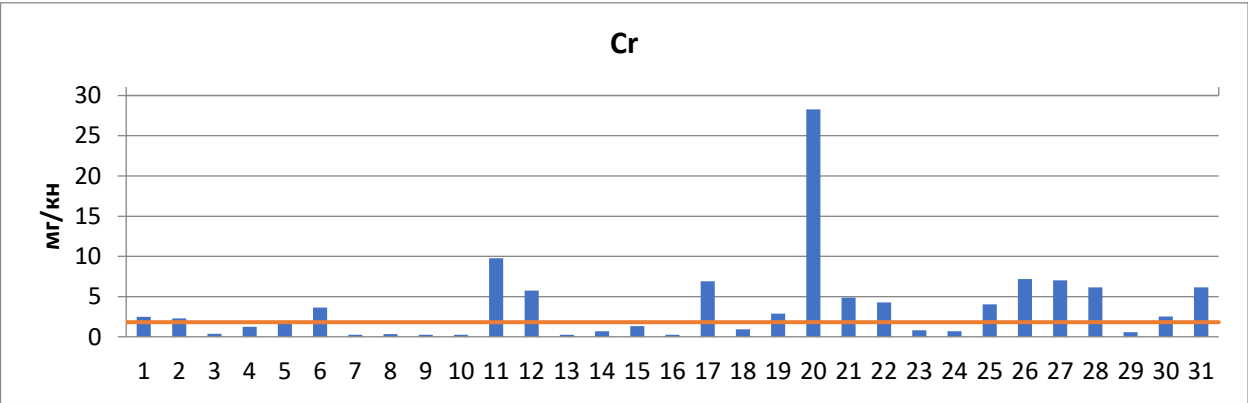


Рисунок 3.10 - Распределение Cr в ряске на территории селитебных районов РФ

1-Брянск, 2-Гусь-Хрустальный, 3-Воронеж, 4-Москва. 5-Солнечногорск, 6-Тамбов, 7-Тула, 8-Ярославль, 9-Калининград, 10-Петразаовдск, 11-Санкт-Петербург, 12-Волгоград, 13-Энем, 14-Киров, 15-Сернур, 16-Кунгур, 17-Саратов, 18-Нарулат, 19-Инза, 20-Екатеринбург, 21-Нижевартговс, 22-Магнитогорск, 23-Иркустк, 24-Тайшет, 25-Газимуровский завод, 26-Красноярск, 27-Омск, 28-Томский район, 29-Стрежевой, 30-Туим, 31-Партизанск

Одной из причин хромитового орудинения может являться Платиноносный пояс Урала, который протягивается в меридиальном направлении на более чем 900 км. В полных разрезах данный пояс сложен ассоциацией дунитов, клинопероксинитов, габбро, гранитоидов и аповулконитовых метаморфитов (Рисунок 3.13) (Чашухин и др., 2002).

Мы предполагаем, что именно наличие данного пояса могло повлиять на сложившуюся эко-геохимическую обстановку, что выражается и в повышенных концентрациях РЗЭ (Eu, Yb, Lu) в рясковых Уральского ФО, что не было обнаружено для западнорасположенных округов в связи с отсутствием крупных аналогичных геологических образований.

Стоит обратить внимание, что при пространственном соотношении Fe в рясковых на территории селитебных районов России четко прослеживается рост концентраций элемента с запада на восток (Рисунок 3.11). Что в первую очередь и соотносится с расположением железорудных провинций на исследуемой территории.

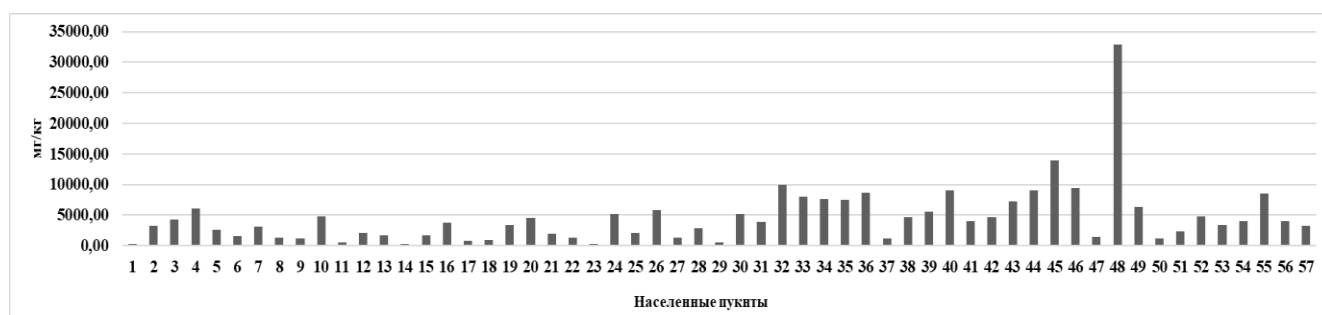


Рисунок 3.11 - Распределение Fe в ряске на территории РФ: Условные обозначения представлены на Рисунке 2.1

Аномальные концентрации Fe обнаружены для рясковых, произрастающих на территории Республики Хакасия. Данные пробы были отобраны в заводи р. Карыш, которая была расположена недалеко от п. Туим. Данная территория расположена в Шипилинско-Карышском железорудном районе, который отделяет Чебаково-Балахтинскую впадину и складчатые структуры Кузнецкий Алатау (Рисунок 3.12). Данный район отличается крупным ресурсным потенциалом в отношении Fe, все проявления железа принадлежат к контактово-метасоматическому (скарновому) типу оруденения (Веселов, 2003).

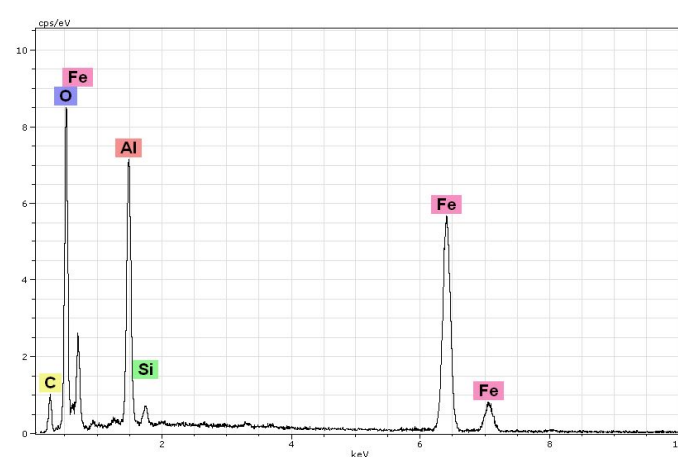


Рисунок 3.12 - Фрагмент карты полезных ископаемых. Алтае-Саянская серия (Махлаев и др., 2005)

Нами детально изучена внешняя поверхность листцов рясковых, отобранных на территории г. Магнитогорска, на наличие микроминеральных фаз с использованием СЭМ.

Обнаружена высокая частота встречаемости минеральных железосодержащих микросферул, одним из источников поступления которых может является техногенез (Язиков и др., 2015). Обнаруженные на поверхности рясковых микросферулы характеризуются различным диаметром, но присутствием в составе каждого железа (Рисунки 3.13, 3.14).

По результатам СЭМ нами зафиксированы в районах Уральского округа, а именно в рясковых г. Магнитогорска специфичные микроминеральные фазы, которые отражают природно-техногенный характер (Рисунок 3.13).



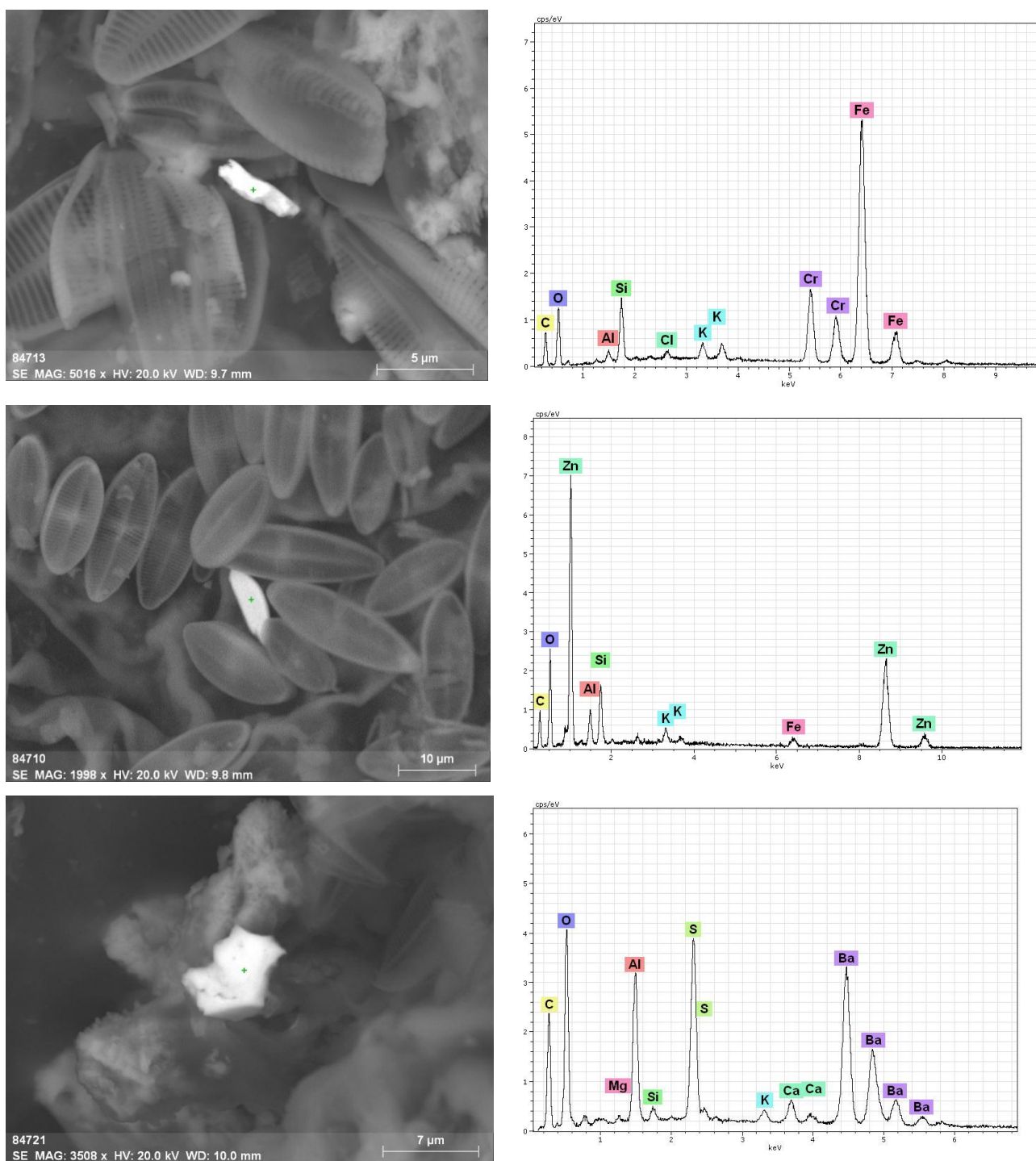


Рисунок 3.13 - Снимки и энерго-дисперсионные спектры микроминеральных фаз на поверхности рясковых (г.Магнитогорск)

Одновременно г. Магнитогорск характеризуются наличием существенных техногенных источников элементов группы железа. Что в первую очередь выражается в высокой степени развитости деятельности горно-обогатительного комбината (ГОК). Подтверждением влияния техногенеза на элементный состав рясковых являются специфичные микросферулы и повышенные содержания определенных элементов в составе макрофита данного района (Рисунки 3.14-3.16).

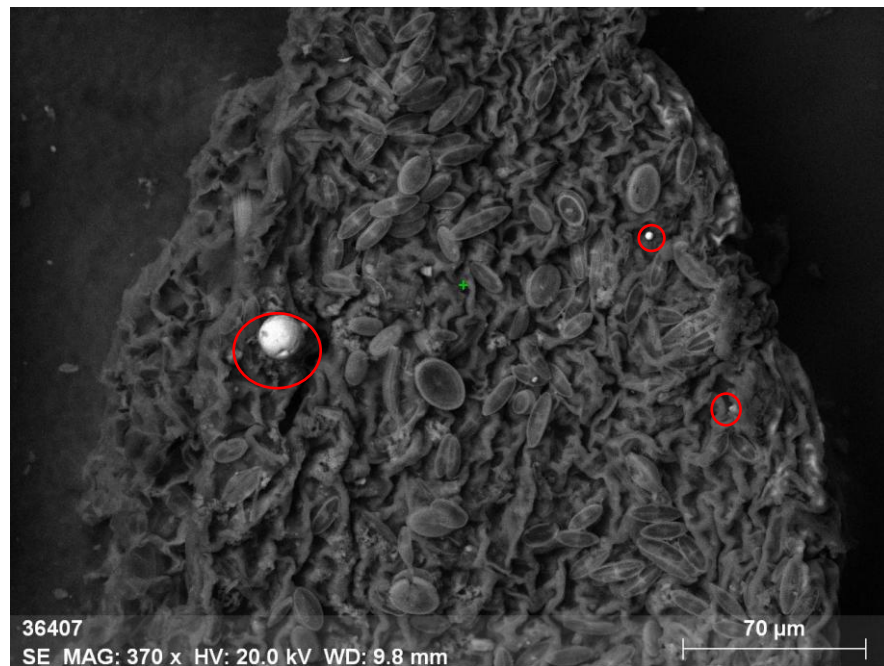


Рисунок 3.14 - Снимок частиц, локализованных на внешней поверхности листа рясовых (г.Магнитогорск): красным выделены найденные сферулы

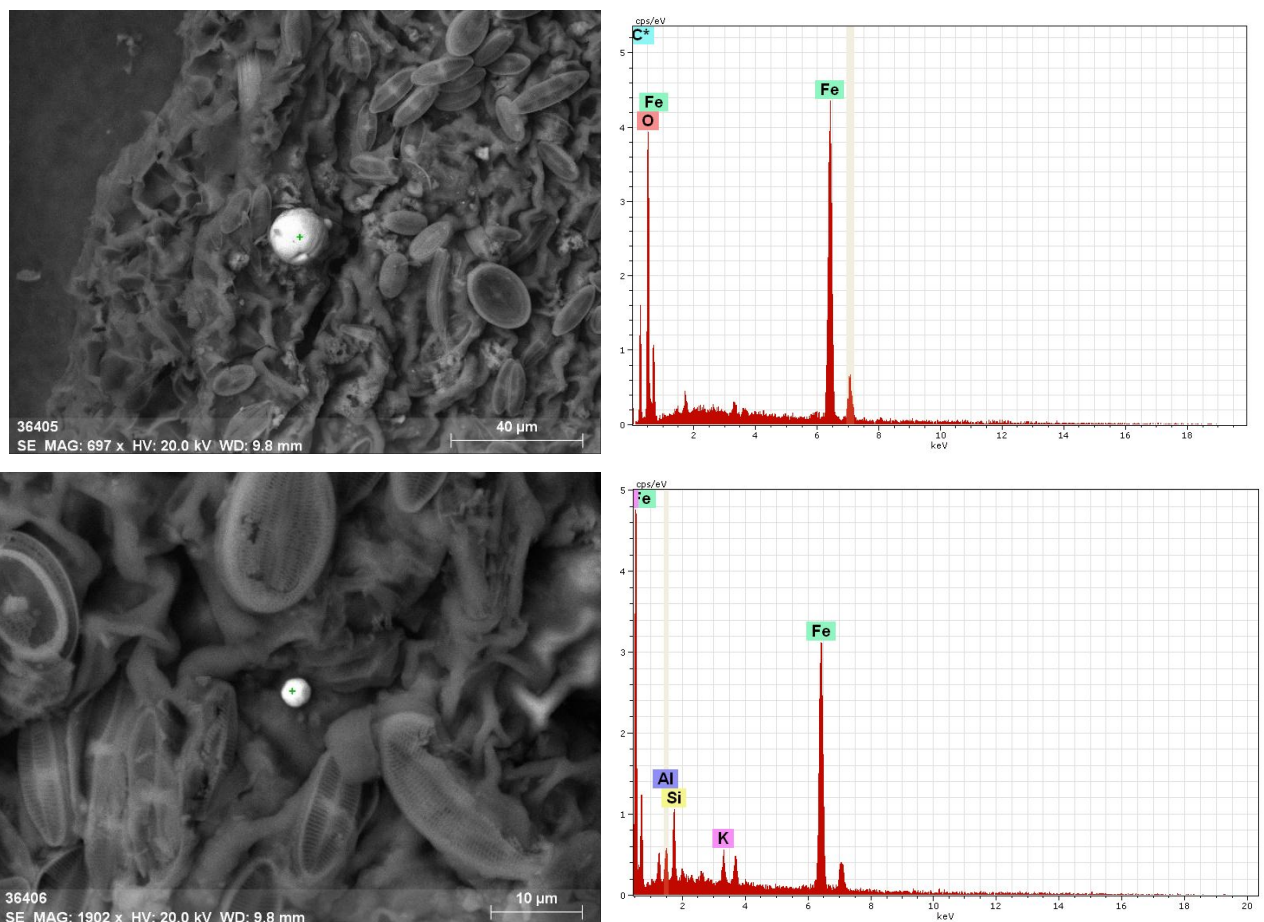


Рисунок 3.15 - Снимок и энерго-дисперсионный спектр микросферул на поверхности рясовых (г.Магнитогорск)

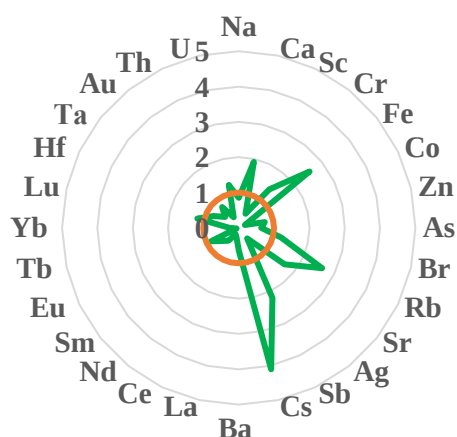


Рисунок 3.16 - Коэффициенты концентраций элементов в рясковых г.Магнитогорска относительно средних геометрических значений в рясковых селитебных районов России

Сибирский и Дальневосточный федеральные округа, в состав которых входят города Новосибирск, Юрга, Кемерово, Томск, Красноярск, Якутск, Хабаровск, Партизанск и т.д., отличаются широким спектром элементов с коэффициентами концентраций больше 1. Стоит отметить, что в данный спектр также входят редкоземельные (Sc, Tb, Yb, Ce, Lu) и радиоактивные (Cs, Th, U) элементы.

В месторождениях СФО заключен основной объем минерально-сырьевой базы угля, урана, платиноидов, молибдена, свинца, цинка, никеля, меди, марганца и др. Основные центры добычи полезных ископаемых размещены крайне неравномерно. Так, медно-никелевые месторождения (в которых добывается более 50% меди и 81% никеля от общероссийской) расположены в северной части Красноярского края (Норильский рудный район), запасы урана сосредоточены в восточной части округа, преимущественно в Забайкальском крае и Республике Бурятия. Основная часть месторождений марганцевых руд располагается в Кемеровской области. Около 27% российских углей заключены в Кузнецком бассейне (Кемеровская область) и около 40% в Канско-Ачинском бассейне (Красноярский край и Кемеровская область) (Рисунок 3.17).

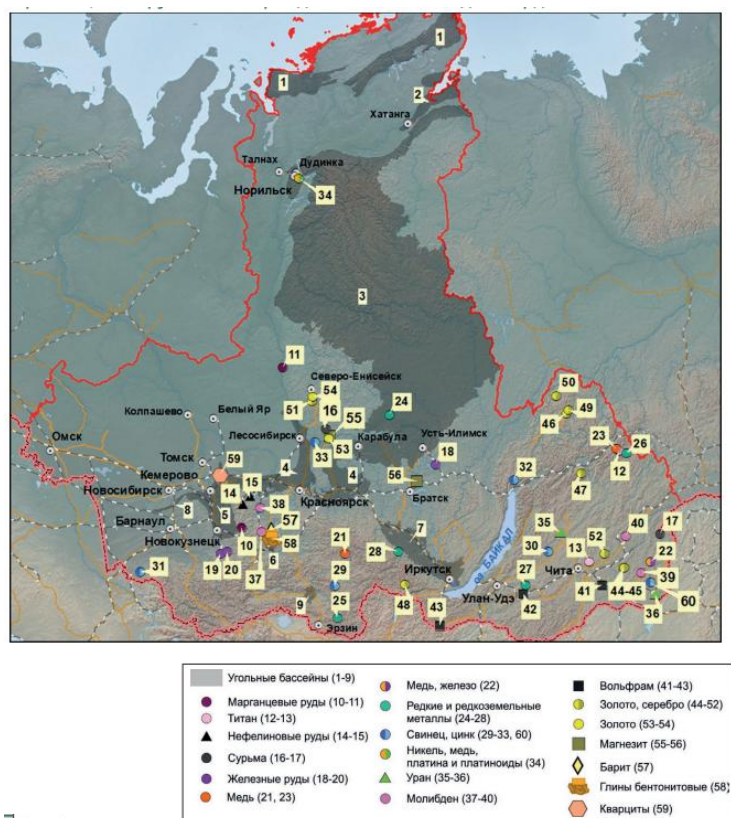


Рисунок 3.17 - Карта размещения крупных месторождений основных видов твердых полезных ископаемых (Михайлов и др., 2008)

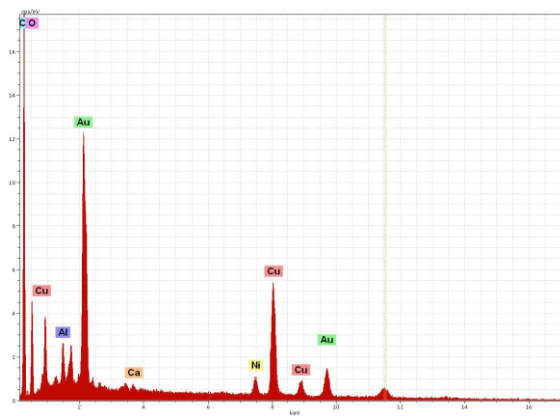
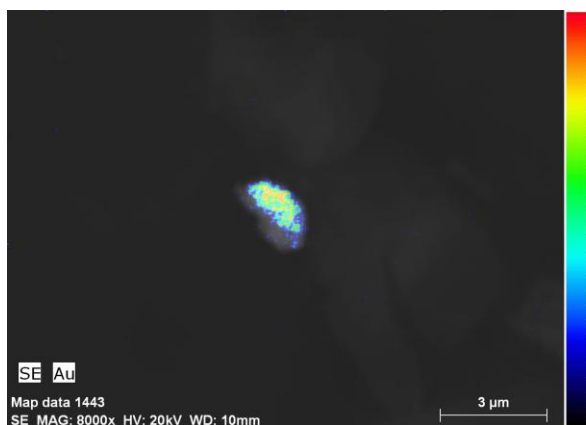
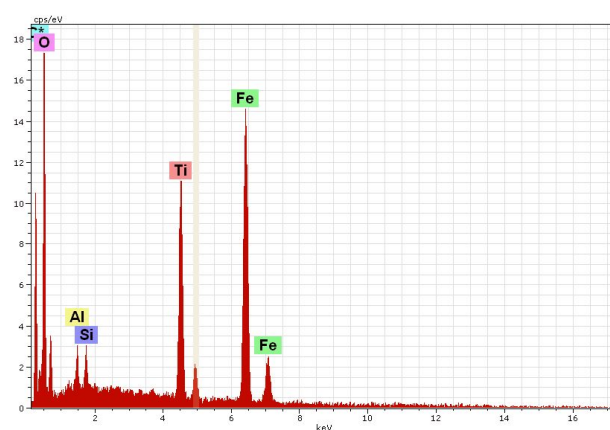
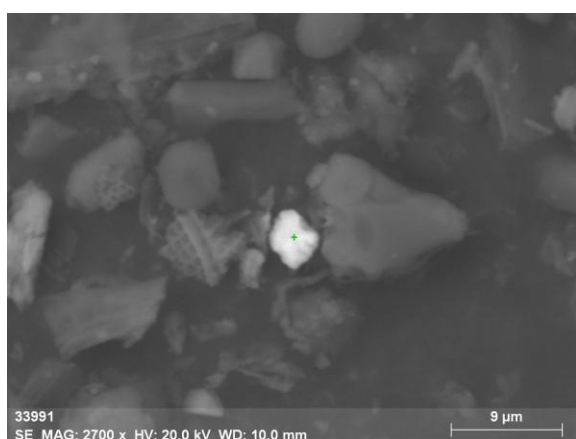
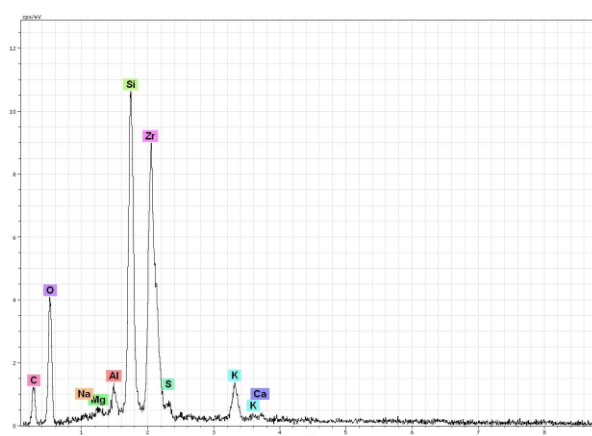
Наблюдается дифференциация по концентрированию редкоземельных элементов (РЗЭ) в водных растениях на территории селитебных районов Российской Федерации. Европейская часть России характеризуется преимущественно низкими концентрациями РЗЭ в макрофитах, за исключением г. Калининград и г. Санкт-Петербург, в то время как рясковые Уральского, Сибирского и Дальневосточного федеральных округов характеризуются исключительно повышенными содержаниями РЗЭ. Наибольшее суммарное значение РЗЭ (30 мг/кг) в сухом веществе исследуемых растений обнаружено на территории г.Хабаровск (Рисунок 3.18).



Рисунок 3.18 - Распределение суммы РЗЭ в растениях семейства рясковые (сухое вещество, мг/кг) на территории селитебных районов Российской Федерации: Условные обозначения представлены на рисунке 2.1

Исследуемая территория Центральной Сибири, на которой обнаружены высокие содержания РЗЭ в растениях семейства *Letnaseae*, характеризуется сложной дизъюнктивной тектоникой регионов (Забайкалье, Кузнецкое Алатау, Колывань-Томская складчатая зона и т.д.), наличием рядов глубинных разломов, являющихся источниками редкометалльных оруденений, гранитоидных массивов, и имеет активное развитие коры выветривания с широким площадным распространением и большим количеством выходов ее продуктов на дневную поверхность (Удодов и др., 1971; Поляков и др., 2006; Злобина и др., 2019).

По результатам СЭМ нами зафиксированы в районах Сибирского округа, а именно в рясковых Новосибирской и Томской области специфичные микроминеральные фазы, которые отражают природно-техногенный характер (Рисунок 3.19).



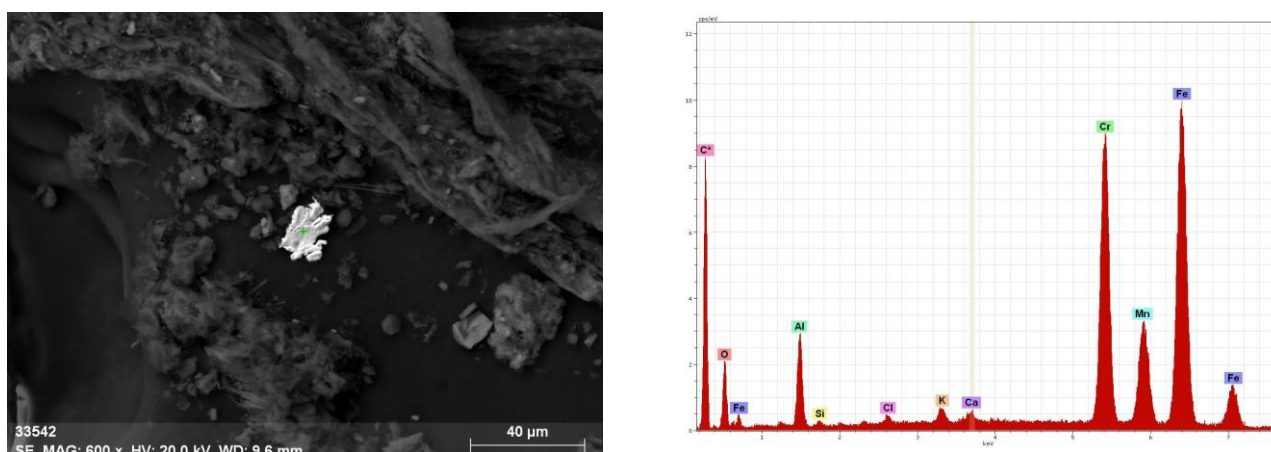


Рисунок 3.19 - Снимки и энерго-дисперсионные спектры микроминеральных фаз на поверхности рясковых Новосибирской и Томской областей

Немаловажно активное развитие промышленности в некоторых регионах (Кузбасс, Урал и др.), освоение полиметаллических месторождений, горно-обогатительной и горно-перерабатывающей деятельности, что также влияет на формирующуюся эколого-геохимическую обстановку территории.

По данным С.И. Арбузова (2014) месторождения углей Сибири также отличаются редкометалльной специализацией (РЗЭ, U, Ge, Zr).

На рисунке 3.20 представлены основные месторождения редкоземельных металлов и распределение их запасов и прогнозных ресурсов на территории России.



Рисунок 3.20 - Основные месторождения редкоземельных металлов и распределение их запасов и прогнозных ресурсов по субъектам РФ (Донской С.Е., 2009)

Так, например, окраины Колывань-Томской складчатой зоны являются перспективными на циркон-ильменитовые россыпи и имеют промышленное значение на территории северных и западных ее окраин (юг Томской области, Новосибирская обл.) (Рисунок 3.21). Это отражено в ряде работ различных авторов (Колубаева, 2015; Лапин, Оленченко, 2018).

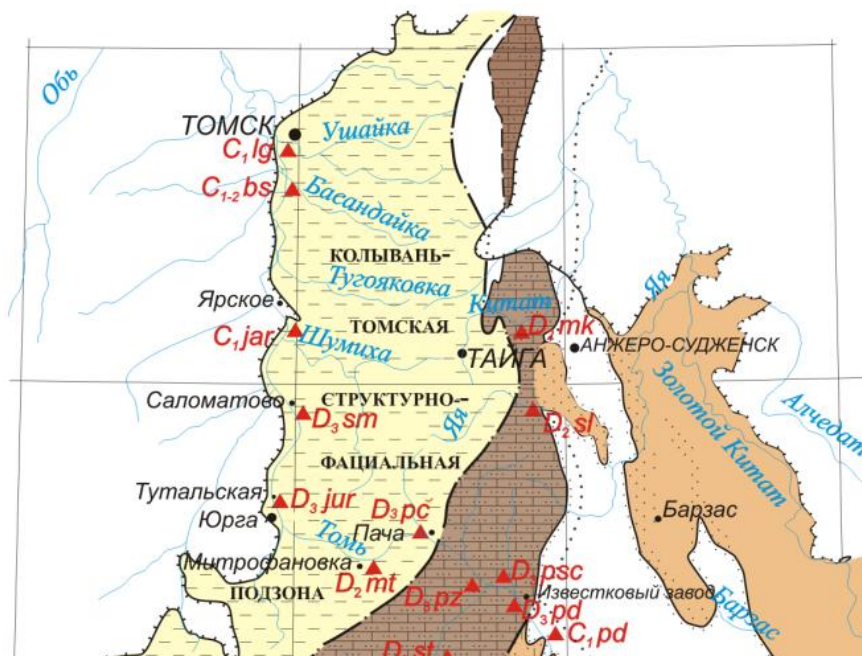


Рисунок 3.21 - Схема расположения стратотипических разрезов Колывань-Томской и Зарубинско-Лебедянской структурно-фациальных подзон (Удодов и др.)

Так микроминеральные фазы с Zr и его высокие концентрации в рясковых соотносятся с территориями, где осуществляется активная добыча циркон-ильменитовых руд (Рисунок 3.22, 3.23).

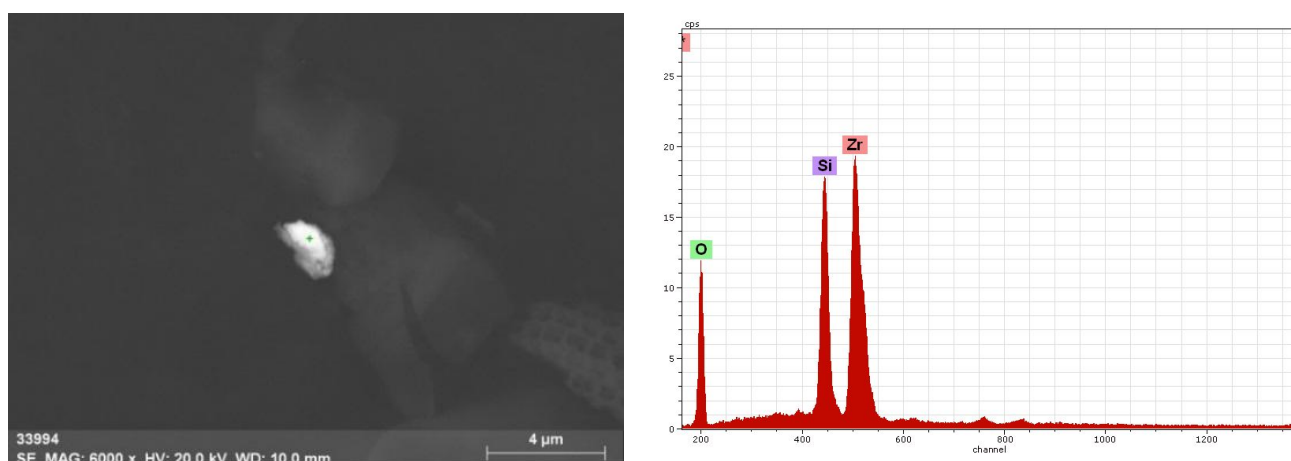


Рисунок 3.22 - Снимок и энерго-дисперсионный спектр частиц на поверхности листца рясковых (н.п. Наумовка)

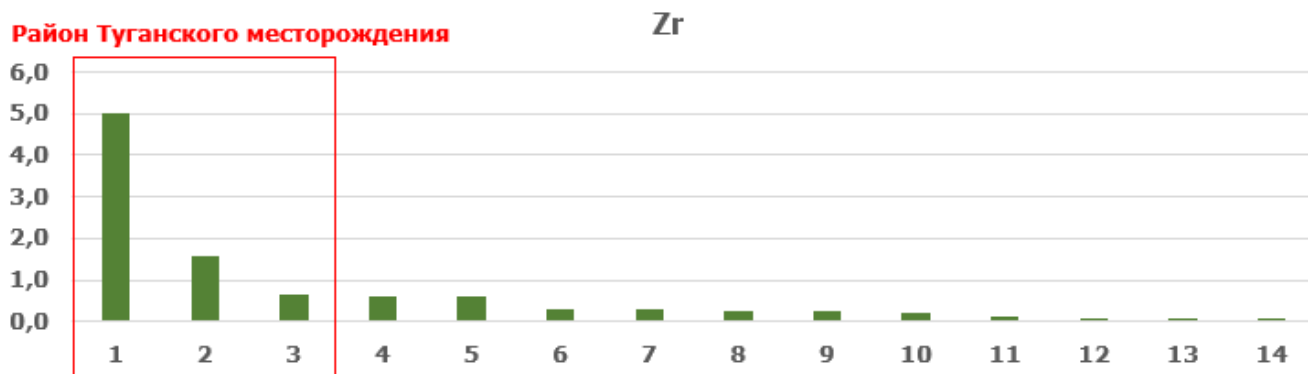


Рисунок 3.23 - Ранжирование валового содержания Zr в рясковых Томского района относительно района Туганского месторождения: 1 –Надежда (18 км. до Тугана), 2 – Семилужки (12 км. до Тугана), 3 – Малиновка (4 км. до Тугана), 4 - Черная речка, 5 – Новоархангельское, 6 – Светлый, 7 - СНТ-Весна, 8 – Самусь, 9 – Лоскутово, 10 – Тимирязевское, 11 – Георгиевка, 12 – Чернильщиково, 13 – Копылово, 14 - за Казанкой

Рясковые Дальневосточного ФО характеризуются таким же широким спектром элементов, что и рясковых Сибирского ФО. В этот спектр также входят радиоактивные и редкоземельные элементы.

Для рясковых г. Улан-Удэ, п. Газимуровский Завод, г.Якутск, г. Хабаровск и г.Петропавловск-Камчатский характерно повышенное содержание урана. Если посмотреть с точки зрения геологической характеристики округа, то это вполне объяснимо.

Дальневосточный ФО расположен преимущественно в области сочленения структур Центрально-Азиатского и Тихо-океанского подвижных поясов, характеризующиеся весьма сложным строением и напряженной геодинамикой. В следствие чего многочисленны месторождения и рудопроявления урана, флюорита, редких земель, индия, рения и т.д. (Рисунок 3.24) (Коковкин, 2006).

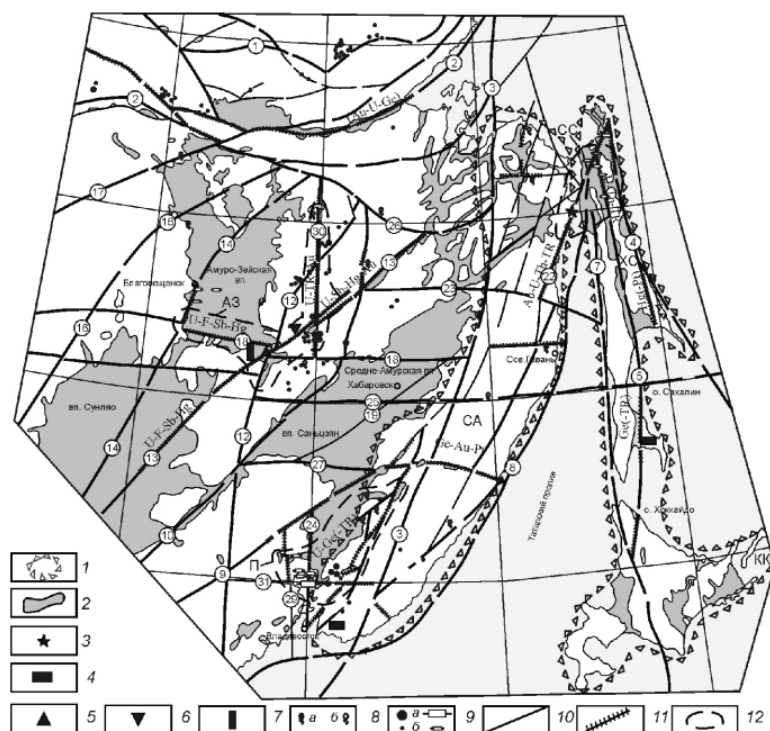


Рисунок 3.24 - Ареалы кайнозойских уран-полиэлементных рудообразующих систем в рифтогенных впадинах юга Дальнего Востока России (Коковскин, 2006)

Одновременно, основные перспективы выявления урановорудных объектов гидрогенного типа связываются с регионами Сибири и Дальнего Востока. В Республике Бурятия осваивается сложившийся Витимский урановорудный район; на территории Дальневосточного округа размещены малоизученные потенциально рудоносные депрессионные структуры с проявленным комплексом ведущих факторов экзогенно-эпигенетического рудообразования (Алтунин и др., 2015).

Так например, рясковые г.Улан-Удэ характеризуются высокими концентрациями урана, что может быть связана в геологическими особенностями территории. Так как г.Улан-Удэ в Гусино-Удинской структурно-фациальной зоне, которая отличается высокой ураноносностью (Рисунок 3.25)

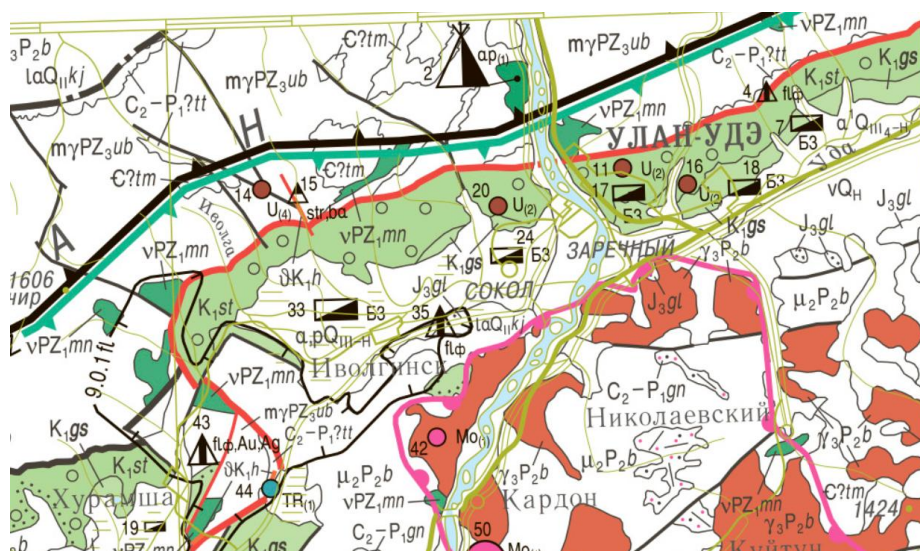


Рисунок 3.25 - Фрагмент карты полезных ископаемых. Алтае-Саянская серия (Махлаев и др., 2005)

Стоит обратить внимание на характер распределения сурьмы в рясовых на исследуемой территории. Среднее значение этого элемента в данных водных растениях на территории России составляет 0,1 мг/кг, в то время как в исследуемых макрофитах с. Газимурский Завод (Забайкальский край) концентрация Sb возрастает до 2 мг/кг (Рисунок 3.26). По нашему мнению, данная ситуация в отношении высоких концентраций сурьмы в исследуемых растениях Газимурского завода является следствием геологической специфики данного региона. Населенный пункт расположен в Восточно-Забайкальской сурьмяной провинции, отличающейся крупным ресурсным потенциалом в отношении Sb (Павленко, Поляков, 2010) (Рисунок 3.27).

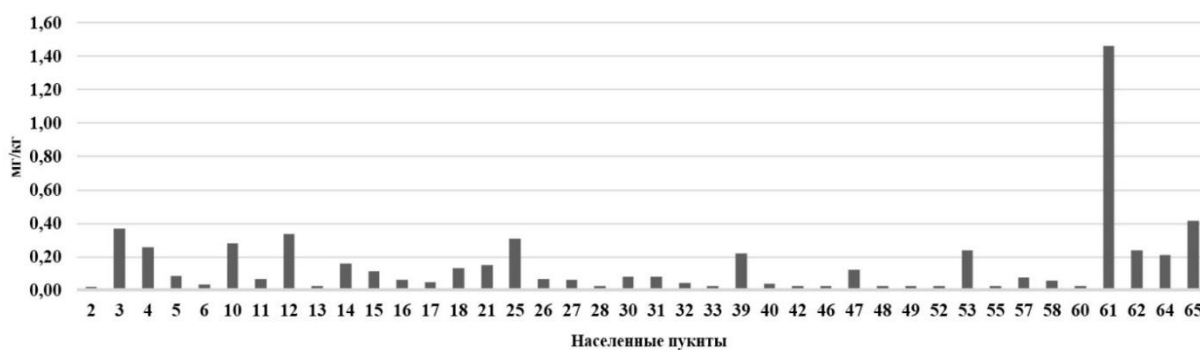


Рисунок 3.26 - Распределение сурьмы в растениях семейства рясовые (сухое вещество, мг/кг) на территории селитебных районов Российской Федерации: Условные обозначения представлены на рисунке 2.1

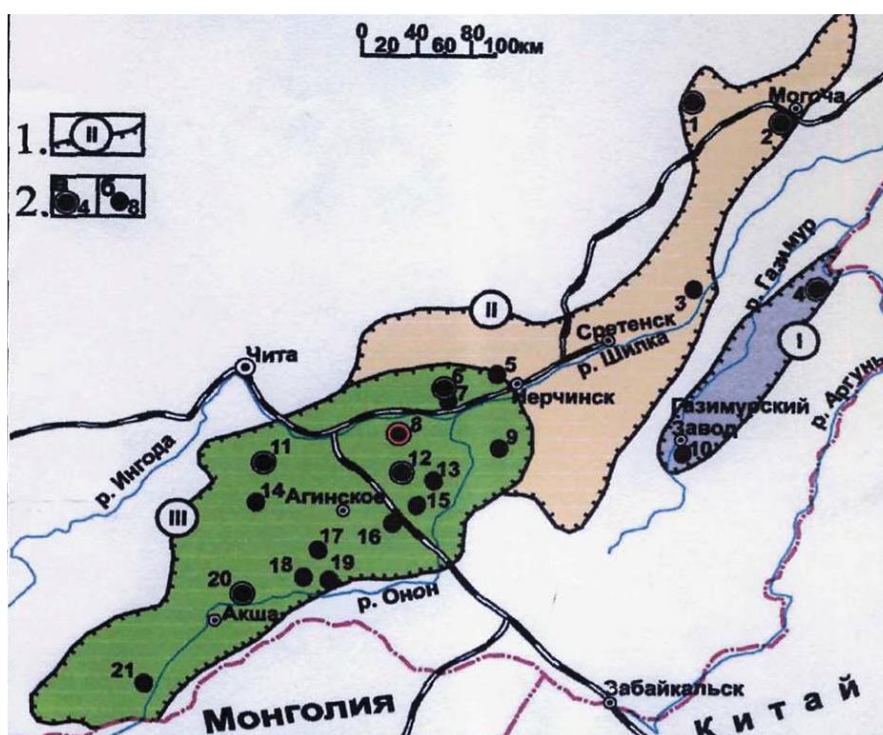


Рисунок 3.27 - Основные минерагенетические зоны сурьмяного орудинения Восточного Забайкалья (по В.Г.Васильев, 1995)

Установлены закономерности формирования геохимического спектра химических элементов в исследуемых растениях, произрастающих в крупных и средних городах России.

По результатам анализа построенных геохимических рядов концентрирования элементов рясковыми водоемами на исследуемых селитебных территориях России выявлено, что широким спектром элементов, концентрации которых выше среднего (более 20ти элементов) в исследуемых макрофитах, характеризуются рясковые из водоемов городов, отличающихся высокой степенью урбанизации и антропогенной нагрузкой: Санкт-Петербург, Ставрополь, Хабаровск, Красноярск и Томск. Для данных населенных пунктов можно выделить общие закономерности: концентрации исследуемых радиоактивных элементов и редкоземельных элементов (РЗЭ) за исключением U в рясковых водоемах на территории Ставрополя и Томска, выше среднего по России (Рисунок 3.28).

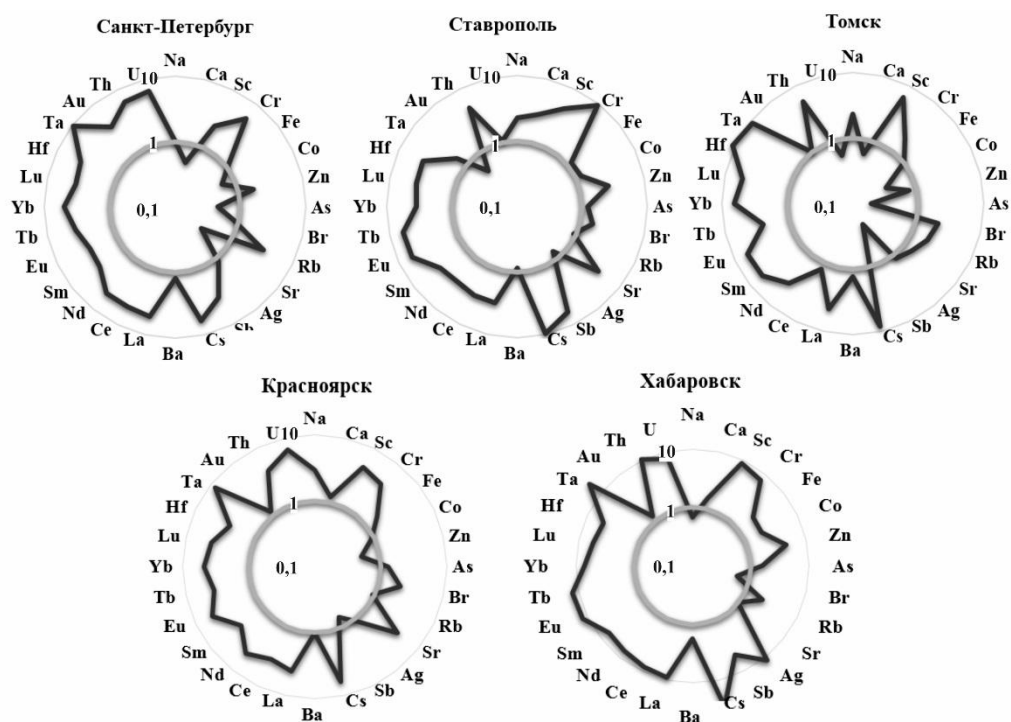


Рисунок 3.28 - Коэффициенты концентраций элементов в растениях семейства рясковые (сухое вещество) для высоко селитебных территорий России.

На формирование элементного состава рясковых невозможно исключить влияние процессов техногенной трансформации территории, особенно на участках размещения отходов горного, химического и ядерно-топливного производства. Для таких территорий наиболее яркими индикаторами на фоне изменяющегося содержания элементов в различных средах являются их соотношения (Рихванов и др., 2007; Юсупов и др., 2019).

С.И. Арбузовым и Л.П. Рихвановым (2009) детально рассчитаны показатели торий-уранового отношения как важного геохимического индикатора этих родственных химических элементов, поведение которых близко в эндогенных магматических и высокотемпературных флюидных процессах. Предполагается общая закономерность в распространении тория и урана, поскольку величина торий-уранового отношения изменяется для разных образований в пределах Солнечной системы в узком интервале значений и выдерживается во многих горных породах. Одновременно данное соотношение не выдерживается в динамично изменяющихся системах, которым относятся в том числе и живые организмы.

Изучение поведения соотношения радиоактивных и редкоземельных элементов может позволить более объективно выполнить эко-геохимическую оценку территории, а также выявить специфику концентрирования данных элементов исследуемым объектом.

По мнению С.И. Арбузова и Л.П. Рихванова (Арбузов и Рихванов, 2009) Th/U может является индикатором техногенеза.

Для выявления фактора техногенеза на территории селитебных районов РФ нами использованы индикаторные отношения радиоактивных элементов и РЗЭ в исследуемых макрофитах, такие как Th/U и La/Ce (Рисунки 3.29, 3.31).

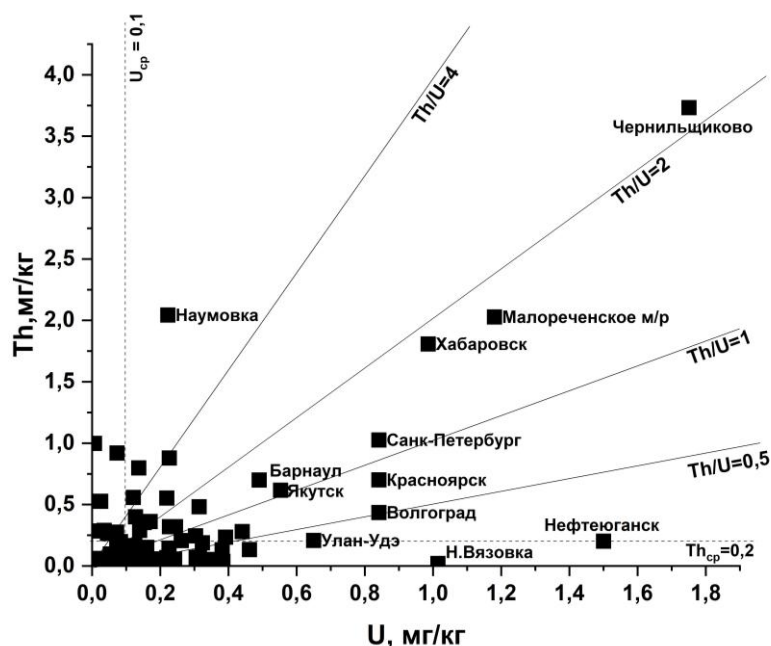


Рисунок 3.29 - Th/U (а) в растениях семейства рясковые (сухое вещество) селитебных территорий России: Условные обозначения представлены на рисунке 2.1.

На территории селитебных районов Российской Федерации соотношение Th/U в исследуемых водных растениях варьирует в широких пределах, от 0,02 (с. Нижняя Вязовка) до 21 (г. Курган), среднее геометрическое – 1,6. В целом для большинства проб выборки (70% от общей выборки) наблюдается Th/U более 1.

Th/U в рясковых более 2 характерно для территории с отсутствием техногенного прессинга, также рясковых таких районов характеризуются $Th_{\text{сред}}=0,2$ мг/кг и $U_{\text{сред}}=0,1$ мг/кг. В то время как для рясковых территорий с наличием техногенного прессинга Th/U составляет менее 2, а средние концентрации Th и U достигают 1,1 мг/кг и 0,7 мг/кг соответственно.

Повышенными концентрациями радиоактивных элементов характеризуются рясковые высокоурбанизированных территорий. Так, например, ториевой природой характеризуются исследуемые макрофиты городов Юрга ($Th=1$ мг/кг; $K_k(Th)=6$), Томск ($Th=0,9$ мг/кг; $K_k(Th)=5$), Ставрополь ($Th=0,8$ мг/кг; $K_k(Th)=5$), п. Колывань ($Th=0,6$ мг/кг; $K_k(Th)=3$), а урановой – городов Улан-Удэ ($U=0,7$ мг/кг; $K_k(U)=5$), Волгоград ($U=0,8$ мг/кг; $K_k(U)=6$), Красноярск ($U=0,8$ мг/кг; $K_k(U)=6$). Стоит отметить, что урановая специализация г. Красноярск была обнаружена и для листьев тополя (Юсупов, 2019).

Максимальные концентрации Th (1,8 мг/кг) и U (1 мг/кг) обнаружены в рясковых г. Хабаровск.

Для растений семейства рясковые, произрастающие на территории с отсутствием техногенного прессинга характерны значения Th/U более 2, при этом валовое среднее значение Th составляет 0,2 мг/кг, а U – 0,1 мг/кг.

Для растений семейства рясковые, произрастающие на территории с наличием техногенного прессинга характерны значения Th/U менее 2, а валовое среднее значение Th составляет 1,1 мг/кг, а U – 0,7 мг/кг.

В целом исследуемые территории селитебных районов России по характеру концентрирования рясковыми Th , U и соотношения данных элементов в растении можно разделить на две характерные группы: монопрофильные и многопрофильные районы.

Стоит подчеркнуть не маловажную особенность РЗЭ в части значительного сродства к естественным радиоактивным элементам: Th и U (Арбузов и Рихванов, 2009).

U^{4+} и Th^{4+} являются наиболее близкими по геохимическим свойствам к РЗЭ: размерам их ионных радиусов и кислотно-щелочным свойствам. Вследствие чего возможен изоморфизм данных элементов между собой: U^{4+} тяготеет к тяжелым РЗЭ, Th^{4+} - к легким РЗЭ (Арбузов и Рихванов, 2009).

Редкоземельные элементы (РЗЭ) также широко используются в геохимии для решения принципиальных вопросов реконструкции характера геологических процессов, источников вещества, гео-динамических обстановок формирования горных пород и месторождений полезных ископаемых.

Стоит отметить преобладания во всех пробах рясковых легких лантаноидов (Рисунок 3.30).

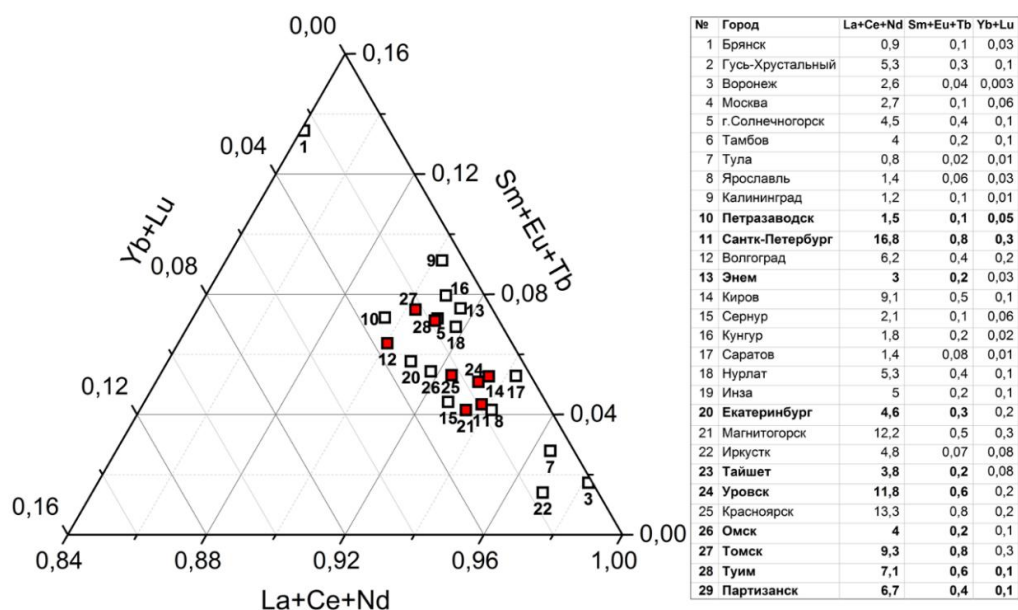


Рисунок 3.30 - Соотношения легких, средних и тяжелых лантаноидов в ряске на территории селитебных районов РФ

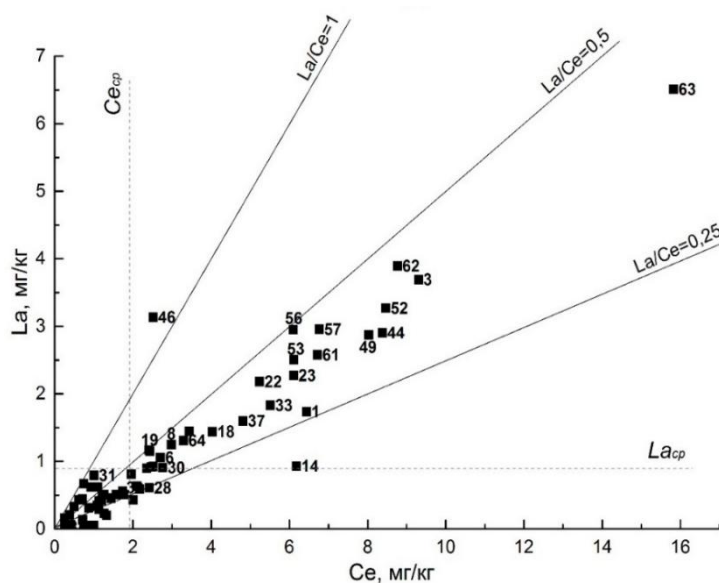


Рисунок 3.31 - La/Ce в растениях семейства ясковые (сухое вещество) селитебных территорий России: Условные обозначения представлены на рисунке 2.1.

Бром относится к элементам группы галогенов. Источники поступления брома могут быть кардинально разные: природное нахождение в компонентах окружающей среды (заболоченные территории, морские и подземные воды, калийные соли, рапа соленых озер и др.) и в результате антропогенной деятельности (использование пестицидов, деятельность фармацевтических и нефтехимических предприятий). Но одним из самых серьезных источников элемента в окружающей среде может быть деятельность предприятий ядерно-топливного цикла (Барановская, 2011; Монголина и др., 2011; Рихванов и др. 2016). Так, например, выявлено, что зона пониженного отношения Br/U (<90) в волосах практически полностью совпадает с ореолом загрязнения почв по ^{137}Cs (Барановская, 2011).

Нами рассчитано Br/U в ясковых на территории селитебных районов РФ, результаты которого представлены на рисунке 3.32.

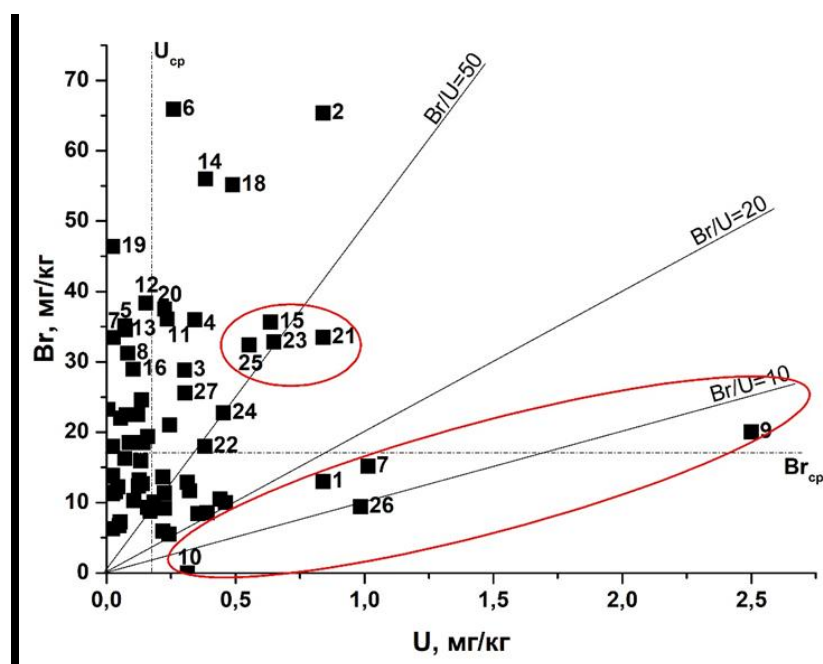


Рисунок 3.32 - Соотношение Br/U в растениях семейства ясковые (сухое вещество) на территории селитебных районов Российской Федерации

1 – г. Санкт-Петербург, 2 – г. Волгоград, 3 – г. Кореновск (Краснодарский край), 4 – п. Новая Теберда (Респ. Карачаево-Черкесия), 5 – п. Юган (Респ. Татарстан), 6 – г. Инза (Ульяновская обл.), 7 – с. Нижняя Вязовка (Оренбургская обл.), 8 – д. Просница (Кировская обл.), 9 – г. Нефтеюганск (ХМАО-Югра), 10 – г. Стрежевой (Томская обл.), 11 – г. Асино (Томская обл.), 12 – с. Парабель (Томская обл.), 13 – п. Тимирязевское (Томская обл.), 14 – г. Новосибирск (Академгородок), 15 – п. Колывань (Новосибирская обл.), 16 – г. Кемерово, 17 – с. Усть-Серта (Кемеровская обл.), 18 – г. Барнаул, 19 – г. Бийск, 20 – с. Туим (Респ. Хакасия), 21 – г. Красноярск, 22 – г. Иркутск, 23 – г. Улан-Удэ, 24 – с. Газимурский Завод (Забайкальский край), 25 – г. Якутск, 26 – г. Хабаровск, 27 – г. Петропавловск-Камчатский

Наибольшими концентрациями U при минимальном содержании Br характерно для ясковых г. Санкт-Петербург, с. Нижняя Вязовка (Оренбургская обл.), г. Хабаровск, г. Нефтеюганск и г. Стрежевой. Особенно важно, что за исключением г. Санкт-Петербург для всех населенных пунктов характерно наличие нефте-газодобывающего и перерабатывающего комплекса.

Стоит обратить внимание, что ясковые г.Волгоград характеризуются повышенными концентрациями обоих элементов, что может выражаться именно в воздействии техногенного источника.

Наибольшими концентрациями Br при минимальном содержании U характерно для ясковых г. Инза (Ульяновская обл.), г. Новосибирск (Академгородок), г. Барнаул и г. Бийск.

Интересна еще группа следующих населенных пунктов: п. Колывань, г. Улан-Уде, г. Красноярск и г. Якутск. Для всей этой характерно наличие природных факторов повышенных

содержаний данных элементов в водном растении, которые сопряжены с геологическими особенностями территории.

Так, для г. Улан-Удэ характерно наличие Гусино-Удинской структурно-фациальной зоны (СФЗ), для п. Колывань Томь-Колыванской СФЗ, для г. Красноярск Колюинско-Хайламинской минеральной зоны, для Республики Саха в целом характерно наличие многочисленных урановорудных районов. Данные зоны в первую очередь характеризуются наличием гранитов, grano-сиенитов, моноцитов и т.д. Одновременно для рясковых г.Красноярск характерно и наличие крупного техногенного источника, горнохимического комбината (Рисунок 3.33).

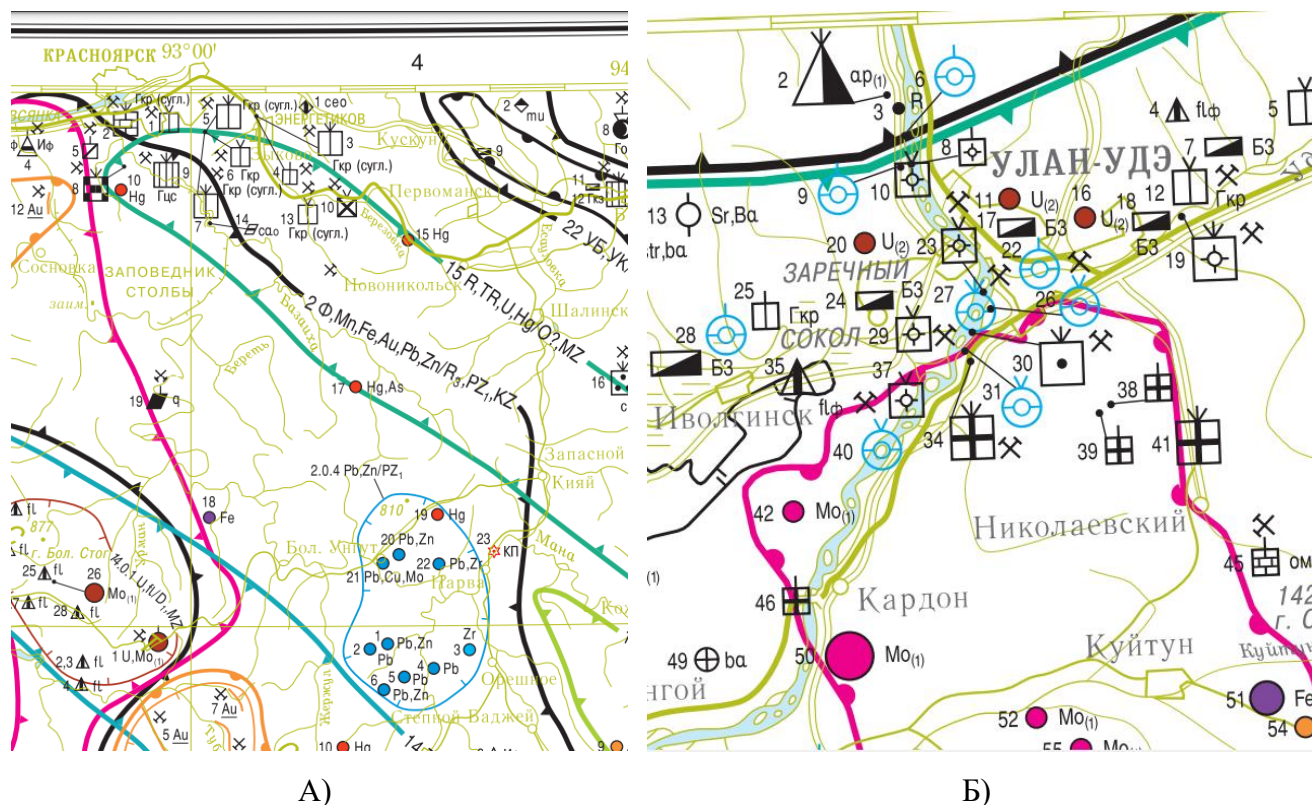


Рисунок 3.33 - Фрагменты Государственной геологической карты РФ: (А) полезных ископаемых Алтая-Саянской серии (Махлаев и др., 2005), (Б) полезных ископаемых Алдано-Забайкальской серии (Савченко и др., 2006)

3.2. Элементный состав по данным АЭС растений семейства рясковые на территории селитебных районов Российской Федерации

Среди многочисленной группы поллютантов особое место занимает ртуть, обладающая уникальными экогеохимическими и экотоксикологическими свойствами, обусловленные ее вездесущностью, разнообразием форм нахождения и спецификой их трансформации в природных условиях, повышенной возможностью распределения и биопреноса в окружающей среде, а также широким и разносторонним спектром негативных воздействий на живые организмы и их популяции (Янин, 1992).

Наблюдается схожее поведение в биоаккумуляции Hg у 3 видов растений семейства рясковые: *Spirodela polyrrhiza* (L.) Schleid, *Lemna turionifera* и *Lemna minor* L. (Таблица 3.4).

Таблица 3.4 - Вариативность концентрации ртути различными видами растений семейства рясковые

Регион	Виды	Хср, нг/г	СКО, нг/г	отн. СКО, %	отн. размах, %	числа пар-х измерен ий
Алтайский край, Барнаул	<i>Lemna minor</i> L.	12,4	1	8,1	16,2	3
	<i>Spirodela polyrrhiza</i> (L.) Schleid	12,9	1,1	8,6	16,2	3
	Смесь	12,5	0,4	3,4	4,8	3
Томская область, Стрежевой	<i>Lemna turionifera</i>	15,2	1,2	7,9	11,2	3
	<i>Spirodela polyrrhiza</i> (L.) Schleid	15,4	1	9,7	14,3	3
	Смесь	15,4	0,1	0,9	1,3	3
Кемеровская область, п. Тисуль	<i>Lemna turionifera</i>	23,1	0,9	3,4	7,5	3
	<i>Spirodela polyrrhiza</i> (L.) Schleid	22,9	1,7	7,6	13,5	3
	<i>Lemna trisulca</i>	35	1,7	5	9,7	3
	Смесь	24,6	1,1	4,6	6,5	3

Определено валовое содержание ртути в рясковых, произраставшей на территории 65 населенных пунктов России (Рисунок 3.34).

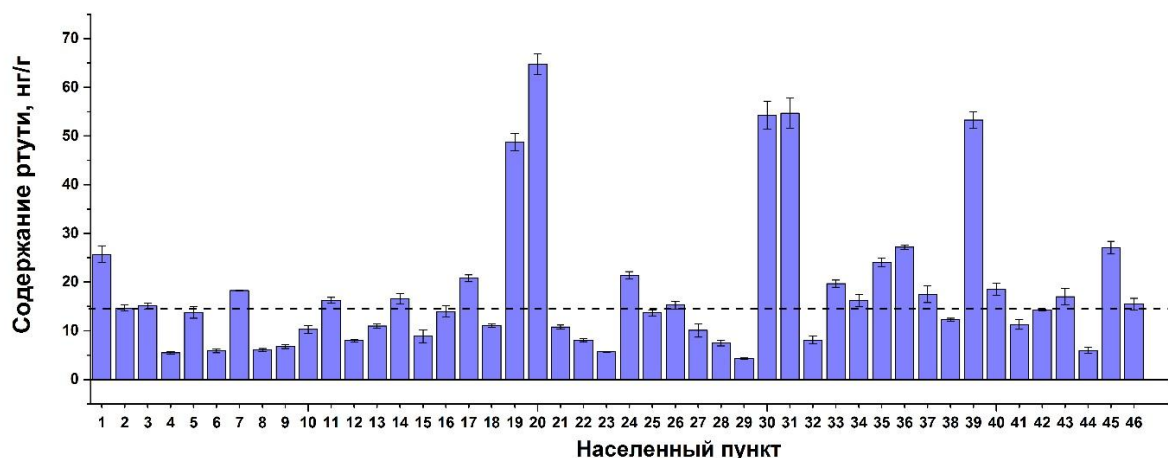


Рисунок 3.34 - Содержание ртути в сухом веществе рясковых селитебных территорий России (пунктирная линия – среднее геометрическое значение содержания ртути в рясковых на территории РФ). Точки отбора проб рясковых на территории Российской Федерации: 1 – г. Калининград, 2 – г. Санкт-Петербург, 3 – д. Вехручей (Респ. Карелия), 4 – г. Вологда, 5 – г. Ярославль, 6 – д. Петушки (Владимирская обл.), 7 – Московская обл. (г. Москва, г. Коломна), 8 – г. Мосальск, 9 – г. Брянск, 10 – г. Орел, 11 – д. Якшино (Тульская обл.), 12 – г. Липецк, 13 – п. Подгоренский (Воронежская обл.), 14 – г. Тамбов, 15 – г. Симферополь, 16 – г. Краснодар, 17 – ст. Новосвободная (Респ. Адыгея), 18 – п. Новая Теберда (Респ. Карачаево-Черкесия), 19 – с. Нижняя Саниба (Респ. Северная Осетия-Алания), 20 – г. Ставрополь, 21 – д. Боталово (Нижегородская обл.), 22 – п. Лесной (Пензенская обл.), 23 – г. Саратов, 24 – п. Знаменский (Респ. Марий Эл), 25 – п. Юган (Респ. Татарстан), 26 – г. Ульяновск, 27 – г. Самара, 28 – г. Оренбург, 29 – г. Сыктывкар, 30 – д. Просница (Кировская обл.), 31 – г. Уфа, 32 – с. Березовка (Пермский край), 33 – г. Магнитогорск, 34 – г. Курган, 35 – г. Тюмень, 36 – г. Нижневартовск, 37 – Томский район (Томская обл.), 38 – г. Новосибирск (Академгородок), 39 – г. Кемерово, 40 – г. Барнаул, 41 – с. Туим (Респ. Хакасия), 42 – г. Иркутск, 43 – г. Улан-Удэ, 44 – г. Якутск, 45 – г. Хабаровск, 46 – г. Петропавловск-Камчатский

Результаты измерения валового содержания ртути в растениях семейства рясковые, произрастающие в различных регионах Российской Федерации, представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Валовое содержание ртути в растениях семейства рясковые, произрастающих в различных регионах Российской Федерации и некоторые статистические параметры ее распределения

Место отбора пробы	Хср, нг/г	СКО, нг/г	Относит. СКО, %	Относит. размах, %	Число измерений
<i>Европейская часть</i>					
Брянская область, г.Брянск	6,8	0,4	6,2	8,8	3
Владимирская область, Петушинский район, д.Петушки	5,9	0,4	7,2	10,2	3
Воронежская область, Подгоренский район, п. Подгоренский	11	0,4	3,5	6,4	3
Калужская область, г. Мосальск	6,1	0,3	4,9	9,8	3
Липецкая область, г. Липец	8,0	0,2	1,4	2,1	3

Продолжение таблицы на стр.74

Место отбора пробы	Хср, нг/г	СКО, нг/г	Относит. СКО, %	Относит. размах, %	Число измерений
Орловская область, г.Орел	10,3	0,8	7,6	10,7	3
Московская область, г. Коломна	18,3	0,1	0,4	0,5	3
Московская область, г. Москва	15,4	0,1	0,9	1,3	3
Тульская область, Дубенский район, д.Якшино,	16,3	0,6	3,4	6,7	3
Тамбовская область, г.Тамбов	16,6	1,1	6,5	11,5	3
Вологодская область, г. Вологда	5,5	0,3	5,6	11,0	3
Республика Карелия, Прионяжский район, д. Вехручей	15,1	0,6	3,6	7,3	3
Ленинградская обл., г. Санкт-Петербург	14,7	0,6	4,3	8,0	3
Республика Коми, г. Сыктывкар	4,3	0,1	1,6	2,3	3
Республика Адыгея, Майкопский район, ст.Новосвободная	20,8	0,7	3,4	4,8	3
Краснодарский край, г. Краснодар	14,0	1,1	8,0	15,7	3
Республика Крым, г. Симферополь	8,9	1,3	10	19	3
Республика Башкортостан, г. Уфа	54,7	3,1	5,7	9,9	3
Кировская область, Кирово-Чепецкий район, д. Просница	54,3	2,9	5,4	10,5	3
Республика Марий Эл, Медведевский район, п.Знаменский	11,2	0,9	8,1	12	3
Нижегородская обл., Боярский район, д. Неклюдово и д. Боталово	10,8	0,4	3,9	5,6	3
Самарская область, г. Самара	10,1	1,4	11,0	22,1	3
Пензенская область, Железнодорожный район, п.Лесной	8,1	0,3	3,5	6,1	3
Саратовская область, г.Саратов	5,7	0,1	2,5	3,5	3
Республика Татарстан, Нурлатский район, п.Юган	13,7	0,6	4,3	8,0	3
Пермский край, Березовский район, с. Березовка	8,1	0,8	4,2	16	3
Оренбургская область, г. Оренбург	7,5	0,6	8,5	12,1	3
Калининградская область, г. Калининград	25,7	1,7	6,6	4,3	3
Республика Беларусь, Гомельская область, Жлобинский район, п. Металлург-1	12,8	0,3	2,2	3,1	3
<i>Северо-Кавказский федеральный округ</i>					
Республика Карачаево-Черкесия, п. Новая Теберда	11,1	0,4	3,8	7,2	3
Республика Северная Осетия-Алания, с.Нижняя Саниба	48,8	1,8	3,6	6,6	3

Продолжение таблицы на стр.74

Место отбора пробы	Хср, нг/г	СКО, нг/г	Относит. СКО, %	Относит. размах, %	Число измерений
<i>Уральский федеральный округ</i>					
Курганская область, г.Курган	16,2	1,3	7,9	15,4	3
Тюменская область, Вагайский район	24,1	0,9	3,4	7,5	3
Челябинская область, г.Магнитогорск	19,7	0,7	3,7	6,6	3
<i>Западная Сибирь</i>					
Ханты-Мансийский автономный округ, г. Нижневартовск	27,2	0,5	1,9	3,7	3
Кемеровская область, г. Кемерово	53,3	1,7	3,2	6,6	4
Новосибирская область, г.Новосибирск (Академгородок)	12,3	0,3	2,6	4,9	3
Томская область, Томский район	17,5	1,1	6,5	11,5	3
Алтайский край, г. Барнаул	15,8	1,7	10,5	20,9	3
Республика Хакасия, Ширинский район, с. Туим	11,3	1,0	9,2	15,9	3
<i>Восточная Сибирь</i>					
Республика Саха, г. Якутск	6	0,6	10,5	14,9	3
Республика Бурятия, г. Улан-Удэ	17,0	1,7	9,0	12,0	3
Иркутская область, г. Иркутск	16,4	1,5	10,3	19,7	3
<i>Дальний Восток</i>					
Камчатская область, г. Петропавловск-Камчатский,	15,5	1,2	7,5	13,5	3
Хабаровский край, г. Хабаровск	27,1	1,3	4,7	6,6	3

Примечание: Хср (нг/г) – средняя арифметическая по данной выборке (сумма всех значений, делённую на их количество); СКО (нг/г) – среднее квадратичное отклонение (наиболее распространённый показатель рассеивания значений случайной величины относительно её математического ожидания).

Наглядным подтверждением полученных результатов является гистограмма распределения содержания ртути с кривой плотности нормального распределения и результатами тестов Колмогорова-Смирнова, Лиллиефорса и Хи-квадрат (Рисунок 3.35).

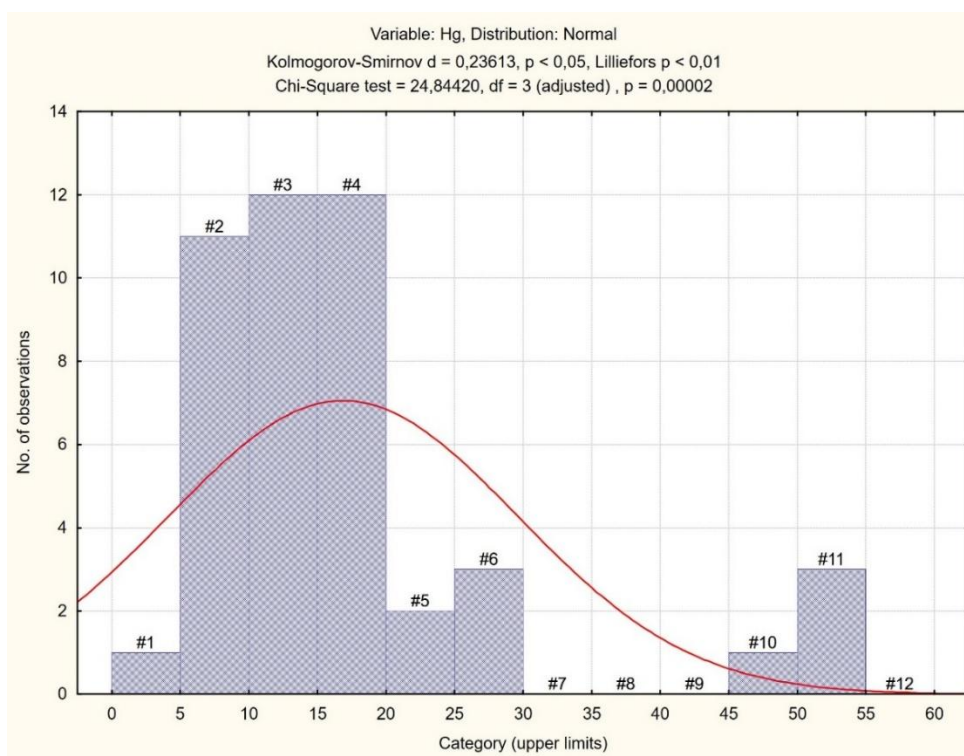


Рисунок 3.35 - Гистограмма распределения содержания Hg в рясовых на территории селитебных районов РФ с кривой плотности нормального распределения и результатами тестов Колмогорова-Смирнова, Лиллиефорса и Хи-вадрат

Распределение ртути в рясовых на исследуемой территории статистически значимо отличается от нормального распределения, вследствие чего для оценки среднего взято среднее геометрическое значение исследуемой выборки.

Среднее геометрическое значение ртути в рясовых на территории селитебных районов Российской Федерации составляет 14,7 нг/г, что ниже среднего значения данного экотоксиканта для наземно-воздушных растений, листьев тополя, селитебных территорий Сибири и Дальнего Востока, которое составляет 23 нг/г. Среднее арифметическое значение ртути для исследуемой выборки составляет 18 нг/г, что также не превышает фоновых значений ртути для макрофитов (20 нг/г).

По результатам исследования выявлено, что содержание ртути в рясовых отличается неоднородностью распределения на исследуемой территории и варьирует в широких пределах: от 4,3 н/г (г. Сыктывкар) до 64,8 нг/г (г. Ставрополь), что может говорить о высокой степени чувствительности макрофита к экогеохимической обстановке окружающей среды.

Более 70 % выборки находится в пределах среднего (14,7 нг/г) и ниже. Наименьшие концентрации обнаружены в рясовых, произрастающей на территориях д. Петушки (Владимирская обл.) ($5,9 \pm 0,4$ нг/г), г. Мосальска ($6,1 \pm 0,3$ нг/г), г. Вологда ($5,5 \pm 0,3$ нг/г), г. Саратова ($5,7 \pm 0,1$ нг/г), г. Якутска ($6 \pm 0,6$ нг/г) и г. Сыктывкара ($4,3 \pm 0,1$ нг/г) (рисунок 3.39).

Стоит обратить внимание на пробы макрофитов, концентрации ртути в которых кратно превышают среднее значение для селитебных районов России. Такие повышенные содержания экотоксиканта в рясковых характерны для следующих территорий: г. Ставрополь ($64,8 \pm 2,1$ нг/г), д. Просница ($54,3 \pm 2,9$ нг/г), с. Нижняя Саниба ($48,8 \pm 1,8$ нг/г), г. Уфа ($54,7 \pm 3,1$ нг/г) и г. Кемерово ($53,3 \pm 1,7$ нг/г). Данные населенные пункты сконцентрированы преимущественно в западной части страны, в то время как восточная территория отличается содержанием ртути ниже среднего для рясковых по России и низкой вариативностью (Рисунок 3.36).

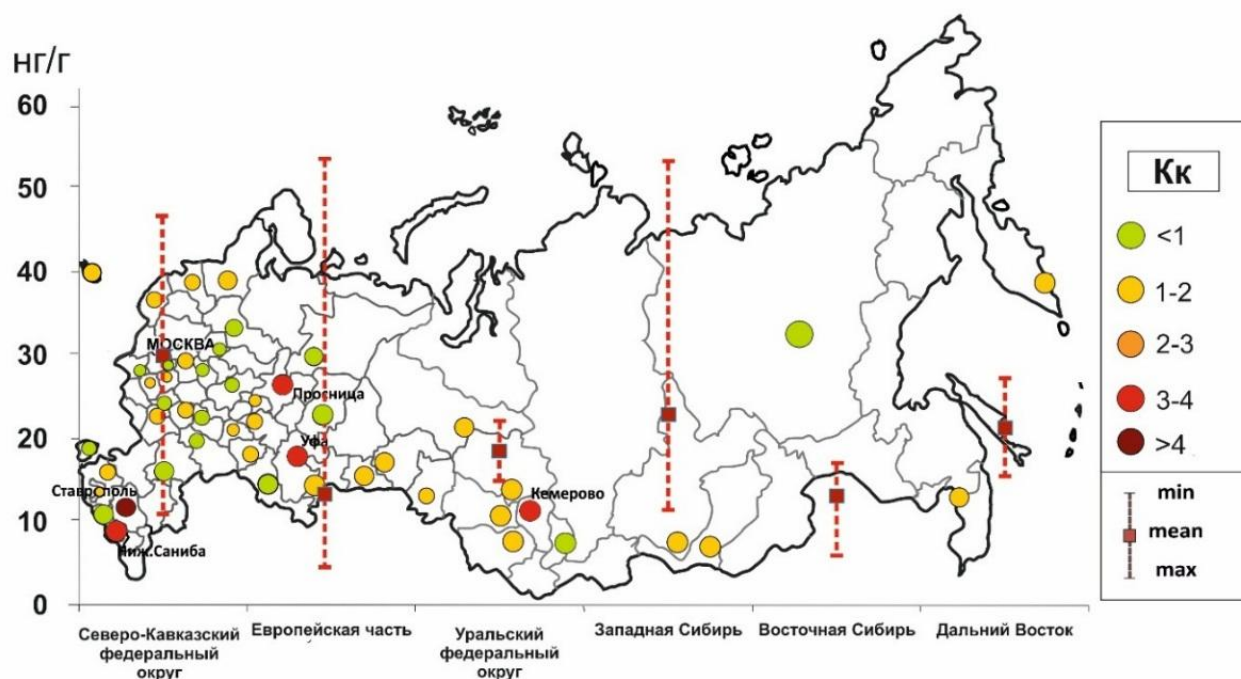


Рисунок 3.36 - Карта-схема коэффициента концентрации (K_k) ртути в рясковых на территории селитебных районов Российской Федерации относительно среднего геометрического значения элемента по выборке

Концентрирование ртути растениями семейства *Lemnaceae* характерно для субъектов Российской Федерации, в которых сосредоточены крупные производства, в технологических циклах которых используется данный экотоксикант и с выбросами поступает в окружающую среду (Янин, 2004; Pollman et al, 2019; Tarasova et al, 2018).

Ярким примером влияния техногенеза могут быть anomalously высокие концентрации ртути в рясковых ($54,3 \pm 2,9$ нг/г), произрастающих в заводи р. Просница, Кировской области. Эколого-геохимическая ситуация данного района сформировалась вследствие воздействия ОАО «Кирово-Чепецкого химкомбината», в технологии которого для производства хлора и каустической соды используется ртутный электрод (Скугорева, Ашихмина, 2012). Наши данные подтверждаются ранее проведенными на этой территории исследованиями других авторов по изучению содержания ртути в различных компонентах природной среды. Так, по данным С.Г. Скугоревой (2012), Т.А. Мусихиной (2015), в районе р. Елховки и ее притоков (к которым

относится р. Просница и ее акватория) Кировской области обнаружены концентрации ртути в различных природных компонентах, кратно превышающие фоновые значения для данного района. По некоторым данным, предприятие имеет проблему, связанную с высоким уровнем грунтовых вод в районе расположения корпуса электролиза, вследствие чего возможно загрязнение близкорасположенных к предприятию поверхностных вод (Янин, 2004).

Аномальные концентрации ртути в рясковых на территории г. Кемерово ($53,3 \pm 3,2$ нг/г) могут говорить об эколого-геохимической ситуации района, сложившейся вследствие влияния природного и техногенного факторов. Ввиду наличия крупнейшего каменноугольного бассейна районы Кузбасса определяются различными отраслями промышленности (горнодобывающая, горнообрабатывающая, химическая, металлургическая и т.д.). Одним из крупных индустриальных центров Кемеровской области является г. Кемерово – центр химического производства.

Выявленные высокие концентрации ртути в макрофитах на данной территории могут быть следствием высокой развитости углехимической промышленности района.

По данным некоторых авторов, повышенные содержания ртути в почвах ($0,06\text{--}0,20$ мг/кг) зарегистрированы в районах активной угледобычи и в крупных промышленных центрах Кемеровской области. Стоит отметить, что наиболее высокие концентрации экотоксиканта обнаружены именно в верхнем горизонте, содержащем высокую концентрацию подвижных компонентов и тесно взаимодействующим с поверхностными водами ($0,09\text{--}0,37$ мг/кг) (Маликова и др., 2011).

В отношении регионального характера распределения ртути в рясковых наиболее подробно изучена территория Томского района Томской области, которая характеризуется крайне неравномерным распределением промышленных объектов, с сосредоточением основных крупных предприятий именно в Томском районе (Адам, 1994; Рихванов и др., 2006).

Среднее содержание ртути в рясковых на территории Томского района соответствует среднероссийским показателям (18 нг/г) и не превышает фоновых значений для макрофитов (Никоноров, 1982). При этом наблюдаются локальные участки, где содержание ртути значительно превышает фон (20 % от всей выборки). К ним относятся такие населенные пункты, как: д. Георгиевка ($34,1 \pm 2,8$ нг/г), д. Надежда ($30,5 \pm 2,8$ нг/г), с. Наумовка ($27,9 \pm 1,8$ нг/г), п. Кузовлево ($29,9 \pm 1,1$ нг/г).

Данные населенные пункты включают преимущественно водоемы, расположенные в основной розе ветров в летний сезон (с юго-юго-запада на северо-северо-восток), непосредственно прилегающие к г. Томску и находящиеся в 30-километровой зоне влияния предприятий Северного промышленного узла города Томска (СПУ), в состав которого входит

комплекс из более чем 33 разнопрофильных объектов, в том числе крупнейшие комплексы Сибирского химического комбината и ООО «Томскнефтехим» (ныне «СИБУР»). Эта территория характеризуется специфической эколого-геохимической ситуацией ртутного загрязнения, сформировавшейся вследствие длительного воздействия СПУ (Адам, 1994; Рихванов и др., 2006).

Наши данные показали, что по содержанию ртути в растениях семейства рясовые территорию Томского района можно разделить на три характерные группы (Рисунок 3.37).

К первой группе (группа А) относятся населенные пункты, расположенные по преобладающей розе ветров и находящиеся в зоне воздействия предприятий СПУ. Рясовые, произрастающие в данных поселениях, характеризуется наиболее высоким содержанием ртути (до 34 нг/г). Также стоит отметить, что концентрация экотоксиканта возрастает по мере приближения к источнику воздействия.

Ко второй группе (группе В) относятся населенные пункты, расположенные в Томь-Обском междуречье и вдоль реки Томь. Среднее содержание ртути в исследуемом растении составляет 16 нг/г. Мы предполагаем, что причиной сложившейся эколого-геохимической ситуации для населенных пунктов второй группы является трансграничный перенос поллютантов вдоль реки с территории Кузбасса (Кемеровская область).

Третья группа (группа С) представляет собой поселения Томского района, расположенные на значительном расстоянии от основных объектов техногенного воздействия (юг и юго-запад района), концентрации ртути здесь не превышают 10 нг/г (Рисунки 3.37 и 3.38).

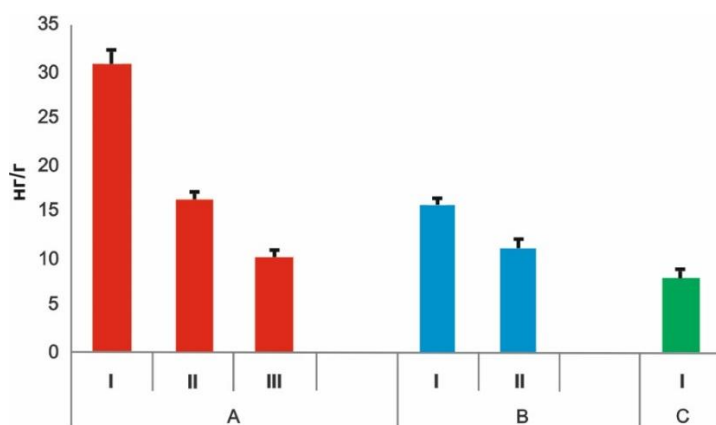


Рисунок 3.37 - Содержание ртути в рясовых на территории Томского района (сухое вещество, нг/г). Населенные пункты сгруппированы по направлениям: А – северо-восток (I – д. Георгиевка, д. Надежда, с. Наумовка, п. Кузовлево, II – Малиновка, III – п. Светлый, п. Копылово); В – северо-запад (I – с. Моряковский Затон, п. Самусь, II – п. Победа); С – юго-восток (д. Лоскутово)

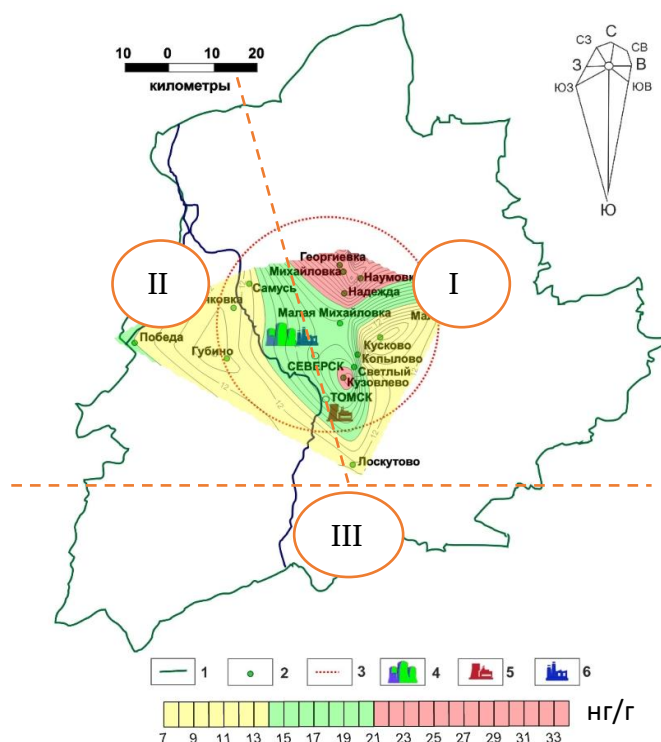


Рисунок 3.38 - Пространственное распределение концентрации ртути в рясковых на территории Томского района

1-граница Томского района, 2 – места обора проб, 3 – СХК, 4 – Томская ГРЭС-2, 5 – Северская ТЭЦ;

I-населенные пункты в зоне воздействия СПУ и СХК; II-населенные пункты расположенные вдоль рек Обь и Томь; III-населенные пункты расположенные на значительном расстоянии от основных техногенных объектов

Полученные данные о пространственном распределении ртути в рясковых на территории Томского района могут в первую очередь свидетельствовать о воздействии техногенного фактора.

Так концентрации Hg в рясковых могут выступать как индикатор техногена как на больших, так и на локальных территориях.

Впервые рассчитано среднее содержание 28 химических элементов в водных растениях семейства рясковые (Lemnaceae), произрастающих на селитебных территориях России.

Выявлено, что широким спектром элементов, концентрации которых выше средних величин во всей выборке рясковых, характеризуются населенные пункты, отличающиеся высокой степенью урбанизации и техногенным прессингом (гг. Санкт-Петербург, Ставрополь, Хабаровск, Красноярск и Томск), в то время как природная геохимическая специализация территории отражается в водных растениях повышенными содержаниями элементов, поступающих преимущественно с акцессорными минералами (с. Газимурский Завод).

Получена информация о среднем содержании ртути в пресноводных растениях семейства рясковых (Lemnaceae) на территории селитебных районов РФ.

Концентрации ртути в рясковых, произрастающей на территории Ставропольского края, Республик Северная Осетия-Алания и Башкортостан, а также Кировской и Кемеровской областей, имеют аномальные значения и преимущественно определены влиянием техногенным факторов.

По результатам степени концентрирования ртути в рясковых можно выделить следующие потенциальные источники экотоксиканта: химические заводы по производству каустической соды и хлора ртутным методом, углехимическая промышленность, а также зоны, отличающиеся высокой частотой встречаемости крупных техногенных объектов на локальной территории.

Степень воздействия промышленных объектов на концентрирование ртути рясковыми ярко продемонстрированы на территории Томской области, Томского района. Участки с высоким содержанием поллютанта в рясковых сконцентрированы в зоне, характеризующейся наибольшим техногенным прессингом, также наблюдается увеличение концентраций ртути по мере приближения к источнику загрязнения.

Среднее геометрическое значение элементов в рясковых селитебных районов России может являться репером для оценки эколого-геохимического состояния окружающей среды, в частности выделением природно-техногенных ситуации на территории России.

4. РЕГИОНАЛЬНАЯ СПЕЦИФИКА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОДНЫХ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА РЯСКОВЫЕ НА ТЕРРИТОРИИ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

4.1. Влияние видовой специфики рясковых на концентрирование химических элементов на территории Томской области

Учитывая большинство проведенных биогеохимических исследований учёными с начала 20-го века, очевидным является факт влияния видовой принадлежности на способность концентрирования химических элементов живыми организмами (Вернадский, Виноградов, 1931).

Во время проведения работ по эколого-геохимическому районированию территории факт избирательного концентрирования отдельных химических элементов или их групп может сказаться на выводах. Поэтому для исследования живых организмов, обитающих в одинаковых условиях, вопрос о формировании элементного состава в зависимости от видовой принадлежности является преимущественно важным.

Вопрос концентрирования химических элементов различными видами растений семейства рясковые в настоящий момент остается открытым и требует детальной проработки.

Нами было принято решение об использовании рясковых одной экологической группы, плестофиты, т.к. они произрастают на поверхности водного объекта.

К данной группе относятся рясковые рода *Lemna* и *Spirodela polyrrhiza* (L.) Schleid.

При этом весьма важно определить степень схожести концентрационных особенностей рясковых, относящихся к одной экологической группе.

Нами выполнены работы по определению элементного состава рясковых двух видов (*Lemna minor* и *Spirodela polyrrhiza* (L.) Schleid), относящиеся к группе плестофитов (произрастают на поверхности воды), произрастающих на одной территории, результаты которых представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Вариативность концентрации химических элементов в различных видах растений семейства рясковые (мг/кг)

Элемент	Самусь		Надежда		Наумовка	
	<i>Lemna minor</i>	<i>Spirodela polyrrhiza</i> (L.) Schleid	<i>Lemna minor</i>	<i>Spirodela polyrrhiza</i> (L.) Schleid	<i>Lemna minor</i>	<i>Spirodela polyrrhiza</i> (L.) Schleid
Na	4309	4819	8128	6135	2680	2954
Ca	26503	38727	13796	32398	25829	12052
Sc	0,3	0,5	0,4	1,1	2,2	0,6
Cr	19	22,3	16,8	22,5	21,1	12,9
Fe	1362	1879,8	2550	6537	18035	11520
Co	2,6	4,1	4,5	6,4	5,6	4,8
Zn	98,7	90,1	69,1	74	55	58,9

Продолжение таблицы на стр.83

Элемент	Самусь		Надежда		Наумовка	
	<i>Lemna minor</i>	<i>Spirodela polyrrhiza</i> (L.) Schleid	<i>Lemna minor</i>	<i>Spirodela polyrrhiza</i> (L.) Schleid	<i>Lemna minor</i>	<i>Spirodela polyrrhiza</i> (L.) Schleid
As	1,3	2,5	6,7	12,9	37,4	29,1
Br	22,4	21,1	87,9	78,6	28	10,8
Rb	7,3	7,6	14,4	22,9	24,6	16,1
Sr	92,5	104,2	115	129	116	108
Ag	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Sb	1,01	1	0,2	0,9	0,8	0,9
Cs	0,1	0,2	0,2	0,3	0,8	0,2
Ba	35,5	60,5	103	118,8	179	143
La	0,6	0,8	0,9	2	6,2	2,6
Ce	1,1	2	2	4,9	12,6	4,7
Nd	1,7	1,5	0,4	0,8	2,5	1,8
Sm	0,8	0,9	0,7	1,3	1,8	0,6
Eu	0,03	0,05	0,04	0,1	0,3	0,08
Tb	0,03	0,01	0,01	0,1	0,1	0,07
Yb	0,09	0,1	0,1	0,3	0,5	0,2
Lu	0,02	0,01	0,02	0,03	0,08	0,03
Hf	0,03	0,05	0,03	0,2	0,9	0,2
Ta	0,01	0,01	0,06	0,07	0,2	0,03
Th	0,2	0,3	0,2	0,7	1,5	0,4
U	0,05	0,04	0,4	0,07	0,5	0,2

Таблица 4.1 свидетельствует о том, что есть необходимость детально изучить видовую специфику в отношении характера концентрирования элементов растениями семейства рясковые. Но в рамках данного исследования, мы взяли группу видов растений семейства рясковые, относящиеся к одной экологической группе плейстофитов и произрастающих на поверхности воды, в виду того, что существенных отклонений в характере концентрирования элементов не выявлено.

При сопоставлении элементного состава рясковых двух видов, произраставших в одном биотопе, можно выделить следующую закономерность: в целом элементный состав видов рясковых группы плейстофитов не отличается высокой вариативностью (Рисунок 4.1).

Это также подтверждается при сопоставлении средних геометрических значений содержания химических элементов в рясковых видов *Lemna minor* L. и *Spirodela polyrrhiza* (L.) Schleid, за исключением Sc, Sb, Cs, Tb, Hf и U.

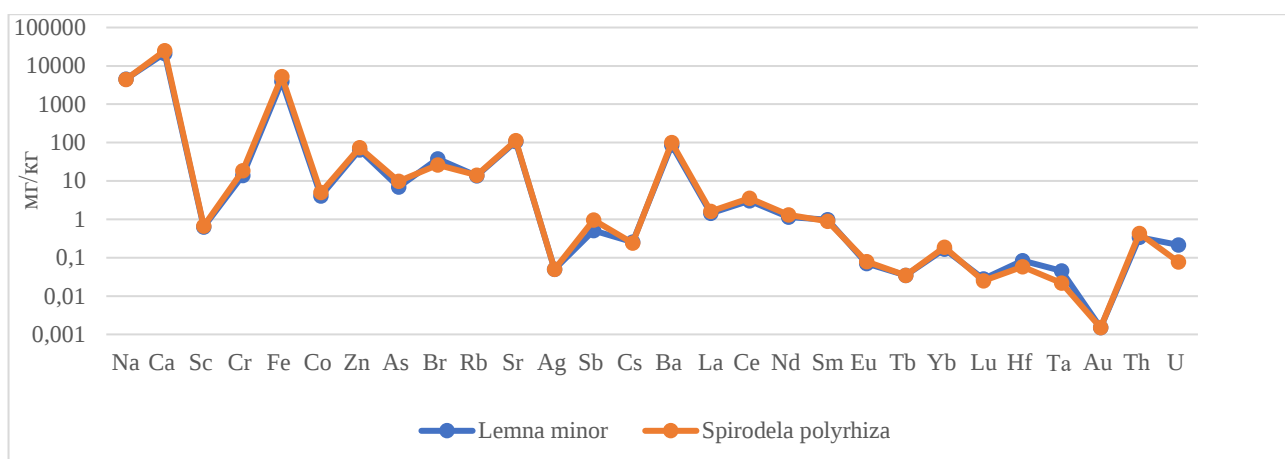


Рисунок 4.1 - Средние геометрическое значение валового содержания химических элементов в рясковых видов *Lemna minor* L. и *Spirodela polyrrhiza* (L.) Schleid

На основании полученных данных можно сделать следующий вывод о том, что при использовании рясковых в качестве объекта геоэкологического мониторинга возможно изучение элементного состава смеси видов, относящиеся к одной экологической группе (*Lemna minor* L. и *Spirodela polyrrhiza* (L.) Schleid).

Использование смеси видов растений семейства рясковые, произрастающих именно на поверхности водоема и относящиеся к группе плейстофитов, во многом упрощают проведение геоэкологических исследований с использованием данного семейства растений, т.к. исключают потребность в видовой идентификации макрофита.

4.2. Изменение элементного состава рясковых в зависимости от жизненного цикла растений

Растения семейства рясковые имеют следующий жизненный цикл (Рисунок 4.2):

1. формирование проростков при установлении положительных температур весной;
2. формирование зрелых вегетативных особей в весенний период;
3. формирование плотных колоний в летний период;
4. образование турионов в осенний период и опускание их в нижние толщи воды.



Рисунок 4.2 - Годовой жизненный цикл растений семейства рясковые

Для определения степени влияния жизненного цикла водного растения на характер концентрирования элементов, нами проведены в период с июня по ноябрь 2022г. экспериментальные исследования водоема на территории с. Тимирязевское (Томская область) в системе «пылевая взвесь – рясковые- вода – донные отложения».

Согласно классификации О.А. Алекина (1970), вода исследуемого водоема относится к гидрокарбонатному кальциевому типу, является пресной и имеет следующий состав вод рассчитанный по формуле Курлова:

$$CO_2 8,8 \text{ М} 62 \frac{HCO_3^- 76 SO_4^{2-} 16 Cl^- 8}{Ca^{2+} 69 Mg^{2+} 19 Na^+ 12} pH 6,8$$

Валовое содержание элементов в воде исследуемого водоема представлено на рисунке 4.3.

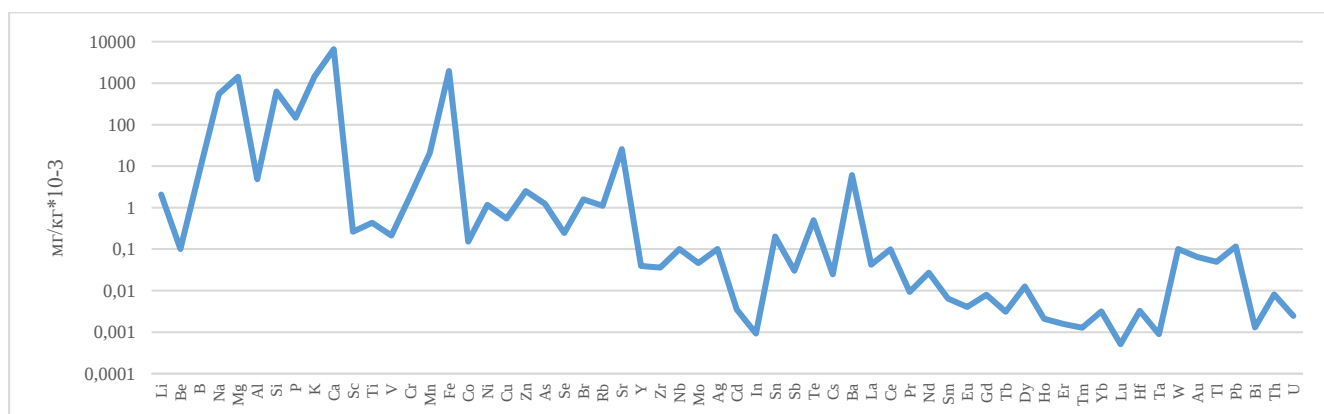


Рисунок 4.3. - Элементный состав воды водоема на территории с. Тимирязевское (Томская область)

Элементный состав донных отложений исследуемого водоема представлен на рисунке 4.4.

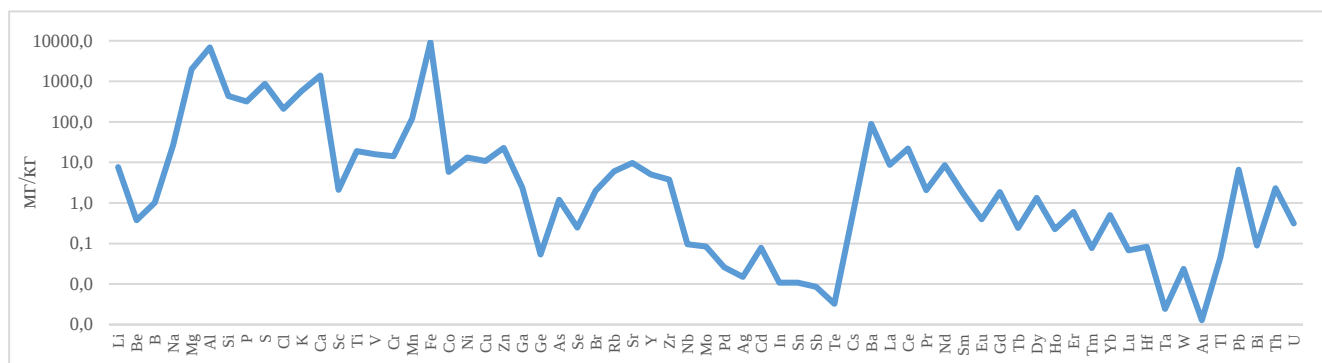


Рисунок 4.4 - Валовое содержание химических элементов в донных отложениях (верхний слой от 0 до 6 см) водоема с. Тимирязевское (Томская область)

В практике геохимических исследований широко распространено нормирование содержаний РЗЭ к их содержанию в эталонных образцах с целью определения процессов фракционирования элементов в различных физико-химических условиях (Bau et al., 2018). Наиболее распространенными эталонными образцами, используемыми для нормирования, являются: хондриты, североамериканский сланец (NASC), пост-архейский австралийский сланец (PAAS) и другие.

Именно нормирование на «сланцы» обычно используется в исследованиях окружающей среды (Страховенко и Овдина, 2021) вследствие чего в нашем исследовании мы пронормировали содержания изученных РЗЭ в донных отложениях исследуемого водоема п.Тимирязевское именно к PAAS.

В результате нормирования на PAAS (Рисунок 4.5) для донных отложений независимо от интервала глубины проботбора выявлена положительная Gd и отрицательная Tb аномалия. Наибольшие концентрации РЗЭ характерны для интервала 18 см., а наименьшие для 42 см.

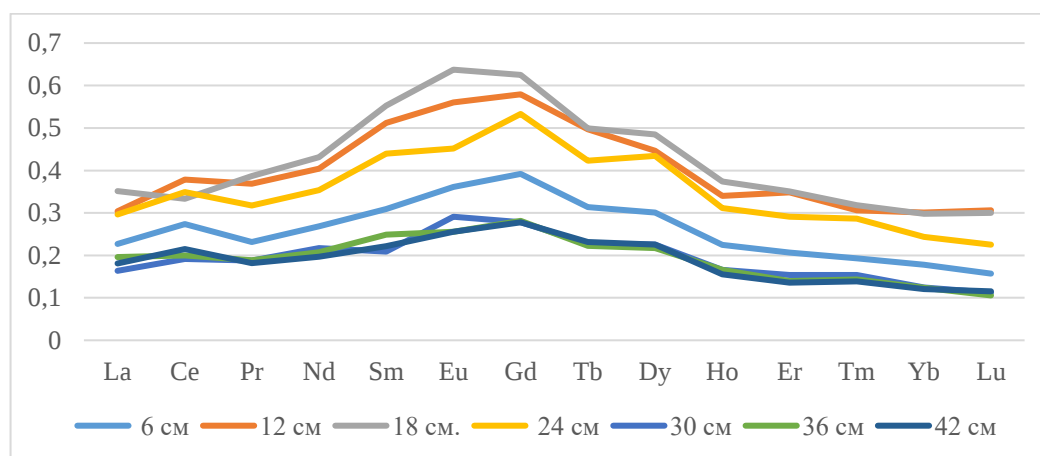


Рисунок 4.5 - Нормированное на PAAS содержание РЗЭ в донных отложениях водоема с. Тимирязевское (Томская область)

Более подробные данные по изменению содержания некоторых РЗЭ в донных отложениях водоема с. Тимирязевское представлены на рисунке 4.6.

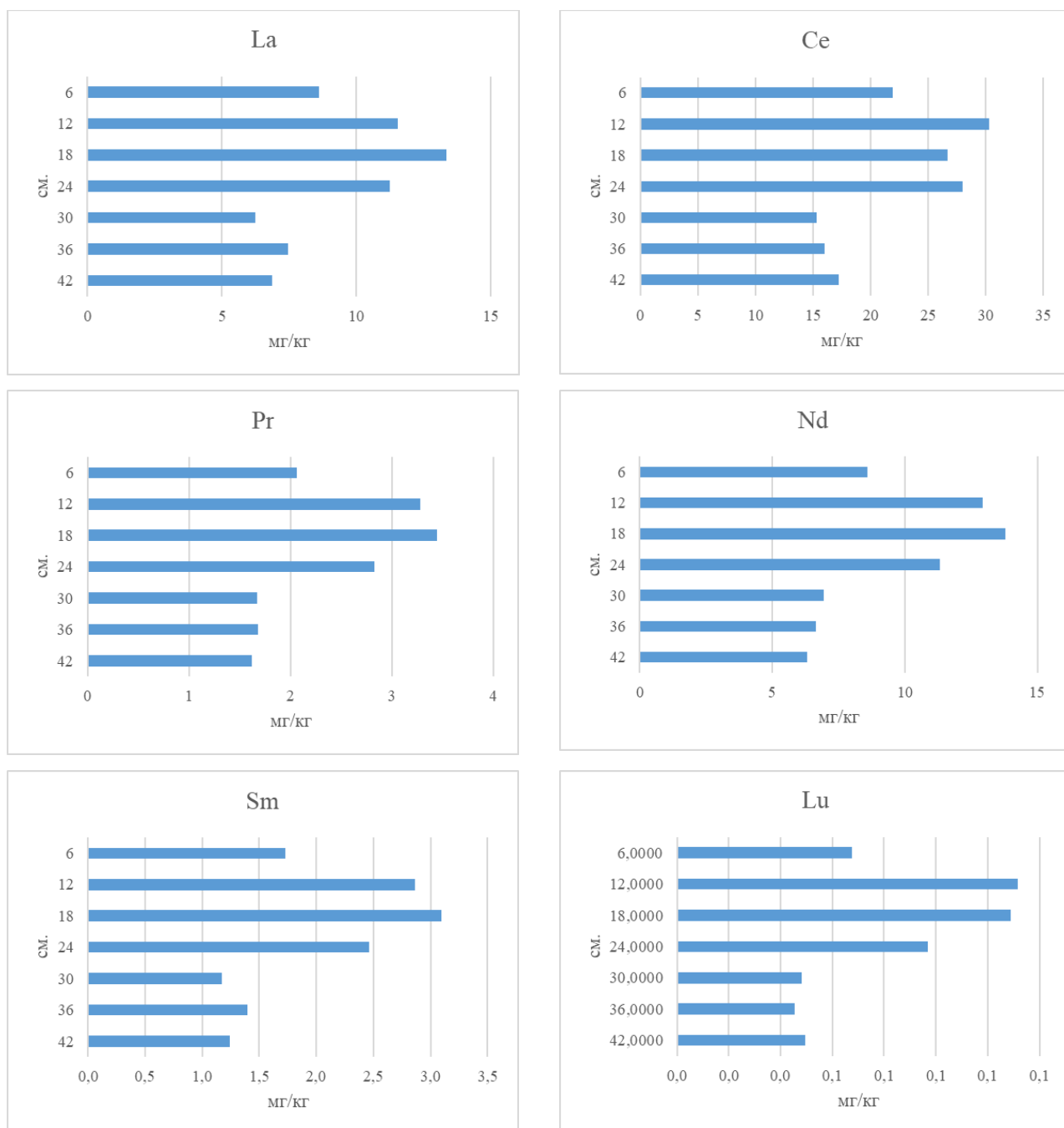


Рисунок 4.6 - Распределение некоторых РЗЭ в донных отложениях водоема с. Тимирязевское (Томская область)

Нами выполнены исследования по определению элементного состава рясковых, произрастающих в водоеме с. Тимирязевское (Томская область) в различный период жизненного цикла растения (зрелые вегетационные особи – плотные колонии растений – турионы).

Элементный состав сухого вещества рясковых водоема с. Тимирязевское (Томская область) в летний период времени представлен на рисунке 4.7.



Рисунок 4.7 - Валовое содержание химических элементов в растениях семейства рясковые водоема с. Тимирязевское (Томская область)

Выявлено, что в вышеобозначенный жизненный цикл рясковые сорбируют элементы и уносят их в нижние толщи воды уже в фазе турионов. При этом происходит рост концентраций микроэлементов в растении, что подтверждается в результатах проведенных опытных исследований на территории села Тимирязевское (Томская область), (Рисунок 4.8).

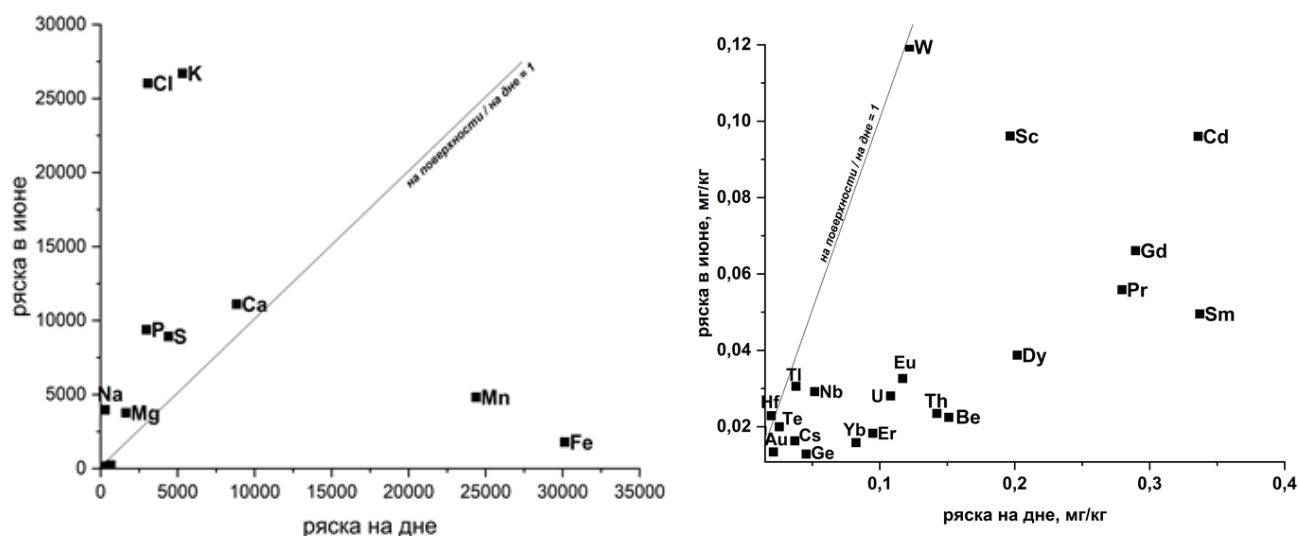


Рисунок 4.8 - Изменение элементного состава рясковых в зависимости от жизненного цикла растения (турион / зрелая особь растения)

Все это говорит о том, что элементный состав растений семейства рясковых формируют свой состав исходя из двух главенствующих факторов:

- эоловый привнос, отражающий природно-техногенную составляющую;
- тип вод, влияющий в первую очередь на макроэлементный состав растения.

В результате проведенных опытных испытаний рассчитаны коэффициенты концентраций элементов рясковыми в соотношении периода произрастания (турион / зрелая особь растения) (Таблица 4.2).

Таблица 4.2 - Коэффициент концентрации элементов рясковыми в соотношении периода произрастания (турион / зрелая особь растения)

Коэффициент концентрации более 1	Химические элементы
от 1 до 2	Sc, Cr, Cu, Nb, Rh, Te, W, Os, Au, Hg, Tl
от 2 до 5	B, Al, V, Mn, Co, Zn, Ga, Ge, As, Zr, Pd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Ho, Lu, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu, Bi, U
от 5 до 10	Be, Fe, Y, Sm, Dy, Er, Tm, Yb, Re, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Re, Th
более 10	Sb, In

Стоит обратить внимание, что в приведенных результатах в таблице 2 для макроэлементов коэффициенты концентрации не достигают значений 1 и выше.

4.3. Региональная специфика элементного состава рясковых на территории Томской области

Территория Томской области находится в юго-восточной части Западно-Сибирской равнины и отличается наличием различных месторождений полезных ископаемых: крупных нефтегазоносных районов (Александровский и Парабельский районы); железных руд (Бакчарский, Колпашевский и Кожевниковский районы), ильменит-цирконовых россыпей в области стыка Ковыль-Томской складчатой зоны и Западно-Сибирской плиты (Томский район), не стоит исключать и золотоносность юга региона (Черняев Е.В. и др., 2011). Также территория Томской области отличается по степени техногенной нагрузки. Основная доля крупных промышленных предприятий сосредоточена на юге области – в Томском районе. Томск-Северская промышленная агломерация характеризуется наличием Северного промышленного узла (СПУ), где на ограниченной территории расположено 33 предприятия, в состав которых входит Томский нефтехимический комбинат, Сибирский химический комбинат, птицефабрики, свинокомплекс, и.т.д (Рихванов и др., 2006)

На территории данного региона эколого-геохимическими исследованиями и геоэкологическим мониторингом разнообразных компонентов окружающей среды занимались многие исследователи (Монголина и др., 2011; Юсупов, 2016; Барановская и др., 2011; Колубаева, 2013). При этом работы по изучению индикаторных свойств элементного состава высшей водной растительности немногочисленны.

По результатам выполненного ИНАА определено валовое содержание 28 химических элементов в рясковых, произраставших на территории 15ти административных районов Томской области (Александровский, Асиновский, Бакчарский, Верхнекетский, Зырянский, Каргасокский,

Кожевниковский, Колпашевский, Кривошеинский, Молчановский, Парабельский, Первомайский, Томский, Чаинский, Шегарский).

Для рясковых на территории Томской области определены среднее геометрическое, максимальное и минимальное значения исследуемых элементов (Таблица 4.3, Рисунок 4.9)

Таблица 4.3 - Средние содержания химических элементов (мг/кг) в растениях семейства рясковые на территории Томского региона (по результатам ИНАА)

Элемент	$\frac{x \pm \sigma}{\min \dots \max}$, мг/кг	V, %	Элемент	$\frac{x \pm \sigma}{\min \dots \max}$, мг/кг	V, %
Натрий (Na)	$\frac{3521 \pm 243}{637 \dots 13618}$	67	Барий (Ba)	$\frac{119,4 \pm 15,2}{0,5 \dots 1599}$	99
Кальций (Ca)	$\frac{14573 \pm 1339}{4511 \dots 75577}$	72	Лантан (La)	$\frac{1,1 \pm 0,2}{0,03 \dots 18,6}$	113
Скайндий (Sc)	$\frac{0,3 \pm 0,1}{0,004 \dots 9,5}$	144	Церий (Ce)	$\frac{2,7 \pm 0,9}{0,01 \dots 105}$	147
Хром (Cr)	$\frac{1,7 \pm 0,7}{0,1 \dots 57,8}$	145	Неодим (Nd)	$\frac{1 \pm 0,2}{0,001 \dots 12,9}$	106
Железо (Fe)	$\frac{5097 \pm 71}{150 \dots 56708}$	88	Самарий (Sm)	$\frac{0,3 \pm 0,1}{0,01 \dots 6,2}$	114
Кобальт (Co)	$\frac{7,2 \pm 1,7}{0,8 \dots 96,5}$	128	Европий (Eu)	$\frac{0,04 \pm 0,01}{0,0003 \dots 0,8}$	192
Цинк (Zn)	$\frac{28,1 \pm 4,1}{1,1 \dots 341,8}$	109	Тербий (Tb)	$\frac{0,03 \pm 0,01}{0,0002 \dots 0,7}$	134
Мышьяк (As)	$\frac{3,3 \pm 0,9}{0,3 \dots 62,4}$	127	Итербий (Yb)	$\frac{0,08 \pm 0,02}{0,001 \dots 1,6}$	127
Бром (Br)	$\frac{15 \pm 3,1}{0,003 \dots 179,1}$	100	Лютеций (Lu)	$\frac{0,01 \pm 0,003}{0,0004 \dots 0,2}$	125
Рубидий (Rb)	$\frac{19,2 \pm 0,9}{4,8 \dots 54,7}$	52	Гафний (Hf)	$\frac{0,12 \pm 0,04}{0,001 \dots 2,8}$	147
Стронций (Sr)	$\frac{95,6 \pm 6,2}{10 \dots 466,8}$	73	Тантал (Ta)	$\frac{0,02 \pm 0,007}{0,001 \dots 0,5}$	153
Серебро (Ag)	$\frac{0,2 \pm 0,8}{0,004 \dots 70,9}$	629	Золото (Au)	$\frac{0,002 \pm 0,0004}{0,0002 \dots 0,03}$	125
Сурьма (Sb)	$\frac{0,1 \pm 0,01}{0,02 \dots 0,8}$	106	Торий (Th)	$\frac{0,2 \pm 0,08}{0,0001 \dots 7,4}$	144
Цезий (Cs)	$\frac{0,1 \pm 0,04}{0,002 \dots 3,6}$	145	Уран (U)	$\frac{0,09 \pm 0,04}{0,003 \dots 5,1}$	162

Примечание: числитель – среднее значение $\pm$ стандартная ошибка; знаменатель – минимальное и максимальное значения; аномальные значения элементов при расчете средних значений не учитывались.

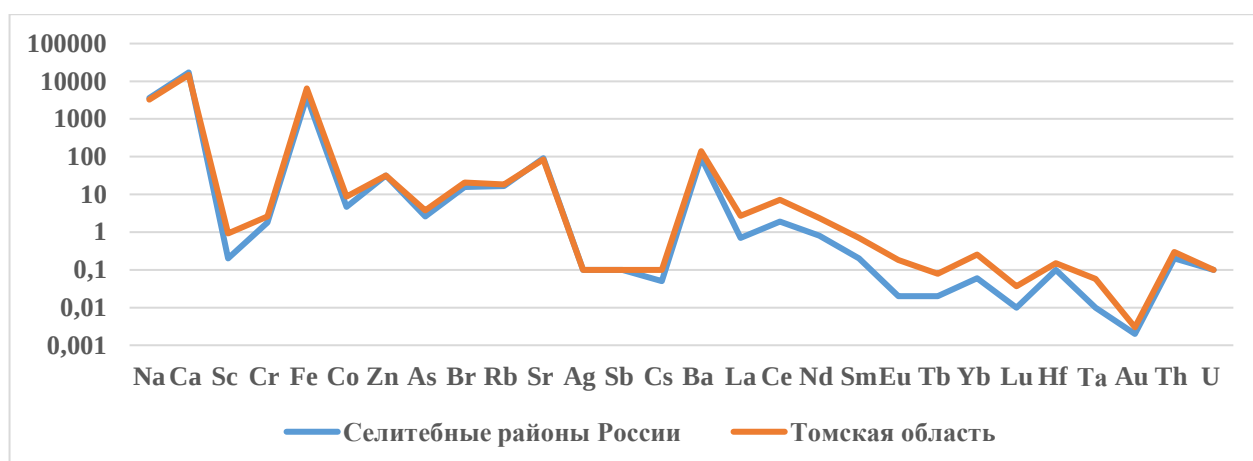


Рисунок 4.9 - Среднее (геометрическое) содержание химических элементов в сухом веществе растений семейства рясковые на территории Томской области (мг/кг).

Все коэффициенты вариации, согласно принятым нормативным данным, значительно отклонены от нормального распределения. Относительно полученных значений коэффициентов вариации все исследуемые элементы в рясковых на территории Томского региона могут быть разделены на 3 группы:

- 1) Группа элементов с коэффициентом вариации меньше 80% (Na, Ca, Rb, Sr);
- 2) Такие элементы как Fe, Br и Ba характеризуются коэффициентом вариации в пределах 80–100%;
- 3) Остальная многочисленная группа, к которой относятся Sc, Cr, Co, Zn, As, Ag, Sb, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Au, Th, U, с коэффициентом вариации больше 100% имеет крайне неравномерное распределение. Особенно это характерно для As имеющего коэффициент вариации более 200%.

Мы считаем, что такая высокая вариативность связана с двойным характером концентрирования элементов рясковыми: поступление элементов из воды и пылевой привнос.

Первый путь поступления элементов в макрофит, водная среда, должен предполагать проявление однородного распределения элементов в растениях. В то время как пылевой, атмосферный, характеризуется преимущественно неоднородным поступлением элементов в рясковые, и, по нашему мнению, является более выраженным, в следствие специфики строения листеца растения.

Нами проведено районирование территории Томской области по содержанию химических элементов в рясковых изученных водоемов. Полученная информация по распределению элементов в рясковых на территории исследованного региона приведена на рисунках 4.10-4.15.

Ниже представлены данные по распространению некоторых элементов в рясковых на территории Томской области, сгруппированных согласно геохимической квалификации Гольдшмита.

Халькофильные элементы

Полученным результаты распределения в рясковых мышьяка и сурьмы представлены на рисунке 4.10.

Наблюдается максимальные концентрации данных элементов в Колпашевском и Кежемском районах.

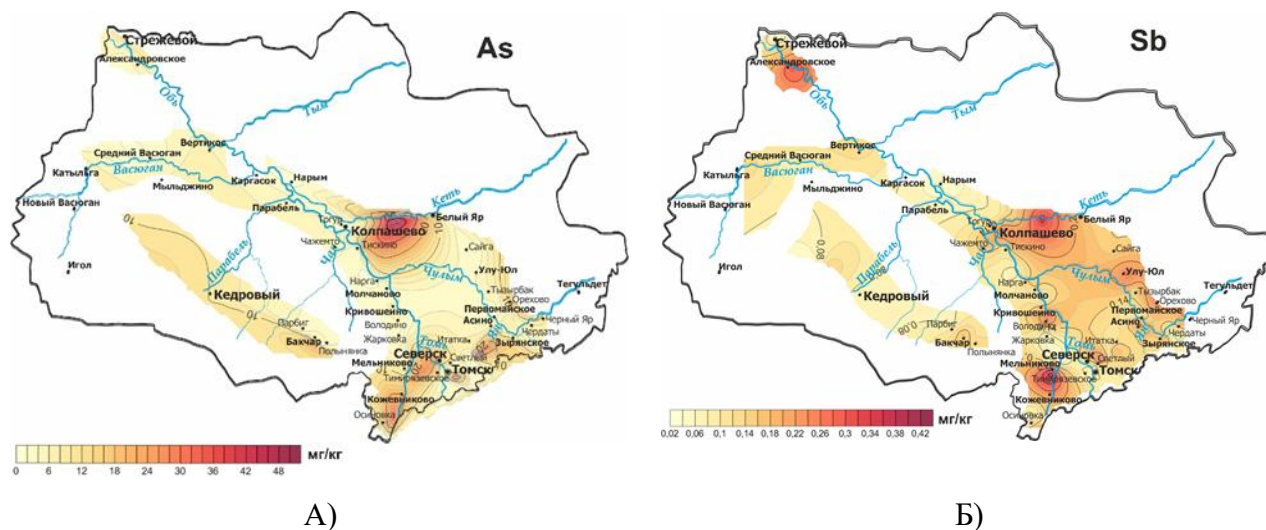


Рисунок 4.10 - Схематическая карта распределения концентраций мышьяка (А) и сурьмы (Б) в рясковых на территории Томской области

Литофильные элементы

В отношении полученных данных по концентрированию натрия и кальция, являющихся основными компонентами катионного состава поверхностных вод и эссенциальными макроэлементами для рясковых, выявлено уменьшение содержания Na в макрофите с севера на юг (Рисунок 4.11 (Б)) и Ca с юга на север (Рисунок 4.11 (А)), что коррелирует в первую очередь с гидро-геохимическими особенностями исследуемой территории.

На сегодня гидрогеохимическая зональность Томской области детально изучена (Шварцев и др., 1978, 1998; Лепокурова и Иванова, 2011). Выявлено уменьшение минерализации и смены катионного состава с натрия на кальций с севера на юг в водоносных отложениях региона верхне-мелового возраста, что детально продемонстрировано в работах Н.А. Ермашевой (1979, 2003).

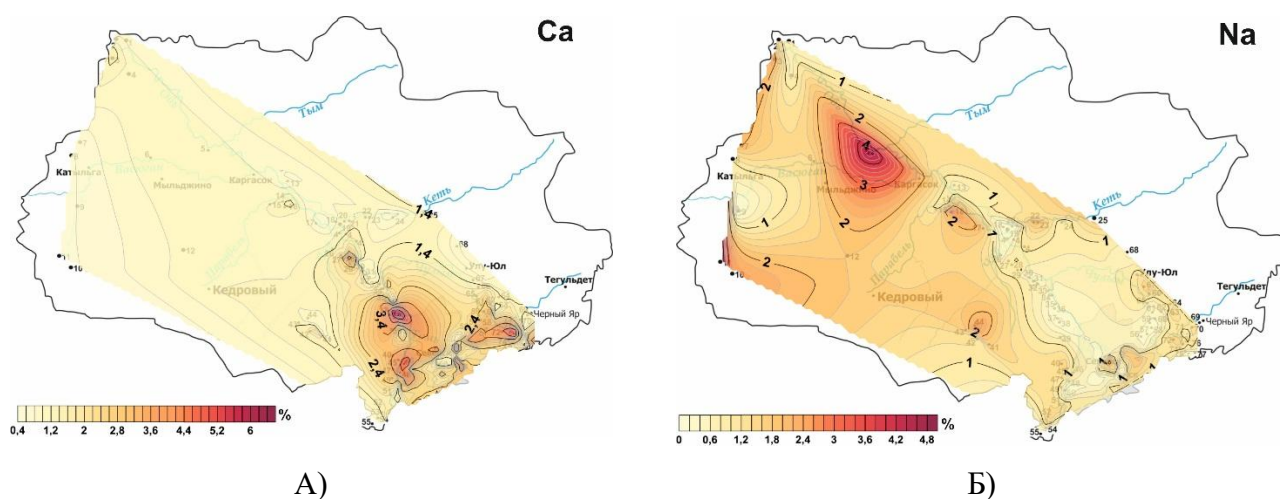


Рисунок 4.11 - Схематическая карта распределения натрия (А) и кальция (Б) в растениях семейства рясковые (сухое вещество) на территории Томской области

На территории Томского региона рубидий характеризуется наибольшим концентрированием в рясковых районах развития нефтегазодобывающего комплекса (НГДК). При средних значениях данного элемента в рясковых на территории региона 12,9 мг/кг, на территории Каргасокского района рубидий в сухом веществе рясковых достигает 72 мг/кг (Средний Васюган). На территории данного района среднее значение Rb в макрофите составляет 44 мг/кг. Также значения превышающие среднее в 2 раза обнаружены в рясковых на территории Томского района (Самусь, Чернильщиково) и Колпашевского (Белояровка, Боровое озеро) (рисунок 4.12).

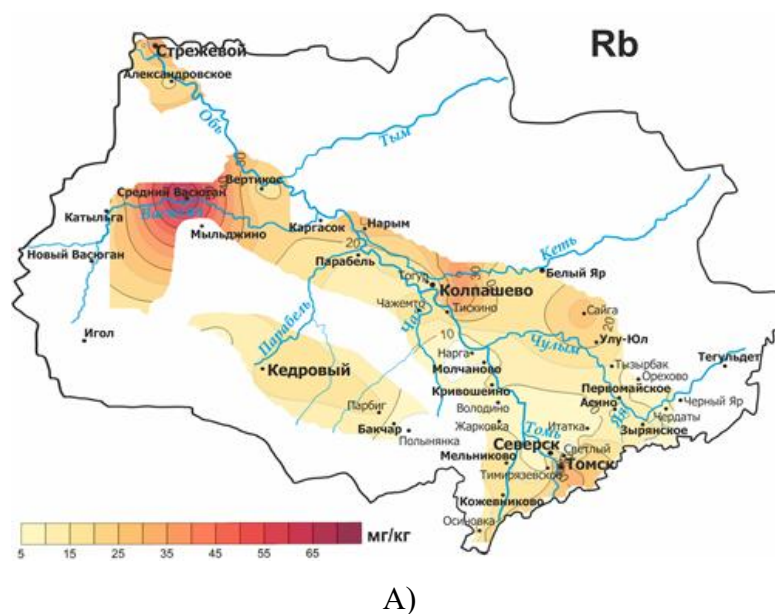


Рисунок 4.12 - Схематическая карта распределения концентраций рубидия в рясковых на территории Томской области

Характер концентрирования ванадия рясковыми может являться следствием сформированной эколого-геохимической обстановки в результате активного развития НГДК. При среднем содержании V 3,4 мг/кг в рясковых на территории Томской области, в Каргасокском районе оно достигает 10 мг/кг, на территории Лугинецкого нефтяного месторождения, Парабельского района – 13 мг/кг. Стоит отметить, что максимальное значение данного элемента обнаружено в том числе в рясковых водоема в окрестностях села Парбиг (17 мг/кг) Бакчарского района (Рисунок 4.13 (А)).

Максимальные значения брома обнаружены для рясковых Колпашевского района (Белояровка – 155 мг/кг; Боровое озеро – 188 мг/кг; Озерное – 86 мг/кг), Первомайского района (Новомаринка – 92 мг/кг; Орехово – 77 мг/кг); Шегарский (Жарковка – 247 мг/кг; Каргада – 102 мг/кг) и на территории Томского района, где содержание брома в рясковых д.Чернильщикуво (Томский район) достигала 117 мг/кг, а в Самусь – 80 мг/кг. В то время как среднее значения брома для Томской области в рясковых составляет 26 мг/кг (Рисунок 4.13 (Б)).

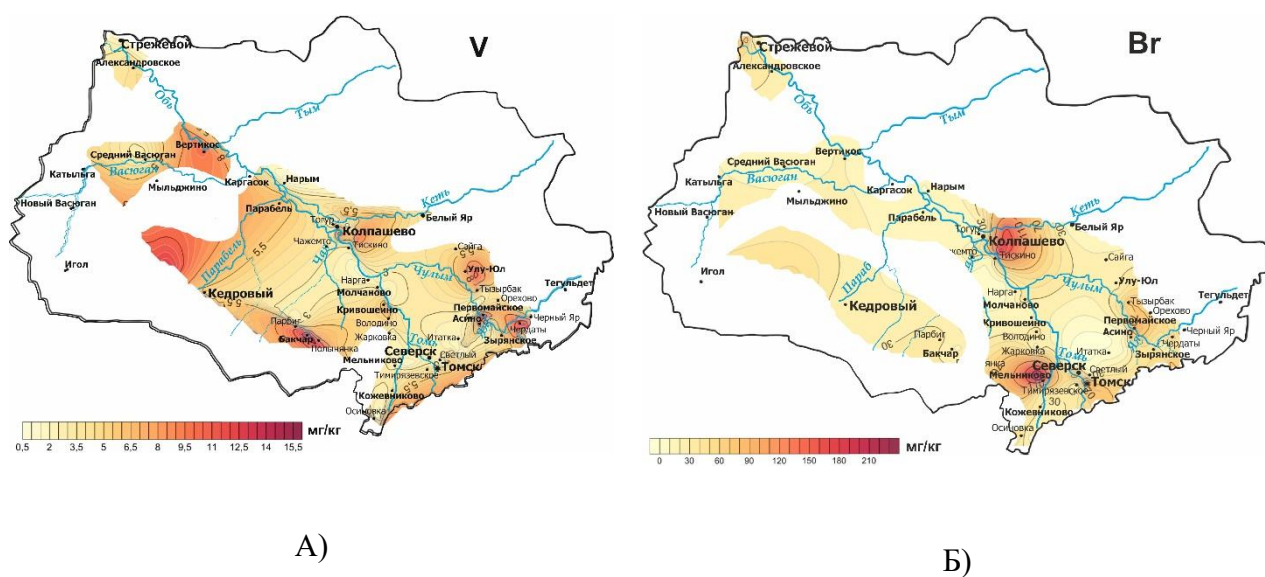


Рисунок 4.13 - Схематическая карта распределения концентраций ванадия (А) и бром (Б) в рясковых на территории Томской области

Распределение некоторых радиоактивных и редкоземельных элементов в рясковых на территории Томской области

По нашим данным высокие концентрации легких лантаноидов в рясковых наблюдаются на территории Бакчарского района (La до 18,6 мг/кг; Се до 105 мг/кг), также в рясковых Кожевниковского (La до 13,7 мг/кг; Се до 29,6 мг/кг) и Томского районов (La до 8,2 мг/кг; Се до 19,6 мг/кг) (Рисунок 4.14).

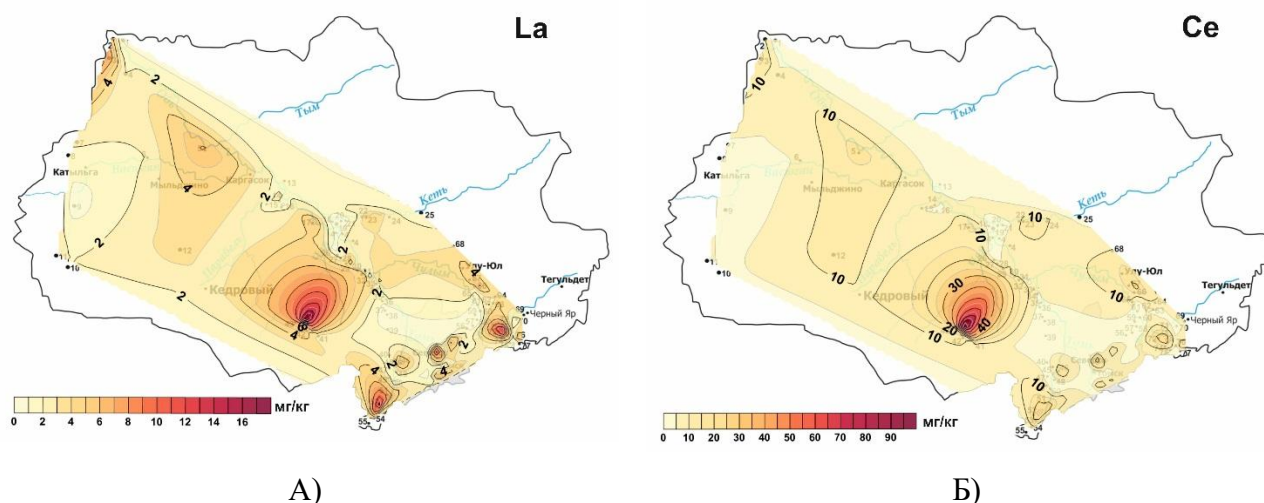


Рисунок 4.14 - Схематическая карта распределения лантана (А) и церия (Б) в растениях семейства рясковые (сухое вещество) на территории Томской области

Концентрации тория в рясковых на территории Томской области варьирует от 0,01 до 0,8 мг/кг. Наблюдаются концентрации данного элемента выше среднего в рясковых Каргасокского, Парабельского и Первомайского районов (Рисунок 4.15 (А)).

Концентрации урана в рясковых на территории Томской области варьирует от 0,01 до 0,9 мг/кг. Наблюдаются концентрации данного элемента выше среднего в рясковых Колпашевского, Молчановского и Кожевниковского районов (Рисунок 4.15 (Б)).

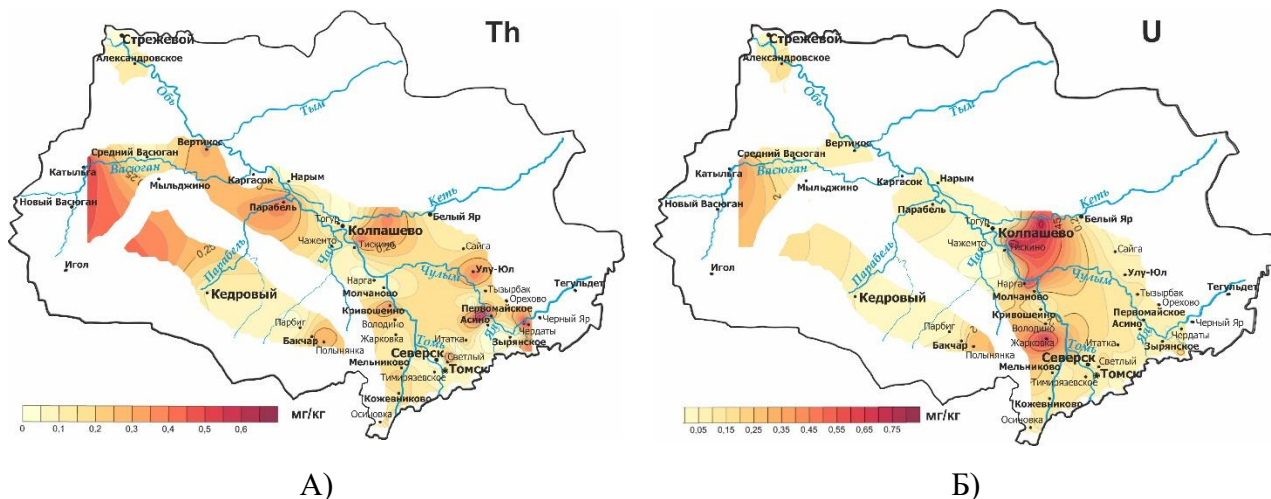


Рисунок 4.15 - Схематическая карта распределения концентраций тория (А) и урана (Б) в рясковых на территории Томской области

Детальный анализ пространственного распределения урана в донных осадках малых водоемов юга Томской области, выполненный сотрудниками ТПУ (Иванов и Арбузов, 2019) позволил оконтурить две зоны с повышенными уровнями его накопления (Рисунок 4.16). Первая

зона представлена ореолом высоких содержаний урана в южном блоке Кузнецкого Алатау в обрамлении Западно-Сибирской плиты (Зырянский район). Вторая зона повышенных концентраций урана откартирована в пределах двух районов Томской области (Кожевниковский и Шегарский) и представляет собой ореолы субмеридионального простирания. В пределах этих районов на фоне достаточно однородного распределения урана в донных отложениях, авторы отчетливо выделили Осиновско-Бабарыкинскую радиогеохимическую аномальную зону, которая характеризуется повышенными концентрациями урана и пониженным Th/U отношением.

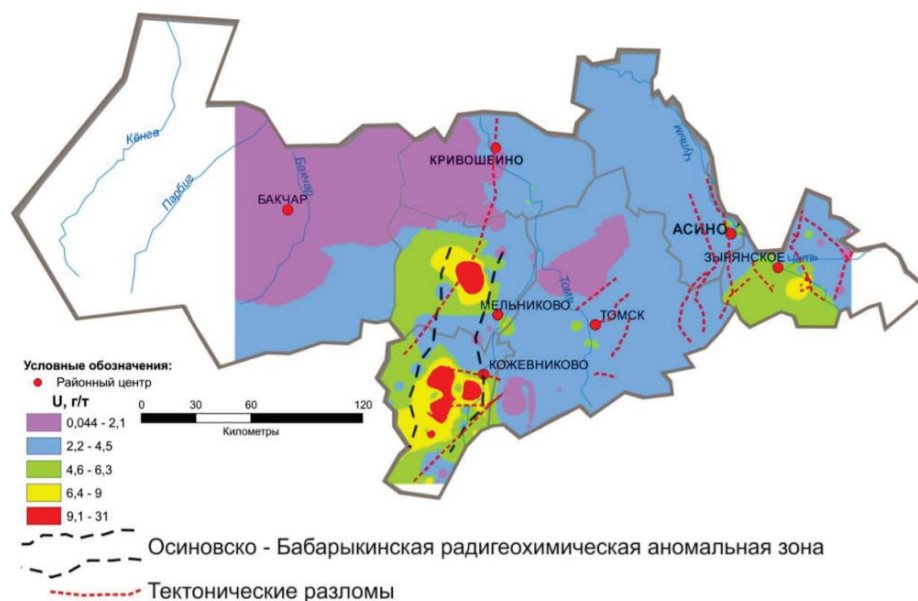


Рисунок 4.16 - Схематическое распределение урана (г/т) в донных осадках малых водоемов юга Томской области (Иванов и Арбузов, 2019)

Обнаружение высоких концентраций редкоземельных и радиоактивных элементов в рясковых в южных районах региона могут быть в первую очередь аргументированы геологической спецификой территории, при этом не исключается воздействие техногенного фактора, который особенно ярко проявляется при более детальном исследовании Томского района в части пространственного распределения данных элементов в макрофите, а также в отношении других природных объектов, детально изученных рядом авторов (Рихванов и др., 2006; Иванов, 2016; Наркович и др. 2016; Беляновская и др. 2019).

Техногенез территории ярко проявляется в концентрировании лютеция и урана в районе воздействия СПУ, а конкретно на территории расположения предприятий ядерного-топливного цикла (ЯТЦ).

Полученные результаты исследований по определению характера концентрирования элементов в рясковых позволяют выделить геохимическую специализацию каждого исследуемого района Томской области. В таблице 4.4 представлены геохимические ряды для

рясковых каждого исследуемого района, рассчитанные относительно средних значений для рясковых селитебных районов России, детально представленные в Главе 3.

Таблица 4.4 - Градация элементов по коэффициентам концентраций в рясковых на территории административных районов Томской области относительно средних геометрических значений для рясковых селитебных районов России

Район	Кол-во проб	>5	2-5	1-2	<1
Александровский	11		Eu, Co	Fe, Ba, Zn, Br, Au, Rb, Cs, La, Ce, Na, Tb, As, U, Ta, Nd, Sm, Cr, Sr	Ag, Sb, Lu, Sc, Yb, Hf, Ca
Каргасокский	10	Eu	Au, Co, Fe, Lu, Hf, Cs	Yb, Ta, La, Ba, Sm, As, Nd, Rb, U, Ce, Sc, Na, Br, Tb, Zn	Ag, Th, Sr, Ca, Cr, Sb
Парабельский	12	Eu	Cs, Ce, Co, Tb, La, Fe, Yb, Sm, Au, Nd, Lu, Ba, Sc	As, Th, Cr, Br, Na, Hf, Ta, Zn, Rb	Sb, Sr, Ag, Ca, U
Колпашевский	17		Tb, Eu, Co	Ce, La, Cs, Lu, Fe, Th, Sb, Sm, As, Yb, Cr, Sc, Ta, Rb, Ag, Br, Zn, Hf, Nd, Ba, Au	Na, Sr, Ca, U
Верхнекетский	4		Tb, Cs, Sm, Ta, Nd, Sc	Yb, Ce, Th, Eu, La, Ag, Cr, Lu, Zn, Ba, Sb	Au, Rb, Co, As, Br, Ca, Fe, Sr, Hf, Na, U
Чаинский	4	Tb, Cs	Ta, Yb, Nd, Sm, U, Ba, Hf, Co, Sc, Cr, Th, Eu, La, Zn, Ce	Fe, Ag, Na, As, Lu, Rb	Au, Sb, Sr, Ca, Br
Молчановский		Eu, Ta	Hf, Ce, Tb, Lu, La, Cs, Sc, Nd, Th, Yb, Sm, U	Co, Cr, Zn, Ag, Na, Br, Fe	Au, As, Rb, Ba, Sr, Sb, Ca
Первомайский		Cs, Eu	Ta, Th, Cr, Ce, La, Tb, Sc, Sm, Yb, Co, Hf, Nd	Lu, As, Fe, Ba, Br, Au, Sb, Ag, U, Rb, Ca, Zn	Sr, Na
Кривошеинский			Eu, Th, La, Sc, Sm, Yb, Ce, Hf, Lu	Ba, Co, Ta, As, Fe, Sr, Tb, Ag, Nd, Cr, Ca, Au, Sb	U, Na, Br, Rb, Zn
Бакчарский		Eu	Cs, Hf, La, Cr, Nd	Yb, Sc, Co, Br, Ce, Th, Sm, Fe, Ba, Ta, Zn, Sb, Lu	Tb, Au, Ca, U, Rb, As, Na, Sr, Ag
Асиновский		Eu		Br, Au, Ba, Fe, Nd, Sr, Sm, Ca	Ta, Co, Zn, As, U, Yb, Cr, Sb, Ce, Rb, Sc, Ag, Na, La, Th, Hf, Cs, Lu, Tb

Продолжение таблицы на стр.98

Район	Кол-во проб	>5	2-5	1-2	<1
Зырянский		Cs	Cr, Eu, Ta, Sm, Yb, La, Sc, Ce, Tb, Lu, As, Sb, Fe, Th, Nd	Co, Ba, Br, Zn, Hf, Ca, Sr, U, Rb	Au, Ag, Na
Томский		Eu	Cs, La, Th, Sc, Yb, Nd, Sm, Ce, Lu	Cr, Hf, Ta, Tb, As, Fe, Ba, Sb, Au, Br, Co, Ca, Rb, U, Zn	Sr, Ag, Na
Шегарский				Co, Ag, Ta, Yb, Ca, Na, Zn, Sm, La, Sb, Au, Fe, Sc, Sr, As, Ba, Ce, Rb, Th, Eu, Nd	Lu, Hf, Cs, Tb, Cr, Br, U
Кожевниковский		Eu	Cs, Th, Ta, Sc, U, La, Ce, Br	Tb, Yb, Hf, Au, Sm, Lu, Co, As, Nd, Sr, Ba, Fe, Rb, Ag, Ca	Cr, Na, Sb, Zn

Согласно полученным данным в таблице 4.4, относительно реперных значений для рясковых Томской области характерно концентрирование Sc, Ta и PЗЭ.

Каждый район имеет свое геохимическое лицо, выраженное в преобладании тех или иных концентраций элементов в сухом веществе рясковых.

4.2. Элементный состав рясковых как индикатор природно-техногенных обстановок Томской области

Наибольшим спектром исследуемых элементов, превышающее средние показатели, характеризуются рясковые Бакcharского, Томского и Шегарского районов, в то время как наименьший спектр обнаружен для макрофитов Александровского, Кривошеинского и Асиновского районов. Что может быть в первую очередь объяснено с точки зрения фактора воздействия на сформированную эколого-геохимическую ситуацию районов. Ранее нами установлено, что широким спектром элементов, концентрации которых выше среднего в рясковых, характеризуются населенные пункты, отличающиеся высокой степенью урбанизации и техногенным прессингом, в то время как природная геохимическая специализация территории отражается в рясковых повышенными содержаниями акцессорных элементов.

В районах с высоким развитием НГДК, к которым можно отнести Александровский, Каргасокский и Парабельский районы, по результатам элементного состава рясковых можно выделить схожую эколого-геохимическую ситуацию.

При оценке данных элементного состава рясковых нефтегазоносных территорий методом факторного анализа (Рисунок 4.17) стоит обратить внимание на следующие выявленные ассоциации:

- группа редкоземельных и радиоактивных элементов совместно с хромом и сурьмой;
- ассоциация стронций, бром, цинк;

- ассоциация мышьяк и золото.

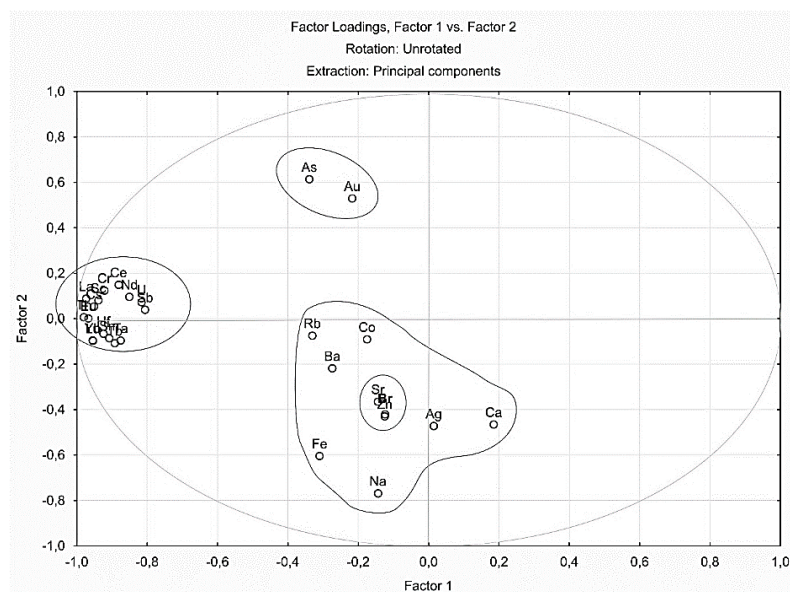


Рисунок 4.17 - Диаграмма факторного анализа элементного состава рясковых на территории районов НГДК

Установленные ассоциации, включающие такие элементы как Cr, Sb, Br, As, Ta и U являются специфичными в районах размещения месторождений нефти, где осуществляется деятельность по их добыче и переработке

Так, по данным Р.П. Готтих и др., нефти всех нефтегазоносных провинций обогащены по отношению к кларку для верхней континентальной коры As, Sb, Au, Cr и другими элементами характерными для фумарольных газов вулканов (Готтих и др., 2012). Известно, что Sb, наряду с Br, является индикаторным элементом нефтедобывающего комплекса (Языков, 2006; Барановская, 2011).

Кроме того, некоторыми авторами указывается, что Rb, Ba и Br также являются индикаторными элементами для районов нефтедобывающего комплекса по данным исследования пылеаэрозолей и верховых торфов (Межибор, Большунова, 2014), Zn, As – по результатам изучения талой воды снега (Большунова, 2013), Cr, Zn – по материалам оценки элементного состава сфагновых мхов и лишайников (Межибор, Большунова, 2014).

Интересным является факт концентрирования и выделения в отдельную ассоциацию вместе с хромом и сурьмой группы РЗЭ. Ранее, некоторыми авторами указывалось, что присутствие этой группы на территории расположения активно нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отрасли в большей степени связано с техногенной составляющей, в частности с применением катализаторов (Шахова и др., 2018, Боев и др., 2019).

Вопрос о присутствии РЗЭ в природных средах нефтедобывающих территорий и их индикаторной роли остается дискуссионным (Готтих и др., 2012, Барановская и др., 2020).

Наши данные показывают, что на территориях НГДК в элементном составе рясковых имеет место уменьшение суммы редкоземельных элементов до 11 по сравнению с 19 для территорий южных районов региона (Кожевниковский и Томский) и 20 – для территорий расположения железорудного бассейна (Колпашевский и Бакчарский районы). Для Колывань-Томской складчатой зоны (КТСЗ) высокие содержания РЗЭ в различных природных компонентах вследствие геологической специфики отмечают разные исследователи (Удодов и др., 1971; Колубаева, 2015; Лапин и Оленченко, 2018).

Различие элементного состава рясковых относительно эко-геохимической обстановки района прослеживается не только в поведении редкоземельных элементов, что ярко отражается в изменении корреляционных отношений между элементами.

В целом для Томской области характерно тесная корреляционная связь между всеми исследуемыми РЗЭ, которая также коррелирует с содержанием Sb, Sc, Cr, Cs, Ta, Hf и радиоактивных элементов (Рисунок 4.18).

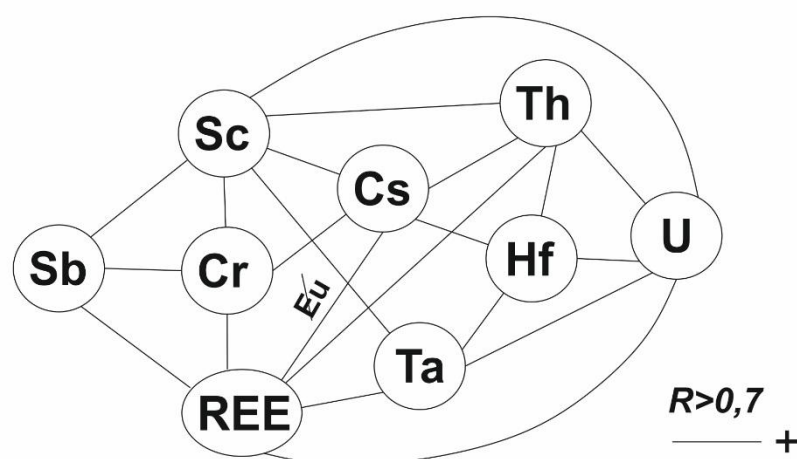


Рисунок 4.18 - Граф-ассоциации химических элементов в рясковых на территории Томской области по результатам ранговой корреляции Спирмена-R

При этом для районов НГДК и железорудных месторождений региона поведение элементов значительно меняется и соотносится с эко-геохимической обстановкой района.

Так для территории НГДК (Александровский, Каргасокский, Парабельские районы) характеризуется устойчивая связь Br с Sr, Ta, Eu. В то время как для территории, где расположен Бакчарский железорудный бассейн (Бакчарский, Колпашевский районы), рясковые характеризуются наличием корреляционной связи между Fe и Ba, Rb и REE (Рисунок 4.19).

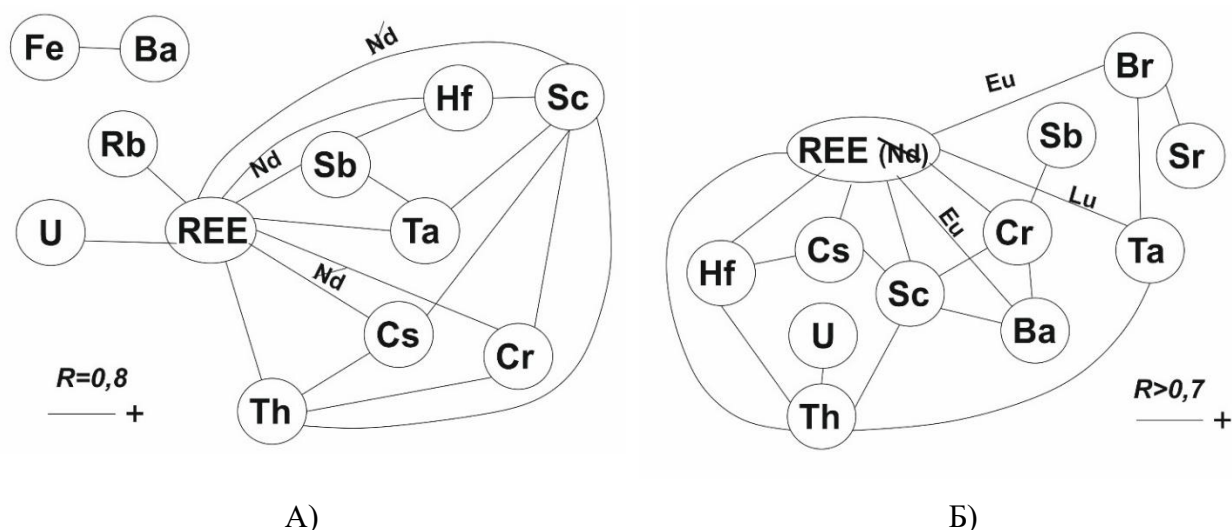


Рисунок 4.19 - Граф-ассоциации химических элементов в рясовых на территории Томской области по результатам ранговой корреляции Спирмена-R на территории действия НГДК (А) и Бакчарского железорудного бассейна (Б)

Результаты корреляционного анализа еще раз подтверждают влияние на формирование элементного состава растений семейства рясовые эко-геохимических обстановок.

Южные районы (Кожевниковский и Томский) характеризуются высокими содержаниями РЗЭ в различных природных компонентах в следствие геологической специфики территории, представленной наличием Колывань-Томской складчатой зоны (КТСЗ) (Удодов и др., 1971; Колубаева, 2015; Лапин, Оленченко, 2018).

Учитывая высокую вариативность в концентрировании радиоактивных и редкоземельных элементов рясовыми на территории Томской области, а также принимая во внимание высокую разносторонность отраслевого развития региона, наличия на нефтеперерабатывающих заводов, предприятий атомной промышленности и высокоразвитой горнодобывающей отрасли. Целесообразно проанализировать индикаторные соотношения элементов в рясовых на исследуемой территории.

При рассмотрении индикаторных отношений некоторых элементов (Br/U и Th/U) зона СХК четко проявляется в более низких значениях Th/U и Br/U, что говорит о ураной природе данной территории (Рисунок 4.20).

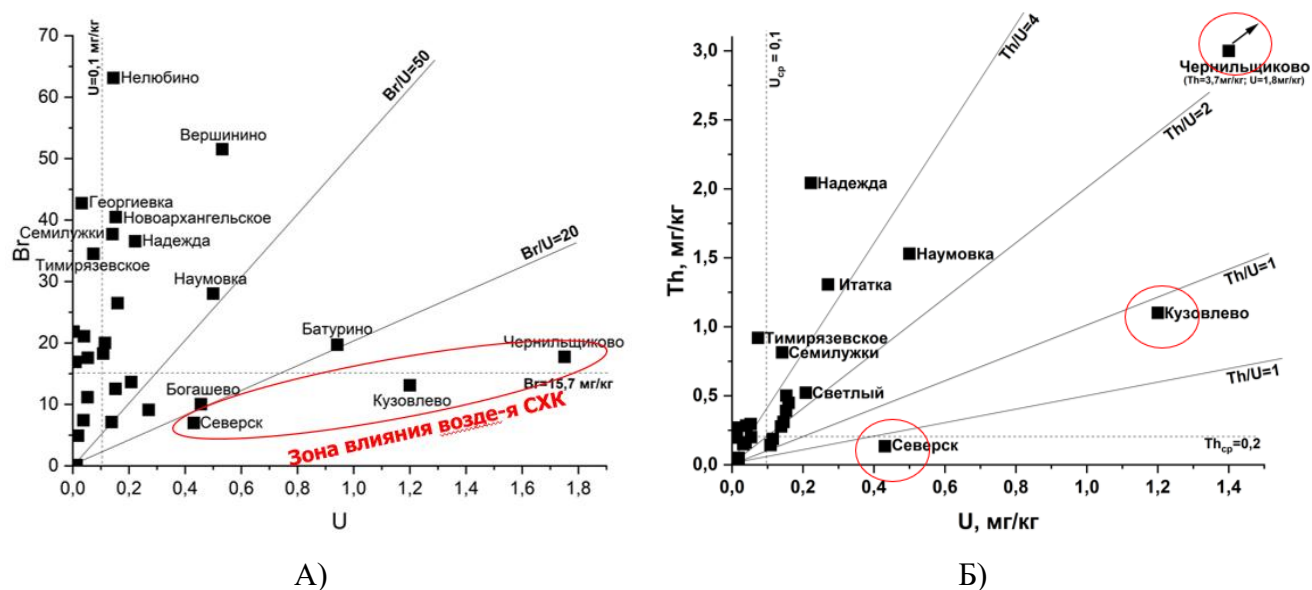


Рисунок 4.20 - Br/U (А) и Th/U (Б) в растениях семейства рясковые (сухое вещество) Томской области

Так для рясковых находящихся в населенных пунктах в зоне воздействия СПУ (Северск, Кузовлево, Чернильщикуво) характерно Br/U менее 10, в то время как для всей выборки по Томской области характерно Br/U более 20. Это же группа населенных пунктов характеризуется Th/U менее 2, что характерно именно для территорий с высоким техногенным прессингом.

La/Ce в рясковых Томской области варьирует в узких пределах от 0,2 до 0,6, среднее значение составляет 0,4. Для рясковых характерно большее концентрирование Ce относительно La. Это закономерность сохраняется для большинства исследуемых водоемов.

Весьма интересна выявленная ситуация в соотношении La и Ce в рясковых, произрастающих на территории Лугинецкого нефтяного месторождения, где содержание церия существенно больше лантана в исследуемых растениях.

В целом, согласно полученным данным ряда авторов (Маслов и др. 2007; Шатров и Войцеховский, 2013), относительно Ce/La может выступать индикатором зон повышенной проницаемости для восходящих флюидных потоков, которые фиксируют временные интервалы изменения кинематики разломов фундамента (фазы сжатия–растяжения).

Что касается радиоактивных элементов то, наиболее высокие концентрации Th и U обнаружены для рясковых, произраставших на территории Бакчарского (Th =7,4 мг/кг, U =1,1 мг/кг) и Кожевниковского (Th =4,1 мг/кг, U =5,1 мг/кг) районов.

Th/U в рясковых, с концентрацией данных элементов больше средних по региону, на территории Томской области можно разделить на 3 характерные группы:

1. Th/U больше 3: характерно для рясковых произраставших на территории большинства населенных пунктов Парабельского, Колпашевского, Первомайского и Томского районов;

2. Th/U от 1 до 3: характерно для рясковых произрастающих на территории Бакcharского, Каргасокского районов и некоторых населенных пунктов Томского района.
3. Th/U меньше 1: характерно для рясковых произрастающих на территории Александровского, Молчановского, Асиновского и Кожевниковского районов.

На рисунке 4.21 представлены результаты районирования территории Томской области по значениям Th/U(A) и La/Ce (Б) в рясковых.

Согласно рисунка 4.21 значения Th/U весьма вариативно на исследуемой территории. Наименьшие значения характерны для северной и центральной части региона, в то время как рясковые юго-восточной части области характеризуются наибольшими его значениями.

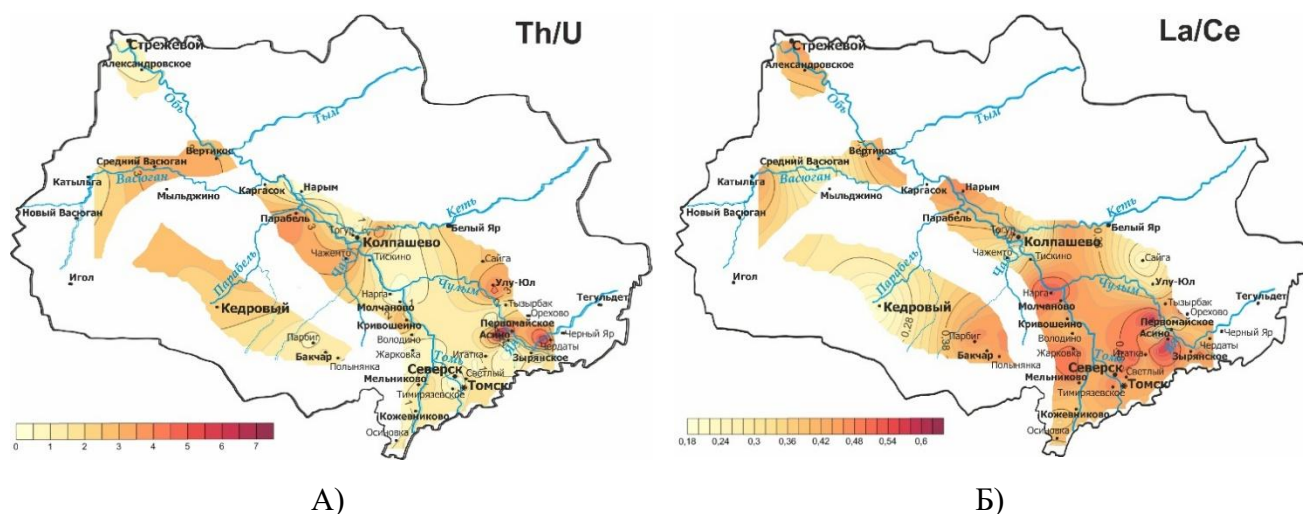


Рисунок 4.21 - Распределение значений Th/U(A) и La/Ce (Б) в рясковых на территории Томской области

U/Bг позволяет выделить следующую специфику элементного состава рясковых на территории Томской области (Рисунок 4.22). Отобранные пробы макрофитов на территории Молчановского района характеризуются ростом концентраций данных элементов с юга на север. В то время как территорию Томского района можно выделить 2 характерные группы:

- с преимущественным концентрированием брома относительно урана в зоне воздействия СПУ (Кузовлево, Надежда, Малая Михайловка, Богашево, Наумовка);
- с преимущественным концентрированием урана относительно брома (Семилужки, Тимирязевское, Новоархангельское, Нелюбино, Самусь, Чернильщиково).

Кожевниковский район представлен преимущественно рясковыми с содержанием Bг и U превышающие среднее в несколько раз.

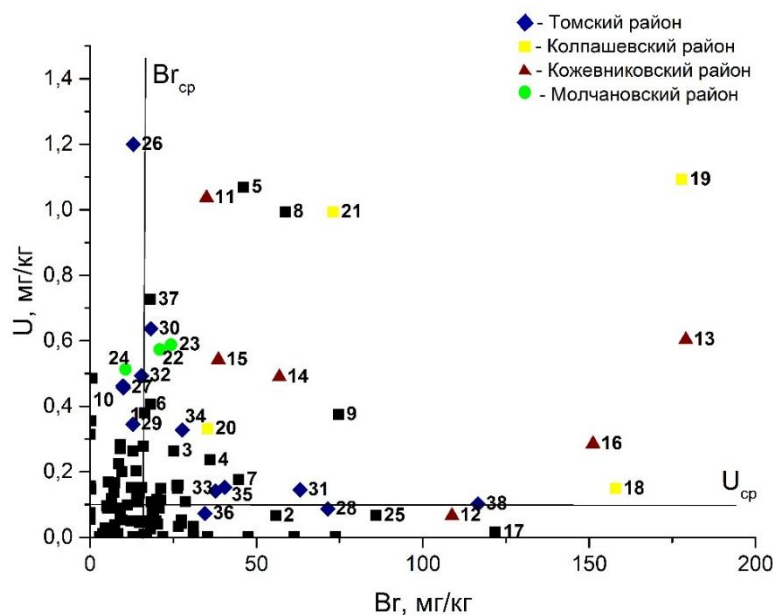


Рисунок 4.22 - Соотношение U/Br в растениях семейства ясковые (сухое вещество) на территории Томской области

1 – Стрежевой, 2,3 Соснино, 4 – Асино, 5 – Высокий Яр, 6 – Бакчар, 7 – Бакчар, 8 – Крапивинское м/р, 9 – Пионерный, 10 – Новый Васюган, 11,14 – Осиновка, 12 – Базой, 13 – Аркадьёво, 15 – Вороново, 16 – Киреевск, 17 – Старокороткино (завод пр. Ягодная), 18 – Белояровка, 19 – Боровое озеро, 20 – Тискино, 21 – Озерное, 22 - Молчаново, 23 – Сарафановка, 24 – Соколовка, 25 – Тазыrbак, 26 – Кузовлево, 27 – Богашево, 28 -Самусь, 29 – Наумовка, 30 – Надежда, 31 – Нелюбино, 32 – Малая Михайловка, 33 – Семилужки, 34 – Надежда, 35 – Новоархангельское, 36 – Тимирязевское (оз.Песчаное), 37 – Победа, 38 - Чернильщикovo

Информативным является изучение соотношений радиоактивных элементов и суммы РЗЭ. Нами была рассмотрена система «Th-U-РЗЭ» и РЗЭ по фракциям (легкие, твердые, средние) в ясковых на территории Томской области (Рисунок 4.23).

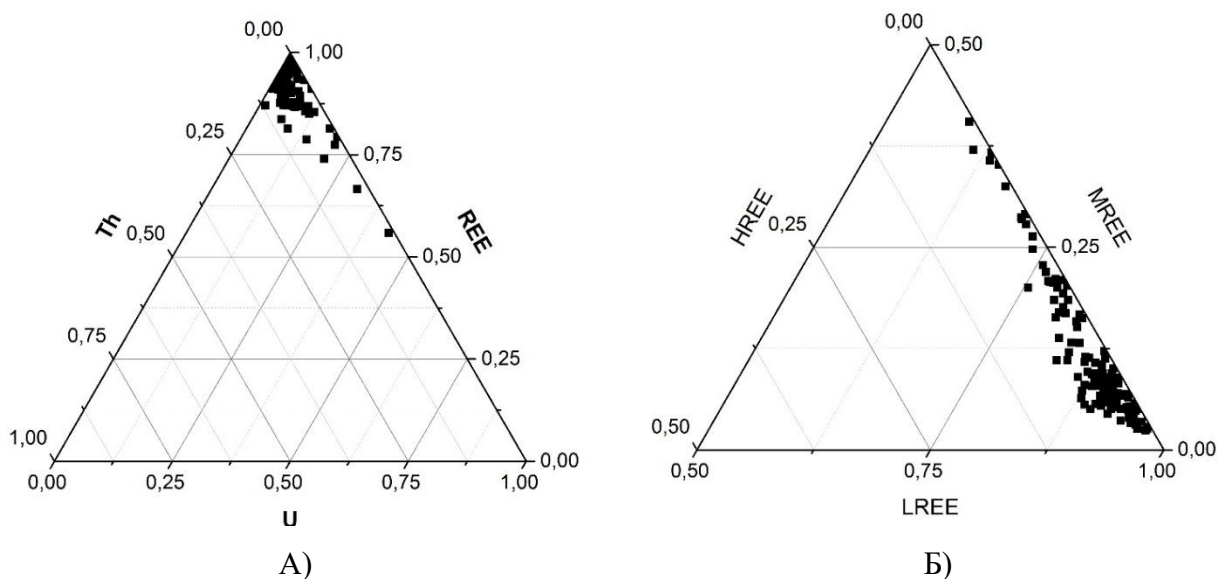


Рисунок 4.23 - (А) Тройная диаграмма соотношения содержаний Th, U и суммы РЗЭ в ясковых на территории Томской области, (Б) Тройная диаграмма соотношения содержаний легких (La, Ce, Nd) средних (Sm, Eu) и тяжелых (Yb, Lu) РЗЭ в ясковых на территории Томской области

В целом, рясковые Томской области характеризуются РЗЭ-специализацией, которая выражается в концентрировании преимущественно элементов легкой подгруппы. При этом в ряде проб рясковых Кожевниковского и Томского районов обнаружено повышенное содержание U, что может быть связано в первую очередь с многочисленными рудопоявлениями данного элемента в гранитах КТСЗ (Лапин и Оленченко, 2018; Злобина и др., 2019).

Таким образом, выявленная эко-геохимическая ситуация исследуемой территории по элементному составу рясковых связана с природно-техногенными факторами (Балыкин и др., 2013; Устинкина, 2015).

Обнаружение высоких концентраций редкоземельных и радиоактивных элементов в рясковых в южных районах региона могут быть в первую очередь аргументированы геологической спецификой территории, при этом не исключается воздействие техногенного факторного, который особенно ярко проявляется при более детальном исследовании Томского района в части пространственного распределения данных элементов в макрофите, а также детально изучен в отношении других природных объектов рядом авторов (Рихванов и др., 2006; Иванов, 2016; Наркович и др. 2016; Беляновская и др. 2019).

На рисунке 4.24 представлены концентрации U и Lu в рясковых на территории Томского района, аномальные содержания которых приходятся на северо-восточную часть района, примыкающую к г.Северск и расположенную по направлению преобладающей розы ветров.

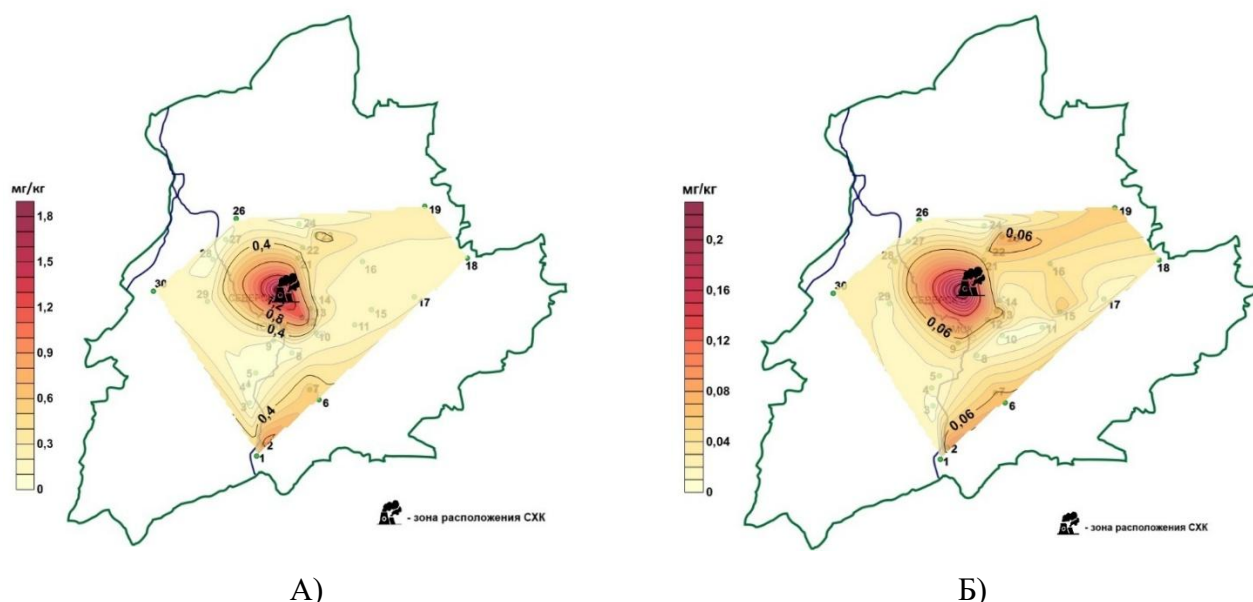


Рисунок 4.24 - Схематическая карта распределения урана (А) и лютеция (Б) в растениях семейства рясковые (сухое вещество) на территории Томского района

При средних геометрических значениях $U=1$ мг/кг и $Lu=2$ мг/кг для Томского района, на территории таких населенных пунктов как Наумовка ($U = 2,5$ мг/кг; $Lu = 4,8$ мг/кг), Надежда (U

= 3,9 мг/кг; Lu = 4,8 мг/кг), Кузовлево (U = 5,6 мг/кг; Lu = 6,1 мг/кг), Чернильщигово (U = 21,3 мг/кг; Lu = 4,8 мг/кг) содержание данных элементов в рясовых превышает средние в два и более раз.

Вышеобозначенные населенные пункты расположены непосредственно в зоне воздействия СПУ, и, по нашему мнению, испытывают на себе негативное воздействие от ветрового переноса веществ от зоны СПУ при преобладающем направлении ветров (северо-восточное).

При средних геометрических значениях U=1 мг/кг и Lu=2 мг/кг для Томского района, на территории таких населенных пунктов как Наумовка (U = 2,5 мг/кг; Lu = 4,8 мг/кг), Надежда (U = 3,9 мг/кг; Lu = 4,8 мг/кг), Кузовлево (U = 5,6 мг/кг; Lu = 6,1 мг/кг), Чернильщигово (U = 21,3 мг/кг; Lu = 4,8 мг/кг) содержание данных элементов в рясовых превышает средние в два и более раз.

Наблюдается рост концентраций данных элементов по мере приближения к техногенному источнику (Рисунок 4.25)



А)



Б)

Рисунок 4.25 - Валовое содержание урана (А) и лютеция (Б) в растениях семейства рясовые Томского района: 1 – Чернильщигово, 2- Наумовка, 3 – Надежда, 4 – Кузовлево, 5 – Семилужки, 6 – Итатка, 7 – Лоскутово, 8 - Моряковский затон, 9 – Тимирязевское, 10 – Новоархангельское, 11 – Нелюбино, 12 – Копылово, 13 – Тахтамышево, 14 – Губино, 15 - Вершинино

Учитывая, что рясковые предпочитают эвтрофные водоемы, частота обнаружений данных растений на территории селитебных зон весьма высокая. Особенно на территории развития агропромышленного комплекса Томской области.

Учитывая данный факт, целесообразно рассмотреть элементный состав рясковых как в зоне действия населенного пункта, так и вне.

По результатам выполненного кластерного анализа (Рисунок 4.26) выявлен ряд различных ассоциаций элементов в рясковых на территории Томской области. Все они могут быть аргументированы геохимическим поведением данных элементов и возможности их парагенезиса, за исключением одной нехарактерной с точки зрения геохимии ассоциация «К-Р». Мы предполагаем, что она в первую очередь может являться следствием высокоразвитого на территории агропромышленного комплекса (Молчановский, Кривошинский и Шегарский районы) Томской области.

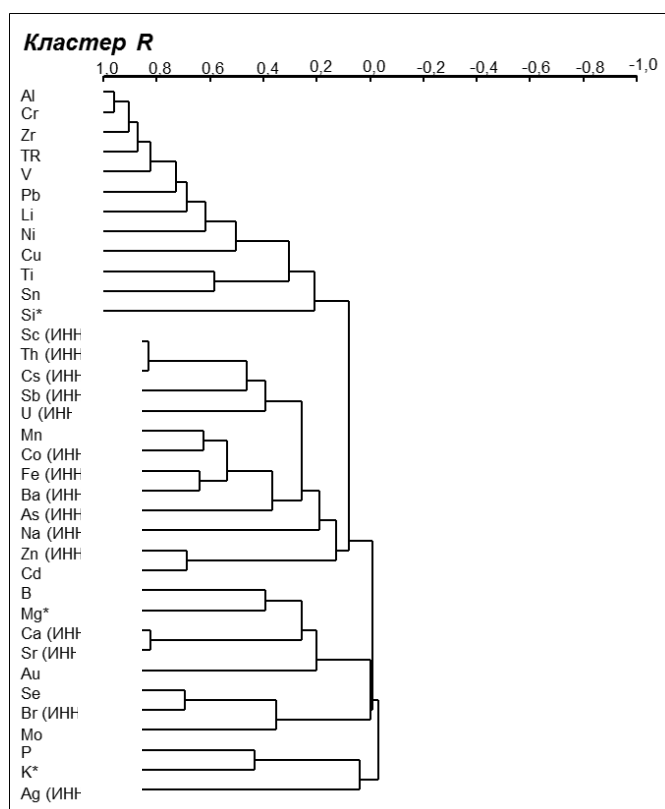


Рисунок 4.26 - Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра элементов рясковых Томской области ($N = 62$; $1 - r_{0,05} = 0,8$)

Выделена однородная выборка в количестве 16 шт. проб на территории Томской области, где рясковые отбирались в населенном пункте и за его пределами. При соотношении частоты встречаемости повышенных содержаний Р и К в рясковых на исследуемых территориях, наблюдается высокий процент именно в рясковых на территории населенных пунктов (Таблицы 4.5, 4.6).

Таблица 4.5 - Характер концентрирования фосфора рясковыми в зависимости от территории произрастания

Территория	Median, мг/кг	Max, мг/кг	Min, мг/кг	% аномальных значений от выборки ($KK_H > 10$)	Кларк ноосферы, Глазовский (1982), мг/кг
На территории населенных пунктов	5157	22293	440	69%	500
За пределами населенных пунктов	3350	6878	2111	6%	

Таблица 4.6 - Характер концентрирования калия рясковыми в зависимости от территории произрастания

Территория	Median, мг/кг	Max, мг/кг	Min, мг/кг	% аномальных значений от выборки ($KK_H > 3$)	Кларк ноосферы, Глазовский (1982), мг/кг
На территории населенных пунктов	30636	70156	902	13%	16000
За пределами населенных пунктов	29382	20048	43904	0%	

По данным ряда авторов, растения семейства рясковые активно применяются в качестве фиторемедиатора сточных вод и способны активно поглощать фосфор и калий из воды (Kreider et al, 2019; Liu et al, 2017; Kumar and Deswal, 2020)

Учитывая вышеизложенного выявленная ассоциация фосфора и калия в рясковых может быть следствием применения азотно-калийно-фосфорных удобрений на исследуемой территории.

Впервые было рассчитано среднее содержание 28 химических элементов в водных растениях семейства рясковые (Leguminales), произрастающих на территории Томской области.

По величине соотношения Th/U рясковые на территории Томской области можно разделить на две характерные группы: северная и центральная часть региона представлена преимущественно ториевой природой, в то время как элементный состав растений южных районов характеризуется преобладанием U.

La/Ce в рясковых Томской области варьирует в узких пределах от 0,2 до 0,6, среднее значение составляет 0,4. Для рясковых характерно большее концентрирование Ce относительно La.

Степень воздействия промышленных объектов на концентрирование широкого спектра элементов рясковыми ярко продемонстрированы на территории Томской области, Томского района. Участки с высоким содержанием Li и U в макрофите сконцентрированы в зоне, характеризующейся наибольшим техногенным прессингом, также наблюдается увеличение их концентраций по мере приближения к источнику загрязнения.

5. ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА РЯСКОВЫХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ И ЛИТОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СРЕДЫ

Нами проведены работы по определению характера концентрирования химических элементов рясковыми в водоемах в зависимости от типа вод произрастания (натриевая, кальциевая).

По результатам исследования выполнен системный анализ природных компонентов (рясковые, донные отложения, вода) водоемов с кальциевым типом вод Томской области и натриевым типом вод Новосибирской области (Барабинская низменность).

На территории Барабинской низменности в пределах Новосибирской области озера, с которых были отобраны рясковые, детально изучены сотрудниками Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (Овдина, Страховенко, 2017). Согласно данным Овдиной и Страховенко (2017) анионный состав вод исследуемых водоемов Новосибирской области представлен (по уменьшению значимости): $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; а катионный состав: $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$. Установлено, что для большинства озер состав вод гидрокарбонатный магниевый-натриевый, пресный. По значению кислотно-основных свойств воды изученных озер щелочные, со значениями pH от 8,1 до 10 (Таблица 5.1).

Таблица 5.1 - Состав вод озер (Овдина Е. А., Страховенко В. Д., 2017) на территории Барабинской низменности (Новосибирская область), рассчитанный по формуле Курлова (Курлов, 1928)

№п/п	Описание	М (г/л)	Формула	Состав
1	Большое Казатово	0,4	$\text{HCO}_3 \ 50 \ \text{Cl} \ 32 \ [\text{SO}_4 \ 18]$	вода хлоридно-гидрокарбонатная кальциево-магниевый-натриевая, пресная
			$\text{Na} \ 42 \ \text{Mg} \ 30 \ \text{Ca} \ 27$	
2	Ярголь	0,4	$\text{HCO}_3 \ 90 \ [\text{Cl} \ 9]$	вода гидрокарбонатно-хлоридная натриевая, соленая
			$\text{Na} \ 54 \ [\text{Mg} \ 24 \ \text{Ca} \ 22]$	
3	Барчин	0,6	$\text{HCO}_3 \ 80 \ [\text{Cl} \ 11 \ \text{SO}_4 \ 9]$	вода гидрокарбонатная магниевый- натриевая, пресная
			$\text{Na} \ 56 \ \text{Mg} \ 30 \ [\text{Ca} \ 13]$	
4	Большой Курган	0,6	$\text{HCO}_3 \ 78 \ [\text{SO}_4 \ 14 \ \text{Cl} \ 8]$	вода гидрокарбонатная магниевый- натриевая, пресная
			$\text{Na} \ 52 \ \text{Mg} \ 36 \ [\text{Ca} \ 12]$	
5	Кайлы	0,8	$\text{HCO}_3 \ 57 \ [\text{SO}_4 \ 23 \ \text{Cl} \ 20]$	вода гидрокарбонатная магниевый- натриевая, пресная
			$\text{Na} \ 59 \ \text{Mg} \ 29 \ [\text{Ca} \ 13]$	
6	Большие Кайлы	1,3	$\text{HCO}_3 \ 45 \ \text{Cl} \ 37 \ [\text{SO}_4 \ 18]$	вода хлоридно-гидрокарбонатная натриевая, слабopресная
			$\text{Na} \ 79 \ [\text{Mg} \ 13 \ \text{Ca} \ 9]$	
7	Чистое	1,6	$\text{HCO}_3 \ 46 \ \text{Cl} \ 30 \ [\text{SO}_4 \ 24]$	вода хлоридно-гидрокарбонатная натриевая, слабopресная
			$\text{Na} \ 85 \ [\text{Mg} \ 8 \ \text{Ca} \ 6]$	
8	Жилое	1,9	$\text{HCO}_3 \ 43 \ \text{Cl} \ 35 \ [\text{SO}_4 \ 21]$	вода хлоридно-гидрокарбонатная натриевая, слабopресная
			$\text{Na} \ 80 \ [\text{Mg} \ 13 \ \text{Ca} \ 6]$	
9	Песчаное	3,3	$\text{Cl} \ 43 \ \text{HCO}_3 \ 35 \ [\text{SO}_4 \ 22]$	вода гидрокарбонатно-хлоридная натриевая, соленая
			$\text{Na} \ 82 \ [\text{Mg} \ 16]$	

На территории Томской области исследован химический состав 15 водоемов на территории Томской области, результаты которых представлен в таблице 5.2.

Анионный состав вод представлен (по уменьшению значимости): $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$; в катионном составе: $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$. Установлено, что для большинства озер состав вод пресный с малой минерализацией, гидрокарбонатный кальциевый, со значениями pH от 6,8 до 8,2.

Таблица 5.2 - Состав вод на территории Томской области, рассчитанный по формуле Курлова (Курлов, 1928)

№ п/п	Населенный пункт, где расположено озеро	Формула	Состав
1	Кривошеино	$CO_2 26 M0,154 \frac{HCO_3^- 84 SO_4^{2-} 5 Cl^- 11}{Ca^{2+} 72 Mg^{2+} 16 Na^+ 12} pH 7,4$	вода гидрокарбонатная кальциевая, пресная
3	Соколовка	$M0,258 \frac{HCO_3^- 89 SO_4^{2-} 5 Cl^- 6}{Ca^{2+} 60 Mg^{2+} 20 Na^+ 20} pH 8,2$	вода гидрокарбонатная кальциево-магниевая, пресная
4	Жарковка, старичное озеро р.Карлыгач	$CO_2 12 M0,204 \frac{HCO_3^- 93 SO_4^{2-} 5 Cl^- 2}{Ca^{2+} 76 Mg^{2+} 21 Na^+ 3} pH 7,6$	вода гидрокарбонатная кальциево-магниевая, пресная
5	Чажемто, заводь р.Чая	$CO_2 9,8 M0,092 \frac{HCO_3^- 91 SO_4^{2-} 4 Cl^- 5}{Ca^{2+} 70 Mg^{2+} 15 Na^+ 15} pH 7,5$	вода гидрокарбонатная кальциевая, пресная
6	Тимирязевское	$CO_2 8,8 M0,062 \frac{HCO_3^- 76 SO_4^{2-} 16 Cl^- 8}{Ca^{2+} 69 Mg^{2+} 19 Na^+ 12} pH 7,8$	вода гидрокарбонатная кальциевая, пресная
7	Осиновка (р. Кумлова)	$CO_2 3,5 M0,395 \frac{HCO_3^- 95 SO_4^{2-} 2 Cl^- 2}{Ca^{2+} 81 Mg^{2+} 16 Na^+ 3} pH 7,4$	вода гидрокарбонатная кальциевая, пресная
8	Десятово	$CO_2 5,3 \frac{HCO_3^- 91 SO_4^{2-} 0,4 Cl^- 8,6}{Ca^{2+} 77 Mg^{2+} 2 Na^+ 22} pH 7,4$	вода гидрокарбонатная кальциевая, пресная
9	Ерестная	$CO_2 70 \frac{HCO_3^- 93 SO_4^{2-} 0,4 Cl^- 8,6}{Ca^{2+} 70 Mg^{2+} 16 Na^+ 14} pH 7,5$	вода гидрокарбонатная кальциевая, пресная
10	Шиняево	$CO_2 9,8 \frac{HCO_3^- 98 Cl^- 2}{Ca^{2+} 64 Mg^{2+} 14 Na^+ 21} pH 7,2$	вода гидрокарбонатная кальциево-магниевая-натриевая, пресная
11	Гагарино	$CO_2 33 \frac{HCO_3^- 96 Cl^- 4}{Ca^{2+} 69 Mg^{2+} 19 Na^+ 12} pH 6,8$	вода гидрокарбонатная кальциево-магниевая, пресная
12	Вамбалы	$CO_2 8,8 \frac{HCO_3^- 99 Cl^- 1}{Ca^{2+} 87 Mg^{2+} 6 Na^+ 7} pH 7,1$	вода гидрокарбонатная кальциевая, пресная
13	Беловодовка	$CO_2 1 \frac{HCO_3^- 100}{Ca^{2+} 72 Mg^{2+} 17 Na^+ 11} pH 8$	вода гидрокарбонатная кальциевая, пресная
14	Новокусово	$CO_2 8,8 \frac{HCO_3^- 90 SO_4^{2-} 1 Cl^- 9}{Ca^{2+} 68 Mg^{2+} 10 Na^+ 22} pH 7,5$	вода гидрокарбонатная кальциевая, пресная
15	Караколь	$CO_2 10,6 \frac{HCO_3^- 99 Cl^- 1}{Ca^{2+} 75 Mg^{2+} 15 Na^+ 10} pH 7,6$	вода гидрокарбонатная кальциевая, пресная

Для графического представления вышеописанных результатов химического анализа воды использовано построение треугольников Ферре (Рисунки 5.1, 5.2).

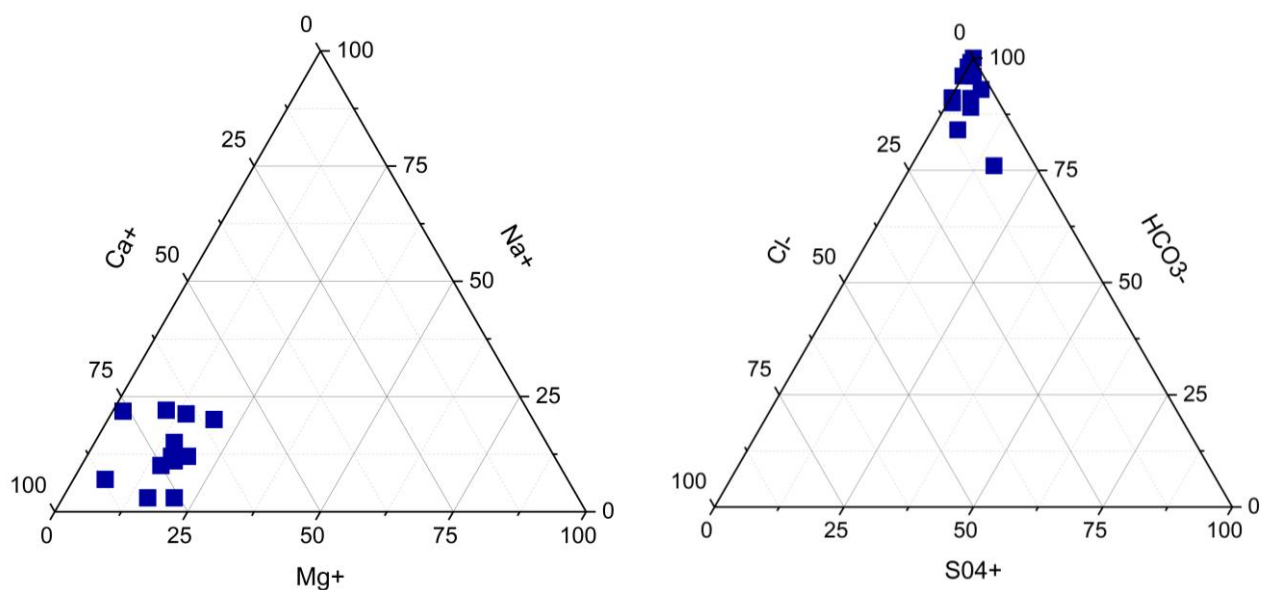


Рисунок 5.1 - График-треугольник Ферре, с нанесенными анализами природных вод исследуемых водоемов Томской области

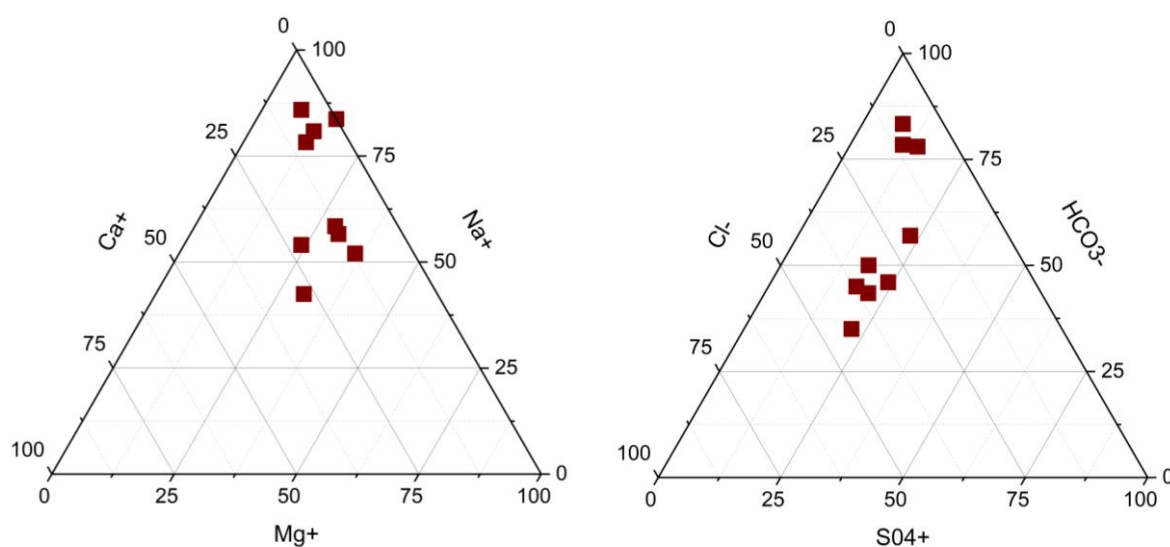


Рисунок 5.2 - График-треугольник Ферре, снанесенными анализами природных вод исследуемых водоемов Новосибирской области

Принимая во внимание, что в классической классификации вода рассматривается как шестикомпонентная ионная (HCO_3 , SO_4 , Cl , $(\text{Na}+\text{K})$, Ca , Mg) система (Ланге, 1969; Богомолов, 1975; Алекин, 1970).

Наиболее часто применяемая в настоящее время классификация природных вод, сочетающая принцип деления химического состава воды по преобладающим ионам с делением по количественному соотношению между ними. Преобладающими считаются ионы с

наибольшим относительным содержанием в процентах в пересчете на количество вещества эквивалента.

Согласно классификации О.А. Алекина (1970) исследуемые водоемы Новосибирской области характеризуются наличием вод следующих типов: хлоридно-гидрокарбонатная кальциево-магниевая-натриевая (12% от выборки); хлоридно-гидрокарбонатная натриевая (33% от выборки); гидрокарбонатно-хлоридная натриевая (33% от выборки); гидрокарбонатно-хлоридная натриевая (22% от выборки).

В то время как исследуемые водоемы Томской области характеризуются наличием вод следующих типов: гидрокарбонатная кальциевая (73% от выборки), гидрокарбонатная кальциево-магниевая (20% от выборки), гидрокарбонатная кальциево-магниевая-натриевая (7% от выборки).

В рамках данной работы, водоемы Новосибирской области охарактеризованы как водоемы с натриевым типом вод, Томской области как водоемы с кальциевым типом. Данное определение дано с учетом преобладающих во всех пробах вод Новосибирского области катиона – натрия, а в пробах Томской области – кальция.

Элементный состав рясковых водоемов с натриевым и кальциевым типом вод был проанализирован посредством ICP-MS и ИНАА. Статистическая обработка полученных результатов представлена в таблице 5.3.

Таблица 5.3 - Статистические параметры распределения химических элементов в рясковых из водоемов с натриевым и кальциевым типом вод по данным ICP-MS (мг/кг сухого вещества)

Элемент	Рясковые водоемы с кальциевым типом вод	Рясковые водоемы с натриевым типом вод
	Среднее геометрическое $\pm$ стандартное отклонение (минимум-максимум)	Среднее геометрическое $\pm$ стандартное отклонение (минимум-максимум)
Li	0,7 $\pm$ 0,6 (0,2-2,5)	1,7 $\pm$ 0,5 (0,8-2,6)
Be	0,04 $\pm$ 0,06 (0,001-0,2)	0,02 $\pm$ 0,03 (0,001-0,09)
B	1124 $\pm$ 1044 (284-4158)	1708 $\pm$ 1104 (408-4018)
Na	2084 $\pm$ 1328 (673-5798)	4415 $\pm$ 2977 (1198-10614)
Mg	4600,4 $\pm$ 1205 (3066-6896)	7433 $\pm$ 1726 (5279-11118)
Al	319 $\pm$ 436 (20+1569)	265 $\pm$ 261 (22,9-847)
Si	222 $\pm$ 201 (65-873)	700 $\pm$ 406 (293-1727)
P	4249 $\pm$ 1923 (1840-8179)	5286 $\pm$ 1471 (2389-7556)

Продолжение таблицы на стр.113

Элемент	Рясковские водоемы с кальциевым типом вод	Рясковские водоемы с натриевым типом вод
	Среднее геометрическое $\pm$ стандартное отклонение (минимум-максимум)	Среднее геометрическое $\pm$ стандартное отклонение (минимум-максимум)
K	23552 $\pm$ 7878 (8741-34699)	22894 $\pm$ 6558 (6074-34207)
Ca	23329 $\pm$ 14019 (9761-58018)	18559 $\pm$ 7354 (11462-36307)
Sc	0,2 $\pm$ 0,2 (0,06-0,7)	0,2 $\pm$ 0,08 (0,08-0,3)
Ti	9 $\pm$ 5,2 (2,9-18)	10,3 $\pm$ 4,9 (2,7-18,5)
V	3,7 $\pm$ 3,8 (0,4-14)	1,6 $\pm$ 1,3 (0,2-3,7)
Cr	1,4 $\pm$ 1 (0,4-4)	1,2 $\pm$ 0,7 (0,4-2,8)
Mn	5961 $\pm$ 5579 (472-18426)	1967 $\pm$ 1136 (405-5054)
Fe	3397 $\pm$ 2602 (639-10103)	583 $\pm$ 756 (81-2946)
Co	8,4 $\pm$ 13 (0,6-54,3)	2,4 $\pm$ 2,5 (0,3-10,2)
Ni	4,9 $\pm$ 2,9 (1,6-11,7)	1,9 $\pm$ 1 (0,3-3,7)
Cu	3,6 $\pm$ 2,4 (0,9+8,1)	2,8 $\pm$ 1,4 (1-6)
Zn	22,9 $\pm$ 9,5 (5,8-39,1)	19,3 $\pm$ 6,6 (7,7-33,4)
Ga	0,3 $\pm$ 0,2 (0,1-0,77)	0,1 $\pm$ 0,1 (0,04-0,3)
Ge	0,03 $\pm$ 0,02 (0,01-0,06)	0,05 $\pm$ 0,04 (0,006-0,1)
As	8,3 $\pm$ 8,6 (1,4-33,5)	1,8 $\pm$ 1,8 (0,5-7,7)
Se	0,4 $\pm$ 0,6 (0,05+2,6)	0,3 $\pm$ 0,1 (0,1-0,624)
Br	88,7 $\pm$ 149 (11,4-623)	58,6 $\pm$ 24 (22-108)
Rb	10,3 $\pm$ 5,2 (3,9-20,7)	13,7 $\pm$ 5,9 (7,4-27,9)
Sr	118 $\pm$ 61 (48,8-248)	215 $\pm$ 79 (112-428)
Y	0,7 $\pm$ 1 (0,09-3,9)	0,3 $\pm$ 0,3 (0,03-1)
Zr	0,3 $\pm$ 0,3 (0,02-1)	0,3 $\pm$ 0,3 (0,02-0,8)
Nb	0,05 $\pm$ 0,03 (0,008-0,1)	0,03 $\pm$ 0,02 (0,002-0,08)

Продолжение таблицы на стр.114

Элемент	Рясковские водоемы с кальциевым типом вод	Рясковские водоемы с натриевым типом вод
	Среднее геометрическое $\pm$ стандартное отклонение (минимум-максимум)	Среднее геометрическое $\pm$ стандартное отклонение (минимум-максимум)
Mo	$3 \pm 5,2$ (0,2-21,2)	$0,8 \pm 0,3$ (0,4-1,3)
Ag	$0,006 \pm 0,004$ (0,0001-0,02)	$0,02 \pm 0,02$ (0,0005-0,06)
Cd	$0,08 \pm 0,05$ (0,03-0,2)	$0,07 \pm 0,04$ (0,02-0,2)
Sn	$0,05 \pm 0,06$ (0,001-0,2)	$0,03 \pm 0,02$ (0,006-0,07)
Sb	$0,2 \pm 0,09$ (0,06-0,4)	$0,2 \pm 0,1$ (0,09-0,4)
Te	$0,008 \pm 0,009$ (0,0005-0,04)	$0,01 \pm 0,01$ (0,0005-0,04)
Cs	$0,03 \pm 0,04$ (0,002-0,1)	$0,05 \pm 0,07$ (0,004-0,3)
Ba	144 ± 109 (25-468)	67 ± 59 (31-237)
La	$0,9 \pm 1,1$ (0,08-4,4)	$0,5 \pm 0,5$ (0,04-1,5)
Ce	$2,1 \pm 2,9$ (0,1-11,6)	$1,1 \pm 1$ (0,09-3,1)
Pr	$0,2 \pm 0,3$ (0,02-1)	$0,1 \pm 0,1$ (0,01-0,3)
Nd	$0,9 \pm 1,2$ (0,09-4,6)	$0,5 \pm 0,5$ (0,05-1,4)
Sm	$0,2 \pm 0,3$ (0,02-1,1)	$0,1 \pm 0,1$ (0,008-0,3)
Eu	$0,05 \pm 0,05$ (0,01-0,2)	$0,03 \pm 0,02$ (0,005-0,07)
Gd	$0,2 \pm 0,3$ (0,02-1,1)	$0,1 \pm 0,1$ (0,009-0,3)
Tb	$0,03 \pm 0,04$ (0,002-0,2)	$0,01 \pm 0,01$ (0,0009-0,04)
Dy	$0,1 \pm 0,2$ (0,01-0,8)	$0,07 \pm 0,07$ (0,005-0,2)
Ho	$0,03 \pm 0,04$ (0,002-0,2)	$0,01 \pm 0,01$ (0,001-0,05)
Er	$0,07 \pm 0,1$ (0,007-0,4)	$0,04 \pm 0,04$ (0,003-0,1)
Tm	$0,01 \pm 0,01$ (0,001-0,05)	$0,005 \pm 0,005$ (0,0004-0,01)
Yb	$0,06 \pm 0,08$ (0,004-0,3)	$0,08 \pm 0,03$ (0,002-0,1)
Lu	$0,01 \pm 0,01$ (0,001-0,05)	$0,004 \pm 0,004$ (0,0002-0,01)

Продолжение таблицы на стр.115

Элемент	Рясковые водоемы с кальциевым типом вод	Рясковые водоемы с натриевым типом вод
	Среднее геометрическое $\pm$ стандартное отклонение (минимум-максимум)	Среднее геометрическое $\pm$ стандартное отклонение (минимум-максимум)
Hf	0,02 $\pm$ 0,01 (0,002-0,05)	0,01 $\pm$ 0,008 (0,001-0,03)
Ta	0,01 $\pm$ 0,009 (0,004-0,03)	0,01 $\pm$ 0,009 (0,003-0,03)
W	0,04 $\pm$ 0,03 (0,008-0,1)	0,06 $\pm$ 0,07 (0,01-0,3)
Au	0,01 $\pm$ 0,007 (0,00003-0,02)	0,01 $\pm$ 0,008 (0,0003-0,03)
Tl	0,03 $\pm$ 0,01 (0,007-0,05)	0,02 $\pm$ 0,02 (0,008-0,05)
Pb	5,3 $\pm$ 13 (0,3-52)	2,3 $\pm$ 1,4 (0,6-5,2)
Th	0,1 $\pm$ 0,2 (0,007-0,6)	0,08 $\pm$ 0,07 (0,01-0,2)
U	0,1 $\pm$ 0,07 (0,03-0,3)	0,1 $\pm$ 0,2 (0,03-0,7)

Согласно данным из таблицы 5.3. средний элементный состав рясковых водоемов с натриевым и кальциевым типом вод отличен.

Вариативность содержаний элементов в рясковых исследуемых типов вод характеризуется различным поведением (Таблица 5.4)

Таблица 5.4 - Значения коэффициентов вариаций элементов в рясковых натриевых и кальциевых вод

Значение вариации, %	Кальциевые воды	Натриевые воды
<39	Mg, K,	Li, Mg, P, K, Zn, Sr,
40-79	Na, P, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Nb, Ag, Cd, Sb, Ba, Ta, W, Tl, U,	B, Na, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Ga, Ge, Br, Rb, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Eu, Hf, Tl, Pb,
80-159	Li, Be, B, Al, Si, Sc, V, Mn, Co, As, Se, Y, Zr, Sn, Te, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Eu, Tm, Yb, Lu, Hf, Au, Th,	Be, Al, Fe, Co, As, Se, Y, Zr, Ag, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Eu, Tm, Yb, Lu, Ta, W, Au, Th, U,
>160	Br, Mo, Pb,	

Для рясковых кальциевых вод характерны наибольшие значения коэффициентов вариаций исследуемых элементов относительно натриевые. Значения вариаций больше 160% характерно только для спектра элементов Br, Mo, Pb в рясковых кальциевых вод. В то время как рясковые натриевых вод характеризуются относительно большой группой элементов с вариацией меньше 39% (Li, Mg, P, K, Zn, Sr).

Стоит обратить внимание, на группу элементов Br, Mo, Sb, которые отличаются высокой вариативностью в рясковых кальциевых водах и низкой в рясковых натриевых. Основная причина отличного поведения таких элементов может быть связана с изменением миграционной способности в зависимости от типа вод, что может в первую очередь аргументироваться наличие у них переменной валентности.

Для выявления закономерностей концентрирования элементного состава рясковых относительно воды и донных отложений водоемов, где они произрастали, выполнен корреляционный анализ элементного состава исследуемых природных сред водоемов с различным типом вод (Рисунки 5.3-5.5).

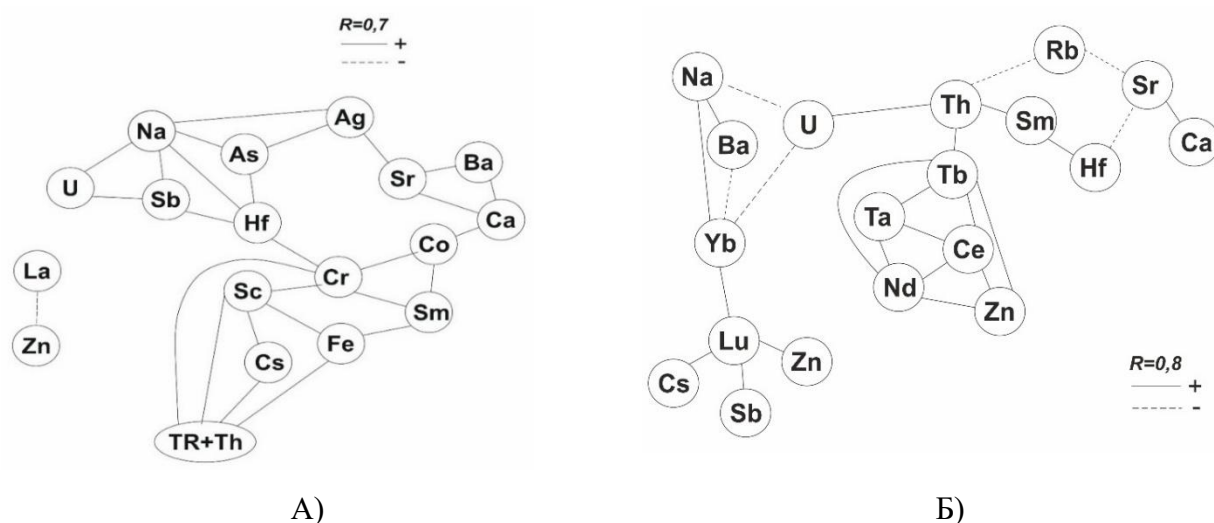


Рисунок 5.3 - Граф-ассоциации химических элементов в водах натриевого (А) и кальциевого (Б) типов по результатам ранговой корреляции Спирмена-R

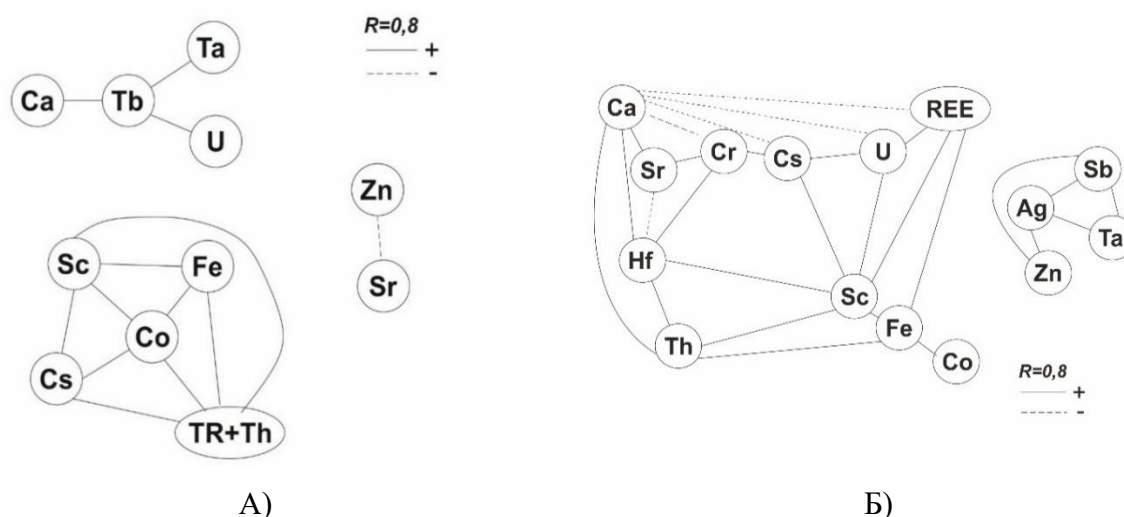


Рисунок 5.4 - Граф-ассоциации химических элементов в рясковых водоемах с натриевым (А) и кальциевым (Б) типом вод по результатам ранговой корреляции Спирмена-R

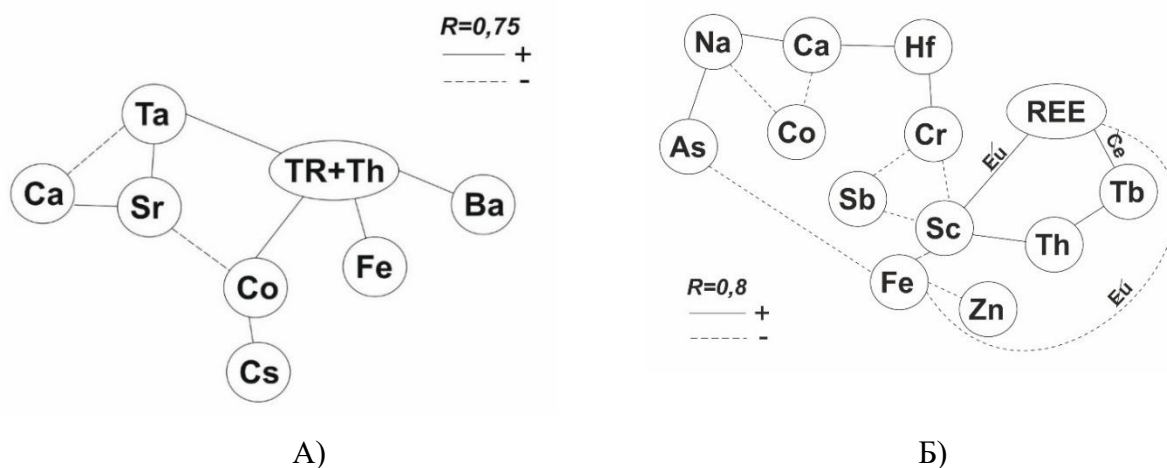


Рисунок 5.5 - Граф-ассоциации химических элементов в донных отложениях водоемов с натриевым (А) и кальциевым (Б) типом вод по результатам ранговой корреляции Спирмена-R

По результатам построенных граф-ассоциаций (Рисунки 5.3-5.5) обнаружено, что каждая природная среда для водоемов с натриевым и кальциевым типом вод характеризуется своим спектром ассоциаций исследуемых элементов.

Для всех исследуемых объектах водоемов с натриевым и кальциевым типам вод выявлено присутствие устойчивой связи «Fe-TR-Th».

Стоит отметить, что для натриевых вод обнаружена устойчивая положительная связь между U и Na, а для кальциевых отрицательная.

Снижение pH вод способствует образованию дикарбонат-уранил ионов, наличие которых напрямую зависит от присутствия в водах лиганда CO_3^{2-} . На стадии содообразования накопление урана подтверждается связью урана с натрием. Преобладание концентраций натрия по сравнению с остальными катионами (кальцием, магнием и калием) в водах начинается с момента осаждения карбонатных минералов и глин (Борзенко и Фёдоров, 2019).

Аналогично урану проявляет себя мышьяк, который присутствует преимущественно в форме гидроарсенат-иона HAsO_4^{2-} (Борзенко и Фёдоров, 2019). Устойчивые корреляционные связи As и Na обнаружены также для натриевых вод.

Были определены коэффициенты биологического поглощения (КБП) исследуемых элементов растениями семейства рясковые относительно типа вод, где они произрастали (Рисунок 5.6).

Характер концентрирования элементов рясковыми относительно воды натриевого и кальциевого типов различен.

Так рясковые водоёмов с натриевым типом вод отличаются повышенными КБП относительно кальциевого типа для Th, Ta, Hf, РЗЭ (за исключением Eu, Ce, La), Sc, Fe, Ag, в то время как рясковые кальциевых вод характеризуются повышенными КБП для U, Na, Zn, As, Ba, La и Sb.

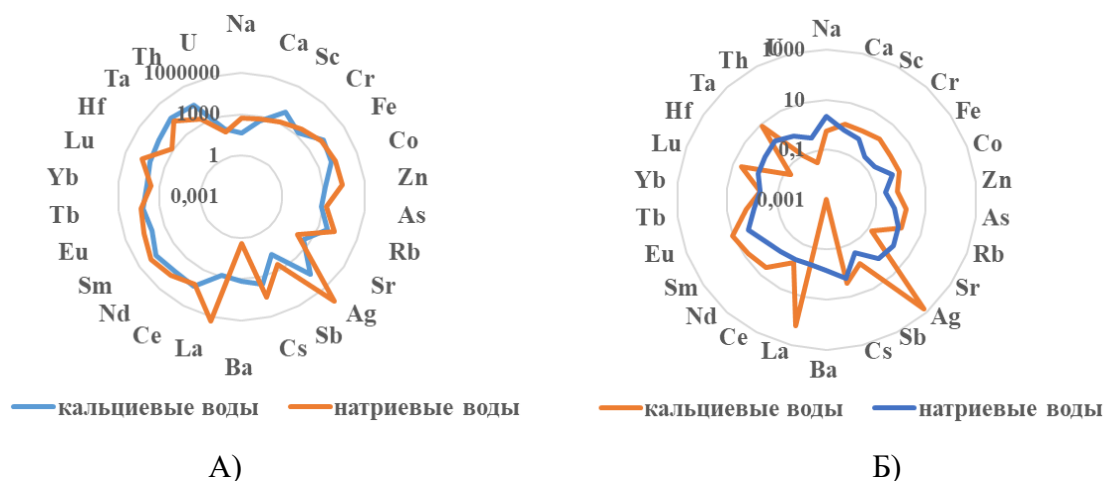


Рисунок 5.6 - Коэффициенты биологического поглощения (А) и коэффициенты концентраций (Б) химических элементов в рясковых водоемах с натриевым и кальциевым типом вод

Полученные результаты по КБП и Кк могут говорить о влиянии на сорбционную способность рясковых не только типа вод, но и экогеохимической обстановки территории произрастания.

Относительно макрокомпонентов, для рясковых водоемов с натриевым типом вод характерно концентрирование Na, в то время как для кальциевых вод Ca.

В целом, высокое содержание натрия в рясковых водоемах Новосибирской области (при среднем геометрическом для всей выборки 2385 мг/кг) обнаружен для Казатова, Кайлы, Большие Кайлы, Чистое, Барчин, Мостовое, Песчаное, Верхнее и Казатова. В целом для рясковых Новосибирской области среднее арифметическое содержание натрия составляет 4936 мг/кг, а геометрическое - 3578 мг/кг. Максимальные значения натрия обнаружены для рясковых: Большие Кайлы (9116 мг/кг), Песчаное (7775 мг/кг), Верхнее (10614 мг/кг).

При соотношении содержания натрия в рясковых и воде выявлено, что концентрация Na в рясковых кальциевых вод не коррелирует с содержанием данного элемента в воде, где она произрастает. Это же подтверждается и при соотношении натрия в рясковых относительно зольности. Однако концентрация Na в рясковых натриевых вод имеет прямую зависимость от его содержания в воде. (Рисунок 5.7).

Мы предполагаем, что данная ситуация является следствием влияния гидрогеохимических особенностей исследуемых водоемов, т.к. именно в натриевых водах Na является преобладающим катионом.

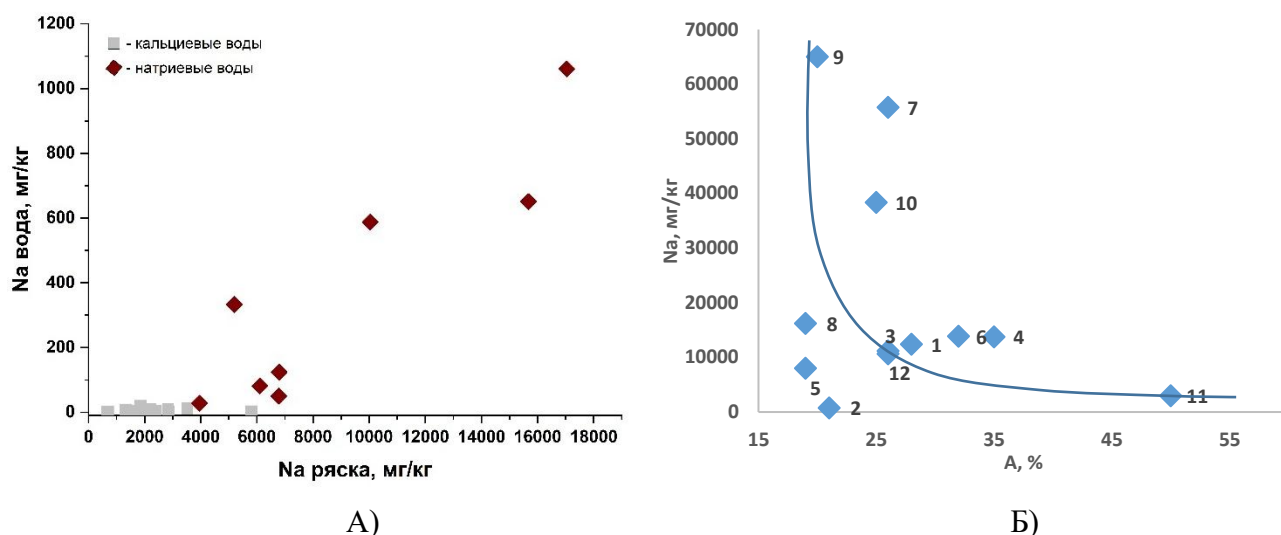


Рисунок 5.7 - Отношение Na (А) в рясковых водоемах с кальциевым и натриевым типом вод и зависимость содержания Na в рясковых водоемах с кальциевым типом вод от зольности (Б):

1 - Черная речка; 2 - Большая Саровка; 3 - Ягодное; 4 - Кожевниково; 5 - Жарковка (заводь р. Карлыгач); 6 - Осиновка (заводь р.Кумлова); 7 - Боровое озеро; 8 - Асино (заводь протоки р.Чулым); 9 - Стрежевой; 10 - Малиновка; 11 - Высокий Яр; 12 - Надежда

Высокие содержания кальция,кратно превышающие среднее геометрическое для всей выборки (16783 мг/кг), также обнаружены для рясковых Новосибирской области (Рисунок 5.8).

Также повышенные содержания кальция обнаружены для рясковых Томской области, произрастающих в д. Латат (35083 мг/кг) (при минимальном содержании натрия (574 мг/кг)), д. Черная речка (33658 мг/кг, при натрии – 1861 мг/кг), п. Кожевниково (60662 мг/кг, при натрии – 1835 мг/кг), п. Зырянка (21207 мг/кг, при минимальном натрии 180 мг/кг).

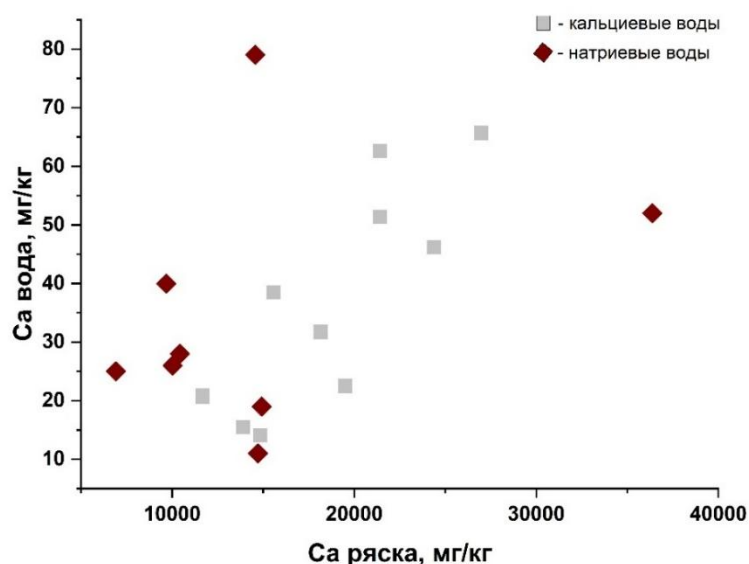


Рисунок 5.8 - Отношение содержаний Са в рясковых и воде водоемов с различным типом вод

Наблюдается прямая взаимосвязь между натрием в воде и его содержанием в рясковых, с более высокими их содержаниями в рясковых водоемах с натриевым типом вод относительно

кальциевых вод. И обратная картина для кальция в рясковых, при такой же достаточно хорошей взаимосвязи с водой.

Высокие концентрации кальция в рясковых водоемах с кальциевым типом вод могут быть связаны со значительным его поглощением из воды рясковыми. Возможно, у макрофитов накопление кальция способствует повышению прочности листа и частично компенсирует низкое содержание структурного углерода. Одновременно, рядом ученых установлено, что оксалат кальция, который многократно обнаружен нами в рясковых Томской области по результатам СЭМ (Рисунок 5.9), локализуется преимущественно в вакуолях специализированных клеток – идиобластов (Ронжина, 2009; Mazen et al., 2003) и может выполнять структурную функцию, а также активно участвовать в метаболизме растения (Ронжина, 2009; Mazen et al., 2003).

На рисунке 5.9. представлен снимок и энерго-дисперсионный спектр микроминеральной фазы, обнаруженной в исследуемых пробах рясковых водоемов с кальциевым типом вод.

Одновременно для рясковых Томской области характерно кальцинирование вокруг устьиц на внутренней поверхности листа, которая непосредственно соприкасается с водой (Рисунки 5.10, 5.11).

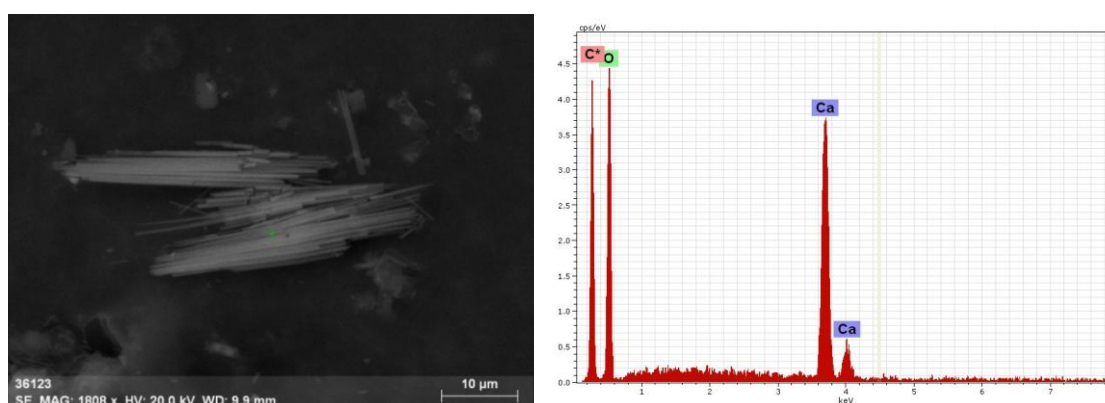


Рисунок 5.9 - Снимок и энерго-дисперсионный спектр частиц в рясковых (Томская область)

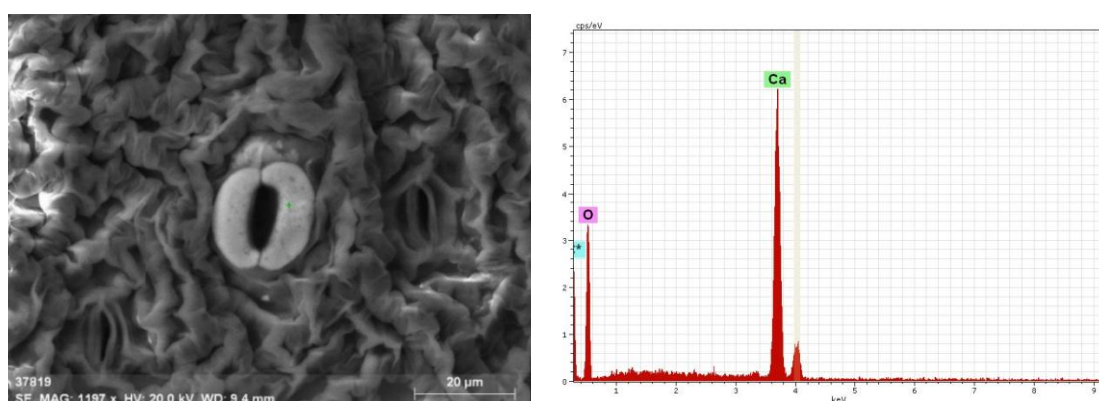


Рисунок 5.10 - Снимок и энерго-дисперсионный спектр частиц на поверхности рясковых (Томская область)

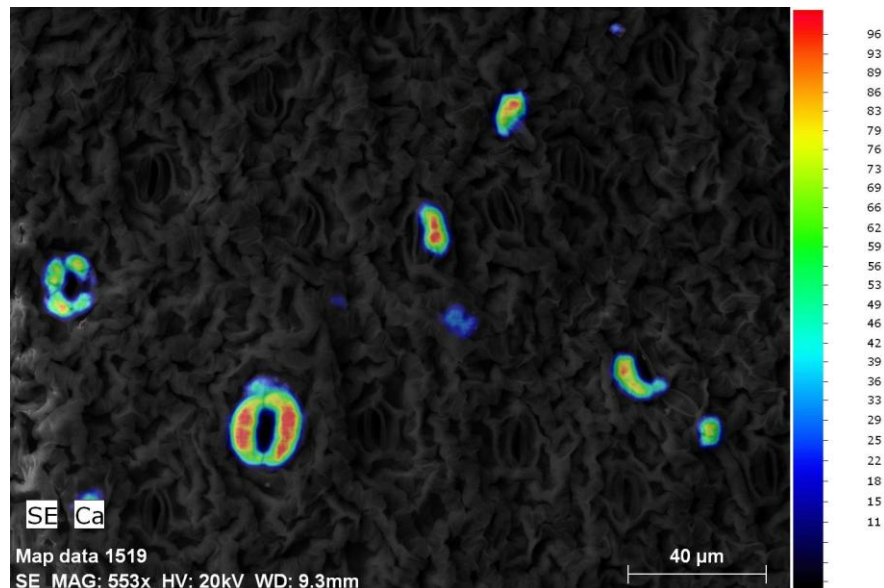


Рисунок 5.11 - Снимок кальциевосодержащих частиц на поверхности рясковых (Томская область)

Все вышеописанное может свидетельствовать о том, что основной источник поступления Са и Na в рясковые является именно вода.

Кроме того, концентрации магнита тоже закономерно распределяются между водой и макрофитом. Концентрация данного элемента в рясковых увеличивается от кальциевых к натриевым водам (Рисунок 5.12).

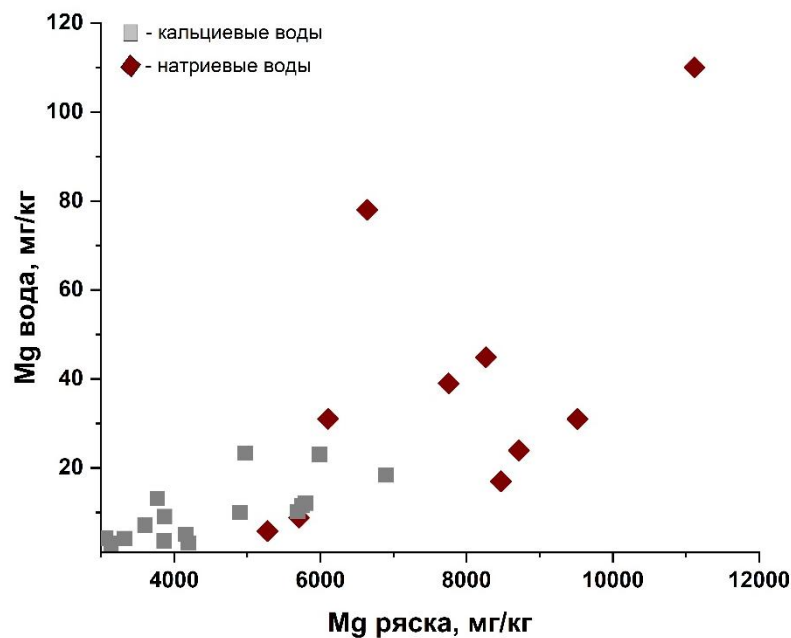


Рисунок 5.12 - Отношение содержаний Mg в рясковых и воде водоемов с различным типом вод

Na/K для большинства проб исследуемых сред водоемов с кальциевым типом вод ниже 1 и в основном постоянен на фоне изменения содержаний кальция. Из всех исследуемых проб

рясковые характеризуются максимальными концентрациями К относительно его содержания в воде и донных отложениях (Рисунки 5.13, 5.14).

Для некоторых макроэлементов ряска является гипераккумулятором относительно других сред, как например для калия. Стоит отметить, что калий для рясковых является эссенциальным элементом, который влияет на транспирационный и водный режим растения.

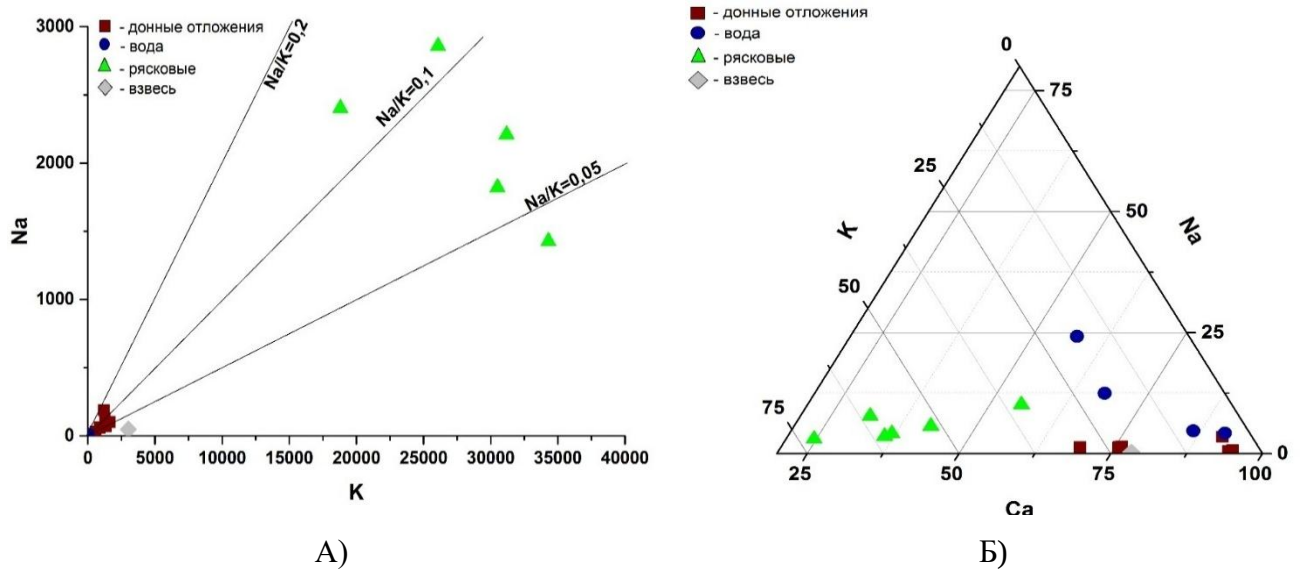


Рисунок 5.13 - Отношения «Na-K» (А) и «Ca-Na-K» (Б) в природных компонентах водоемов с кальциевым типом вод

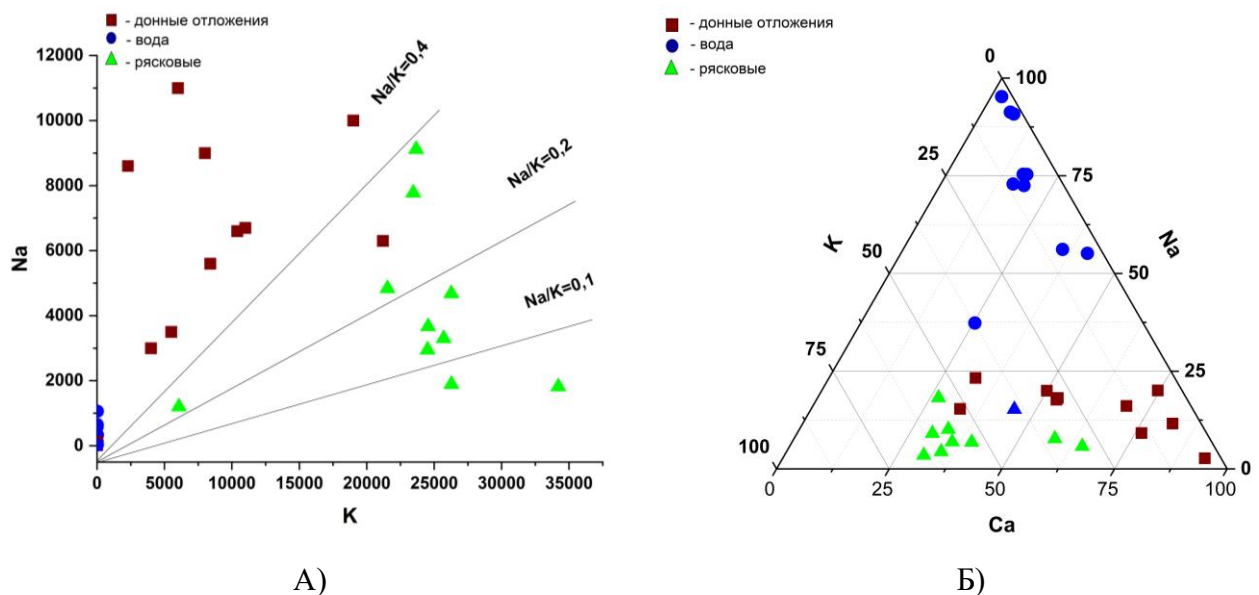
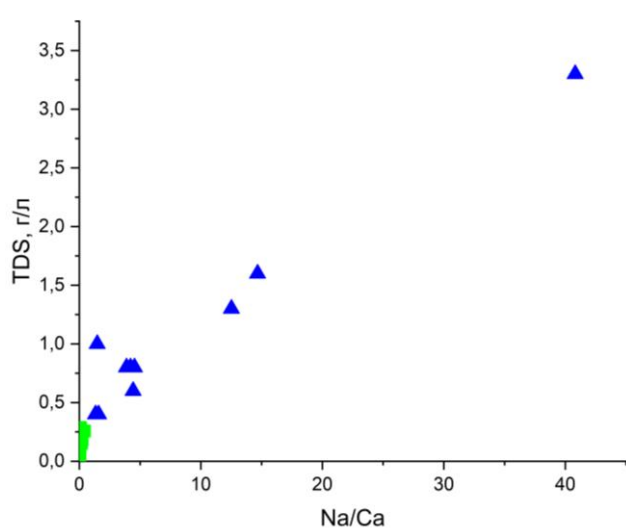
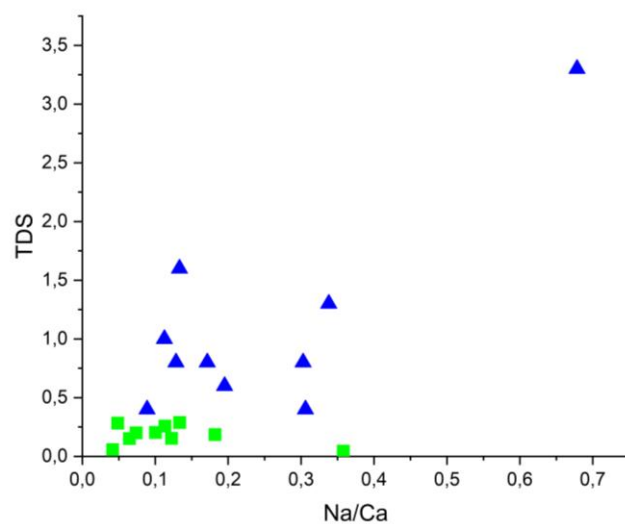


Рисунок 5.14 - Отношения «Na-K» (А) и «Ca-Na-K» (Б) в природных компонентах водоемов с натриевым типом вод

Закономерность изменения Na/Ca в воде и в рясковых закономерно изменяется с ростом минерализации вод (Рисунок 5.15).



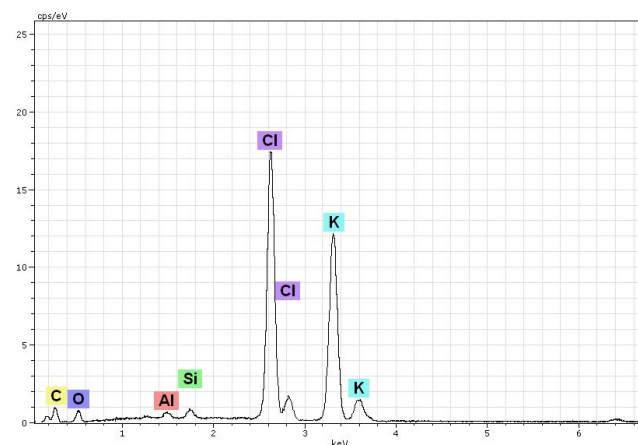
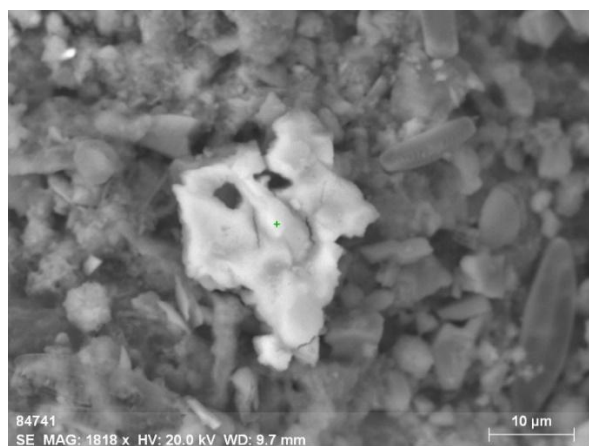
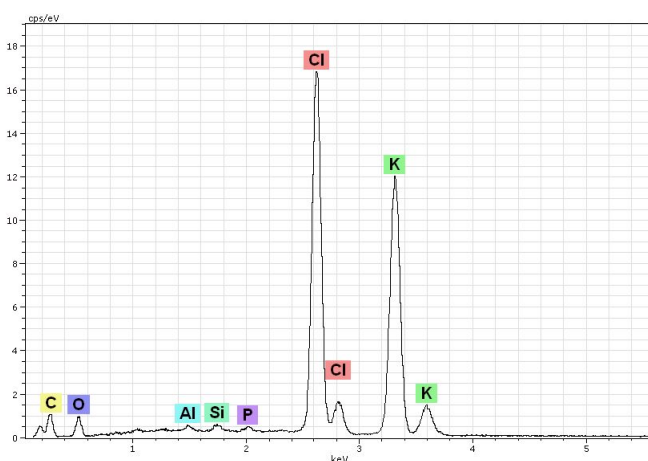
А)



Б)

Рисунок 5.15 - Зависимость Na/Ca в воде (А) и в рясковых (Б) от минерализации

На поверхности рясковых водоемов Новосибирской области также обнаружены микроминеральные фазы, в состав которых входит К, Mg и Cl (Рисунок 5.16).



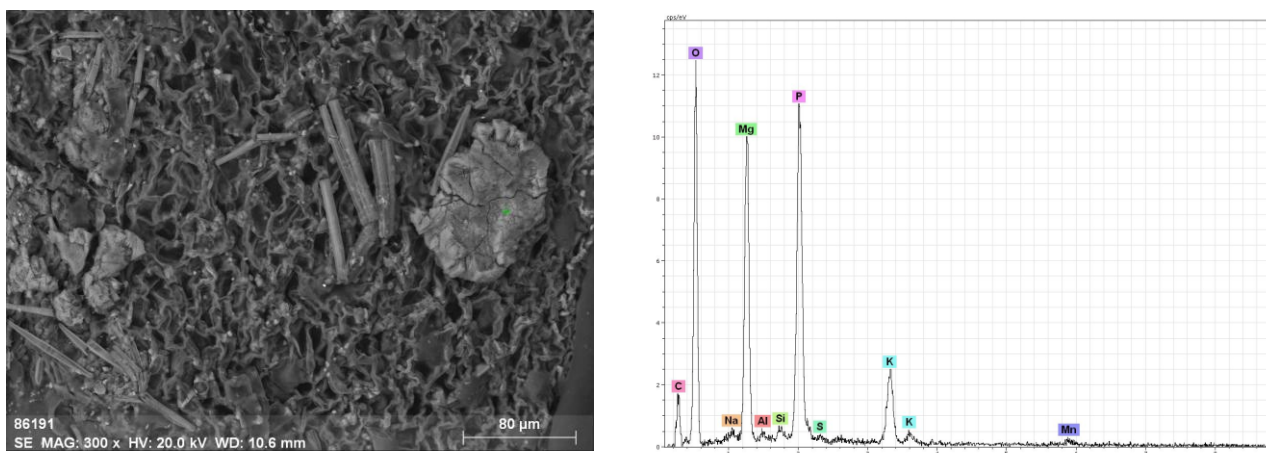


Рисунок 5.16 - Снимок и энерго-дисперсионный спектр частиц на поверхности рясовых

На рисунке 5.17 продемонстрировано дисперсное распределение Na на поверхности рясовых водоемов с натриевым типом вод.

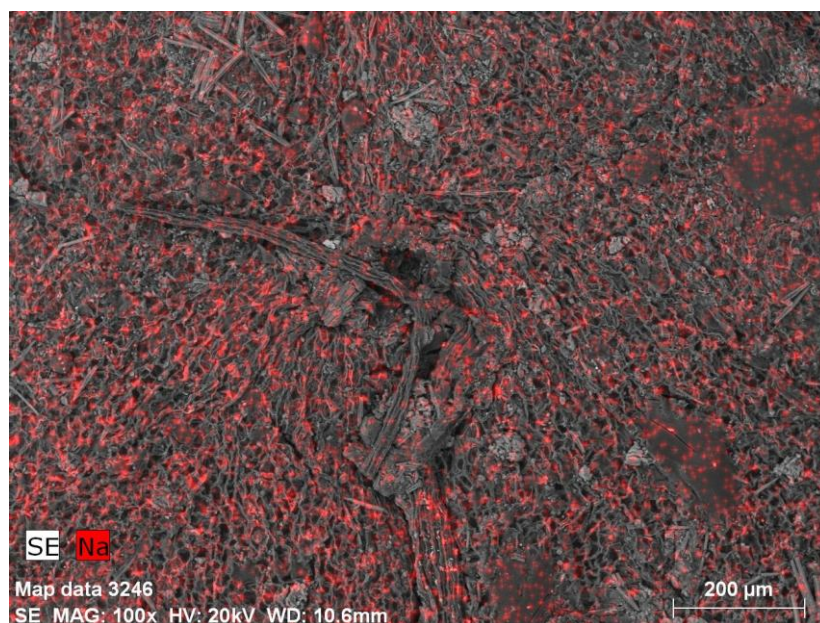


Рисунок 5.17 - Снимок распределения натриевосодержащих частиц на поверхности рясовых
(Томская область)

Принимая во внимание, что содержания Na и Ca в рясовых отражают в первую очередь тип вод водоемов, где они непосредственно произрастают, соотношение данных элементов в водном растении может позволить осуществить предварительную оценку типа вод исследуемого водоема (Рисунок 5.18).

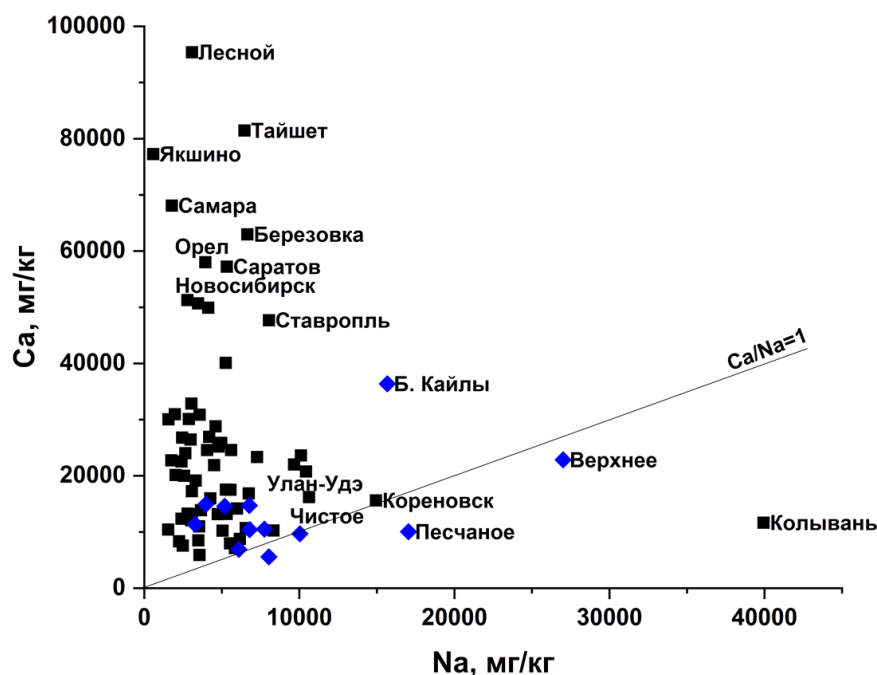


Рисунок 5.18 - Соотношение Ca/Na в растениях семейства рясковые на территории селитебных районов Российской Федерации

Согласно рисунка 5.18 для растений семейства рясковых селитебных районов России значение Ca/Na составляет 5,1. Для большинства исследованных водоёмов (90% выборки) селитебных районов России Ca/Na имеет значение более 1,5.

Если для макроэлементов мы наблюдаем прямую связь с водой, то для микроэлементов мы видим отличие в поведении.

Наблюдается различный характер концентрирования элементов редкоземельной и радиоактивной группы рясковыми водоемами с натриевым и кальциевым типом вод.

Согласно данным представленных на рисунке 5.6, в отношении Th наблюдается повышенный КБП для рясковых водоемов с натриевым типом вод, чем с кальциевым. Однако для U обнаружена обратная ситуация, высокий КБК характерен для рясковых водоемов с кальциевыми водами.

Сопоставление средних содержаний радиоактивных элементов в различных компонентах водных экосистем с натриевыми и кальциевыми водами показало, что минимальные содержания Th, U, Cs характерно для донных отложений водоемов с кальциевым типом вод, в то время как в рясковых содержания исследуемых элементов примерно одинаково и не имеет явного различия в зависимости от типа вод произрастания (Таблица 5.5).

Таблица 5.5 - Содержание радиоактивных элементов в различных природных компонентах озерных систем с кальциевым и натриевым типами вод

Тип вод	Наименование	Средние содержания элементов в различных средах озерных экосистем	Кол-во проб	U, мг/кг	Th, мг/кг	Cs, мг/кг
кальциевый	Томская область	Донные отложения	6	$\frac{0,7}{0,2 - 2,7}$	$\frac{1,8}{1,1 - 2,7}$	$\frac{0,5}{0,3 - 0,7}$
		Рясковые	16	$\frac{0,1}{0,02 - 0,3}$	$\frac{0,1}{0,01 - 0,6}$	$\frac{0,03}{0,01 - 0,1}$
		Атмосферная взвесь	1	0,04	0,04	0,05
		Вода	15	$\frac{0,0003}{0,00001 - 0,002}$	$\frac{0,00003}{0,000002 - 0,0001}$	$\frac{0,00001}{0,000001 - 0,0001}$
натриевые	Новосибирская	Рясковые	8	$\frac{0,07}{0,001 - 0,2}$	$\frac{0,2}{0,01 - 0,8}$	$\frac{0,01}{0,01 - 0,3}$
		Донные отложения	6	$\frac{2,5}{1,8 - 4,0}$	$\frac{2,9}{1,7 - 4,7}$	$\frac{3,0}{1,7 - 4,2}$
		Вода	8	$\frac{0,0006}{0,0001 - 0,002}$	$\frac{0,000004}{0,000002 - 0,00001}$	$\frac{0,00003}{0,00001 - 0,0001}$

Содержание тория в рясковых преимущественно не коррелируют с содержанием данного элемента в воде, в то время как рост значений урана рясковых как в натриевые так и в кальциевых водоемах можно соотнести с увеличением концентраций данного элемента в водах, где непосредственно произрастает макрофит (Рисунки 5.19, 5.20).

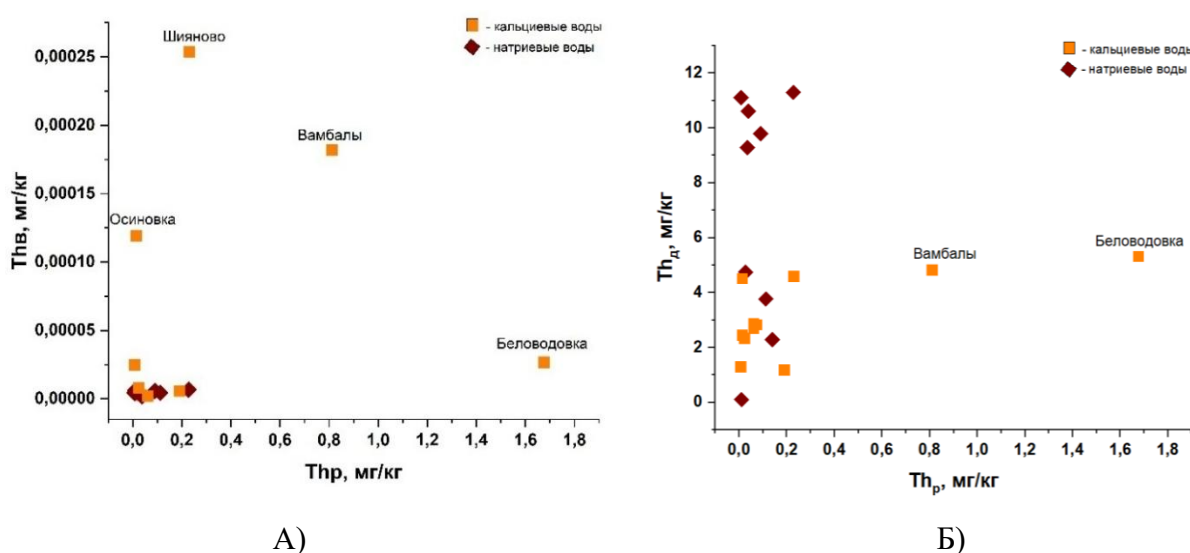


Рисунок 5.19 - Соотношение содержаний тория в системе «вода-рясковые» (А) и «донные-рясковые» водоемов с различным типом вод

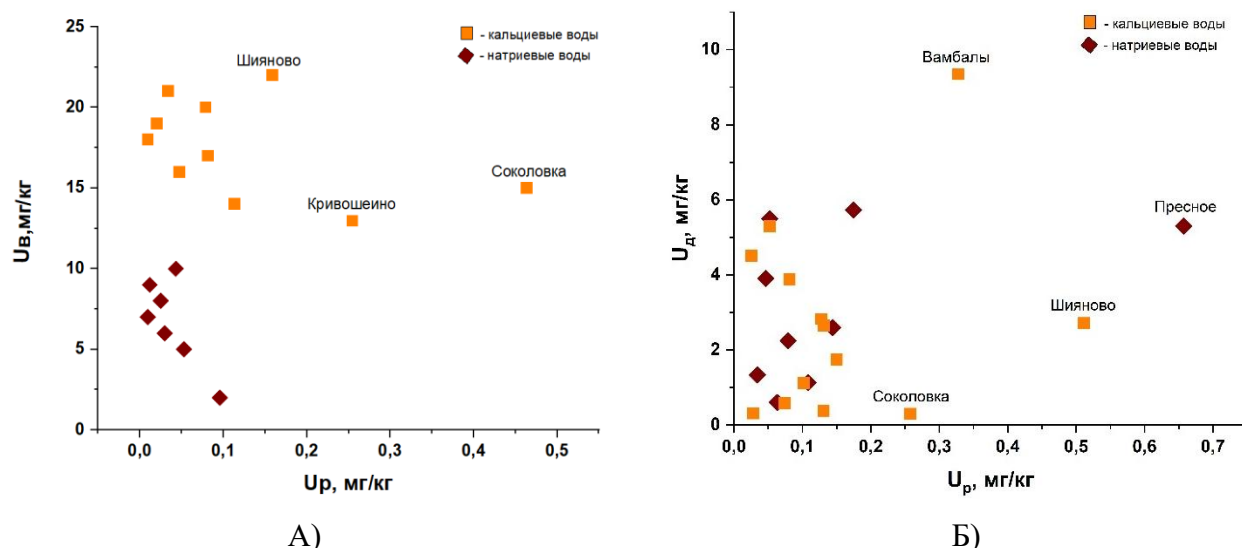


Рисунок 5.20 - Соотношение содержаний урана в системе «вода-рясковые» (А) и «донные-рясковые» водоемов с различным типом вод

По данным ряда авторов увеличение органической составляющей влечет за собой в некоторых случаях повышение концентрации урана. Общеизвестно, что органические илы обогащаются ураном в восстановительной обстановке при нейтральном или слабощелочном pH (Титаева, 2006; Рихванов, 2009).

Индикатором миграции радиоактивных элементов может служить измерения отношений их валовых содержаний. Наиболее часто употребляемым индексом является Th/U . На графике, представленные в виде отношений Th/U вынесены валовые содержания данных радиоактивных элементов в рясковых натриевых и кальциевых вод (Рисунок 5.21).

Для рясковых водоемов с натриевым типом вод Th/U измеряется от 0,1 до 5, а для кальциевым от 0,1 до 2. В целом рясковые натриевых вод характеризуются более повышенными концентрациями тория, а рясковые кальциевых вод, они отличаются более повышенными содержаниями урана.

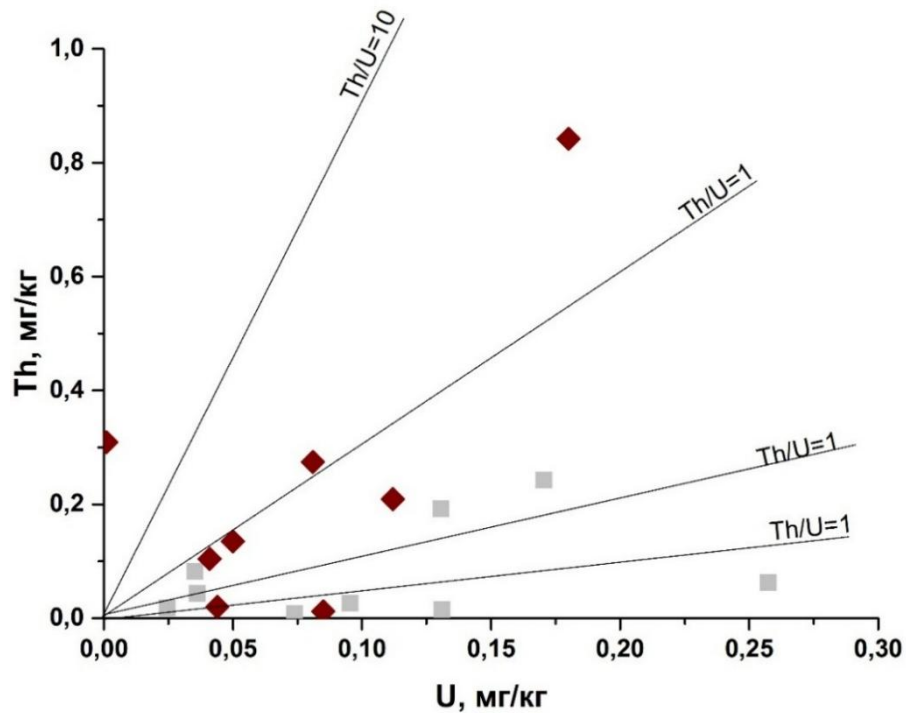


Рисунок 5.21 - Отношение Th/U в рясковых водоемах с кальциевым (серый квадрат) и натриевым (бордовый ромб) типами вод

Наблюдается различное поведение Th/U в натриевых и кальциевых водах исследуемых водоемов (Рисунок 5.22).

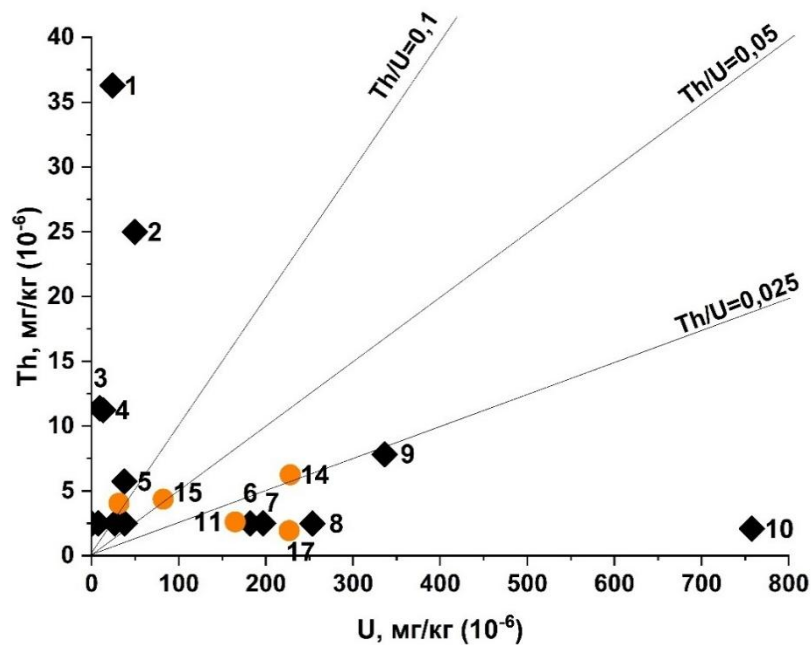


Рисунок 5.22 - Отношение Th/U в кальциевых (черный ромб) и натриевых (оранжевый круг) водах исследуемых водоемов: 1 – Гагарино, 2 – Жарковка (заводь р.Карлыгач), 3 – Осиновка, 4 – Чажемто, 5 – Кривошеино, 6 – Вамбалы, 7 – Ерестная, 8 – Шияново, 9 – Тимирязевское, 10 – Соколовка, 11 – Цыбово, 12 – Большие Кайлы, 13 – Чистое, 14 – Барчин, 15 – Мостовое, 16 – Песчаное, 17 – Жилое К

Мы предполагаем, что такое поведение Th и U в первую очередь связано с различными источниками их поступления, а именно поступление Th преимущественно с эоловыми процессами, а U с типом вод и связан с комплексообразованием и pH.

U относится переменновалентным элементам. Относительно высокие его концентрации фиксируются в области повышенных значений pH вод, одновременно прослеживается прямая связь урана с карбонат- и гидрокарбонатами ($r = 0,78$), что главным образом связано с образованием его карбонатных комплексов (Борзенко и Фёдоров, 2019).

Снижение pH вод способствует образованию дикарбонат-уранил ионов, наличие которых напрямую зависит от присутствия в водах лиганда CO_3^{2-} . На стадии содообразования накопление урана подтверждается связью урана с натрием ($r = 0,95$). Преобладание концентраций натрия по сравнению с остальными катионами (кальцием, магнием и калием) в водах начинается с момента осаждения карбонатных минералов и глин (Борзенко и др., 2017).

В настоящий момент при оценке содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в исследуемых средах применяются графики «нормализации», которые представляют сравнения содержания РЗЭ с распространённостью их в хондритах (Страховенко, 2011).

Помимо обогащения РЗЭ обломочного комплекса объектов водных экосистем, эоловый перенос является также существенным источником терригенного материала в озерных системах. Пелитовая фракция осадков является наиболее транспортабельной и поэтому может рассматриваться как главный носитель РЗЭ воздушной взвеси.

Характер распределения РЗЭ в исследуемых средах водоемов с натриевым типом вод специфичен для каждого природного объекта (Рисунок 5.23). Донные отложения Новосибирской области не отличается выраженным обогащением теми или иными РЗЭ, в то время как для рясковых характерно преимущественное накопление средней группы РЗЭ. Натриевые воды характеризуются наличием положительной Eu аномалией, а также высокой концентрацией La относительно других РЗЭ.

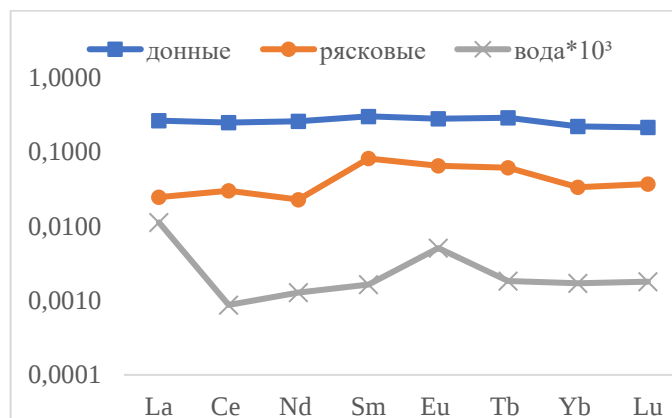


Рисунок 5.23 - Тренды нормализованных по хондриту усредненных содержаний РЗЭ в различных природных компонентах водоемов с натриевым типом вод

Характер распределения РЗЭ между компонентами водоемов с кальциевым типом вод представлен на рисунке 5.24. Так рясковые данных водоемов характеризуются выраженной положительная Eu- аномалией, данная ситуация была обнаружена и для наземно-воздушного растения лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) на территории Томской области (Агеева, 2022) и может быть связано с региональной спецификой территории.

Кальциевые воды отличаются высоким содержанием Lu (Рисунок 5.24).

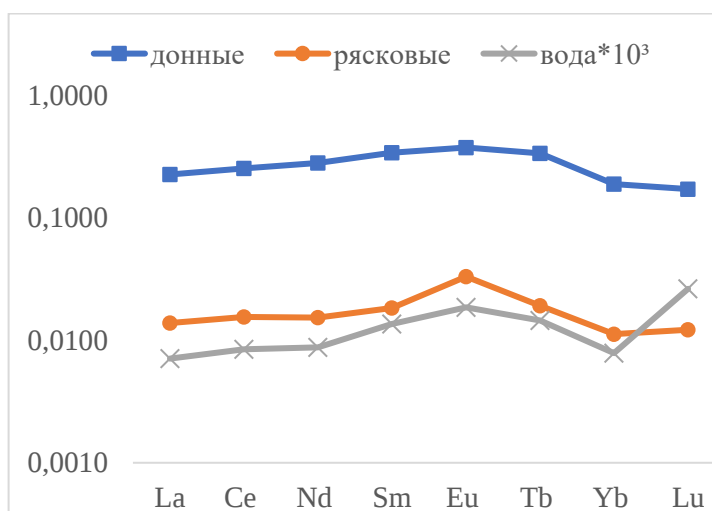


Рисунок 5.24 - Тренды нормализованных по хондриту усредненных содержаний РЗЭ различных природных компонентов водоемов с кальциевым типом вод

Согласно рисунку 5.25 выявлено, что характер распределения РЗЭ в рясковых кальциевых и натриевых вод характеризуется схожим характером и не зависит от типа водоема. Состав рясковых характеризуется выраженной концентрированием Lu, а также преобладанием средней группы РЗЭ.

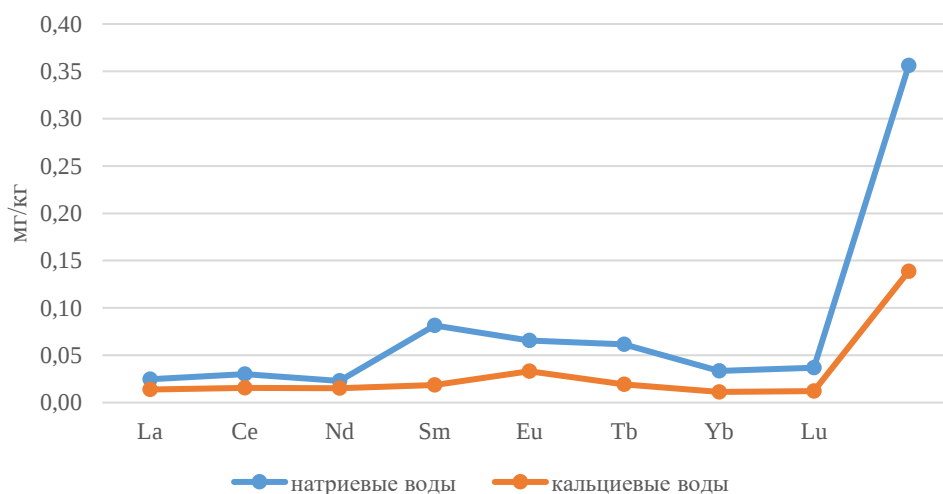


Рисунок 5.25 - Тренды нормализованных по хондриту усредненных содержаний РЗЭ в рясковых водоемах с кальциевым и натриевым типами вод

Характер распределения РЗЭ в донных илах водоемов с кальциевым и натриевым типами вод характеризуется схожим характером за исключением содержания Eu (Рисунок 5.26).

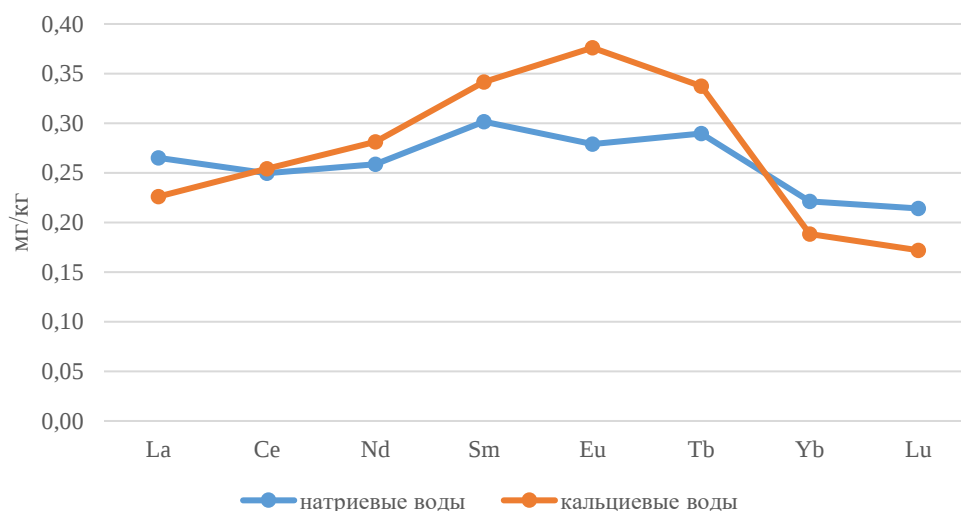


Рисунок 5.26 - Тренды нормализованных по хондриту усредненных содержаний РЗЭ донных отложений водоемов кальциевого и натриевого типов вод

Характер распределения РЗЭ в кальциевых и натриевых водах имеет кардинальные отличия в зависимости от типов вод (Рисунок 5.27). Так воды кальциевого и натриевого типов характеризуются положительной аномалией Eu. Одновременно поведение La для данных типов вод различно.

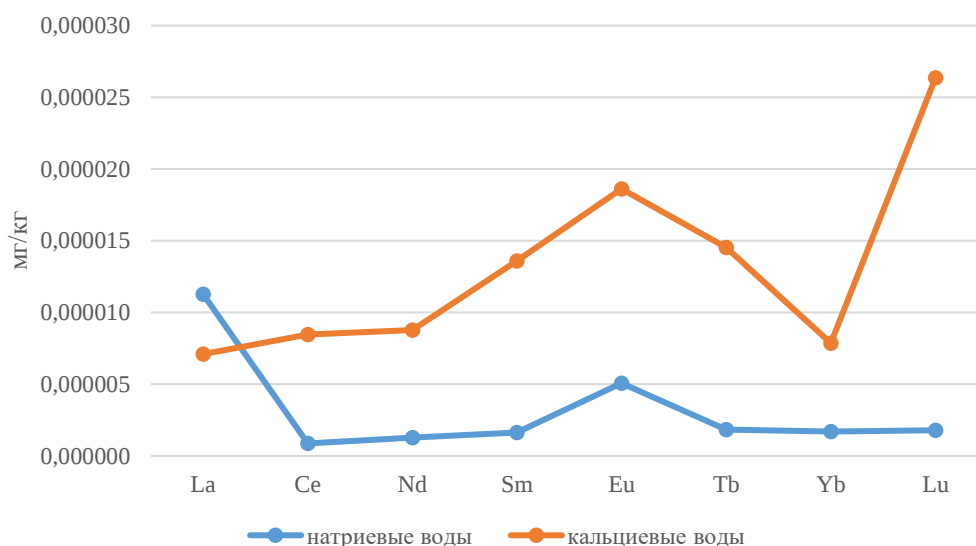


Рисунок 5.27 - Тренды нормализованных по хондриту усредненных содержаний РЗЭ в водах натриевого и кальциевого типов

В целом стоит отметить, что для всех исследуемых природных сред кальциевых водоемов характер присутствие положительной Eu-аномалии.

При анализе соотношений концентраций редкоземельных элементов в системе «вода - рясковые» и «донные – рясковые» в водоемах с кальциевым и натриевым типами вод выявлено, что содержание лантана в рясковых коррелирует с его концентрациями в донных отложениях и не зависит от типа вод (Рисунок 5.28). Подобная ситуация обнаружена и для Се (Рисунок 5.29).

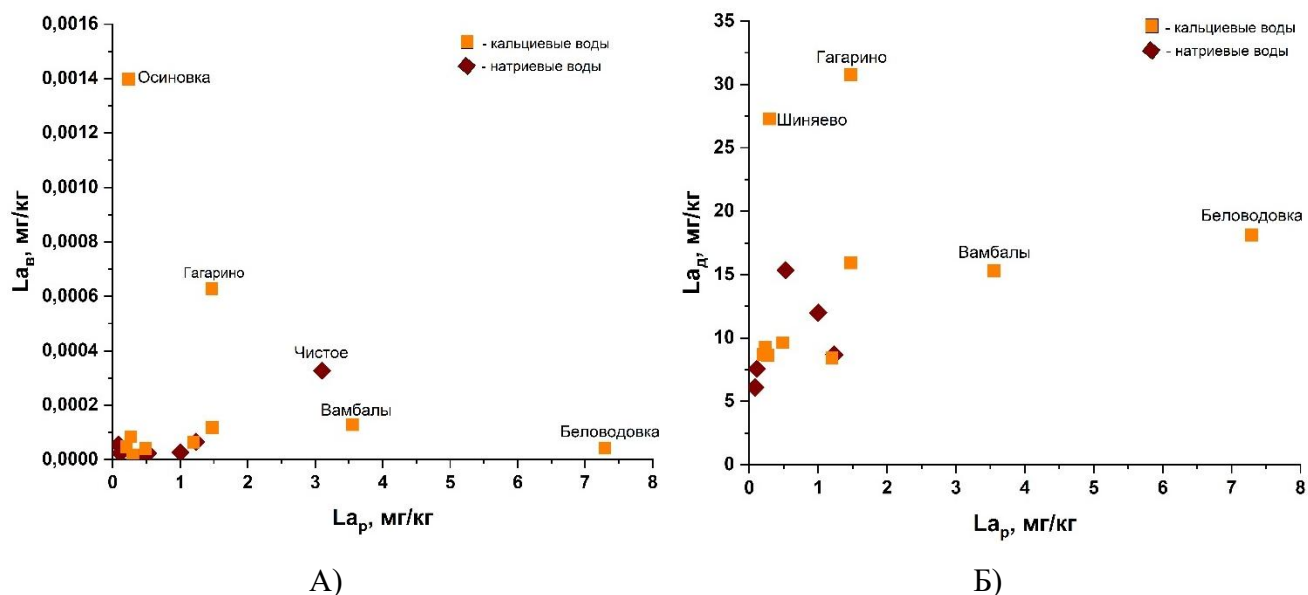


Рисунок 5.28 - Отношение La в системе «рясковые-вода» (А) и в системе «рясковые-донные отложения» (Б) водоемов с различным типом вод

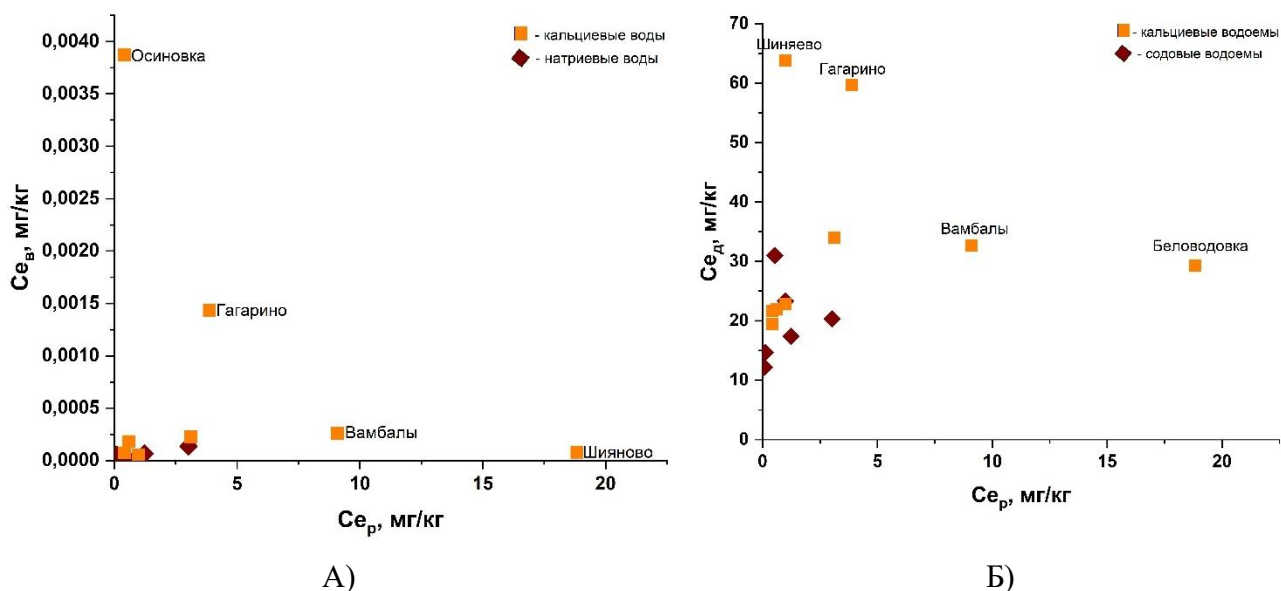


Рисунок 5.29 - Отношение Се в системе «рясковые-вода» (А) и в системе «рясковые-донные отложения» (Б) водоемов с различным типом вод

Одновременно для некоторых других РЗЭ выделить точную закономерность зависимости концентраций в рясковых относительно других исследуемых сред не предоставляется возможным, так как наблюдается различное поведение элементов в средах (Рисунки 5.30, 5.31).

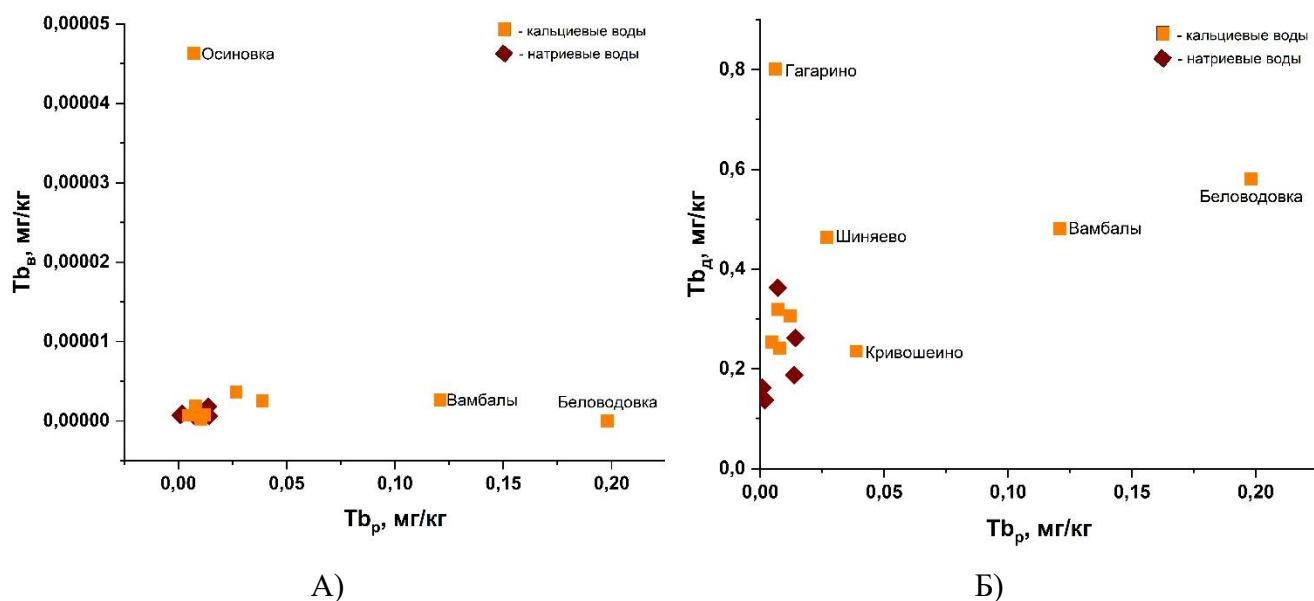


Рисунок 5.30 - Отношение Tb в системе «рясковые-вода» (А) и в системе «рясковые-донные отложения» (Б) водоемов с различным типом вод

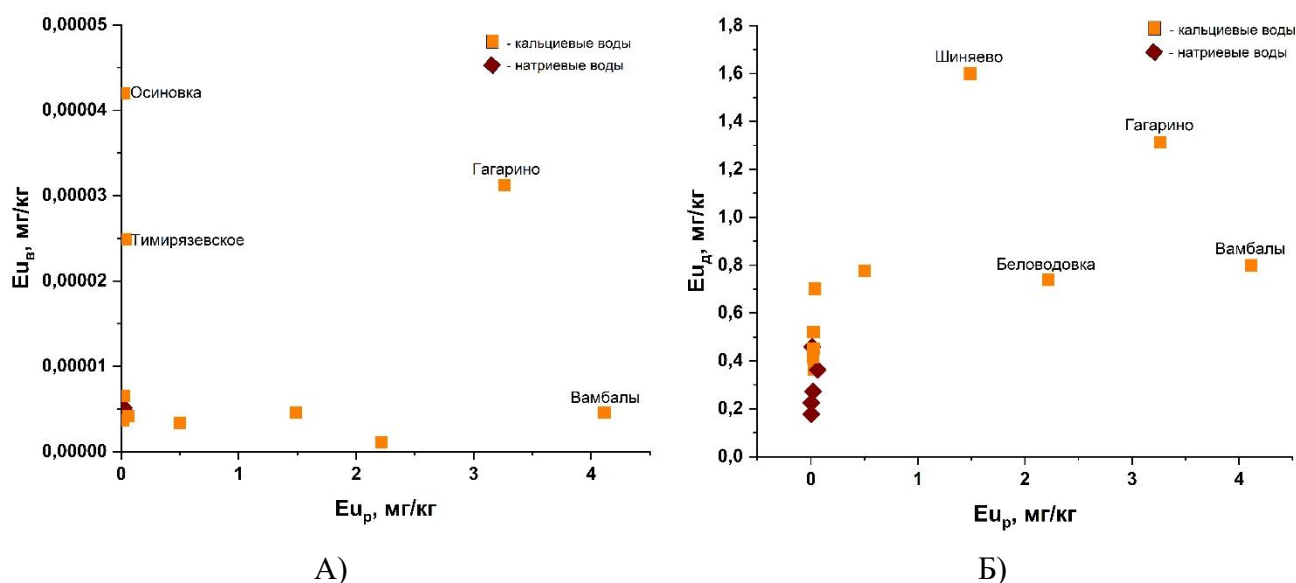


Рисунок 5.31 - Отношение Eu в системе «рясковые-вода» (А) и в системе «рясковые-донные отложения» (Б) водоемов с различным типом вод

В отношении легких и тяжелых лантаноидов в рясковых водоемов с натриевым и кальциевым типами вод выявлена схожая ситуация в части прямой линейной зависимости соотношения данных групп РЗЭ не зависимо от типа вод, где произрастали растения, что может

указывать на единый источник поступления РЗЭ, связанный преимущественно с эоловой составляющей (Рисунок 5.32). Одновременно для рясковых водоемов с натриевым типом вод Новосибирской области характерно вариативность данного соотношения от 20 до 40, а для рясковых водоемов с кальциевым типом вод Томской области от 40 до 80.

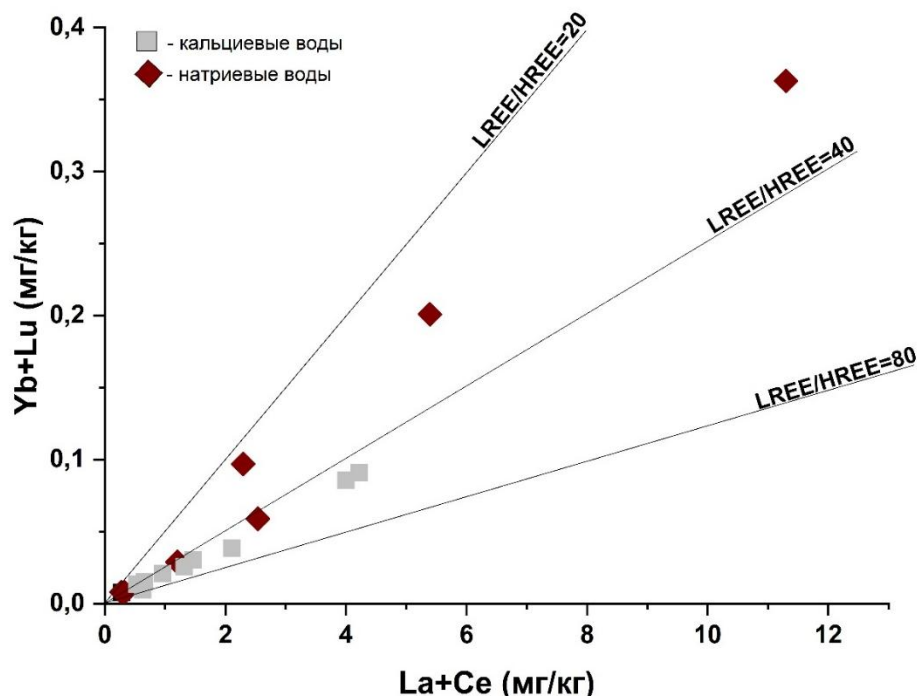


Рисунок 5.32 - Соотношение легких и тяжелых лантаноидов в рясковых водоемах с различным типом вод

Известно, что основными физическими параметрами, определяющими формирование комплексов РЗЭ в водах, являются кислотность (pH), окислительно-восстановительный потенциал (Eh), температура, а также атомный номер элемента, определяющий индивидуальные свойства лантаноида (Харитонов и др., 2018).

По результатам анализа соотношения легких, средних и тяжелых РЗЭ в исследуемых природных объектах водоемов с натриевым типом вод выявлено (Рисунок 5.33):

1. Для воды характерно концентрирование легких лантаноидов, воды водоема «Чистое» характеризуются преобладанием средних относительно других исследуемых группы РЗЭ;
2. РЗЭ в донных исследуемых районов характеризуются низкой вариативностью, преобладает средняя группа лантаноидов;
3. Соотношение РЗЭ в рясковых можно разделить на 2 характерные группы: доминирование средней группы (Барчин, Ярголь, Мостовое, Бол. Кайлы и Чистое), преобладание легкой и средней группы лантаноидов (Жилое-К, Цыбово и Песчанное).

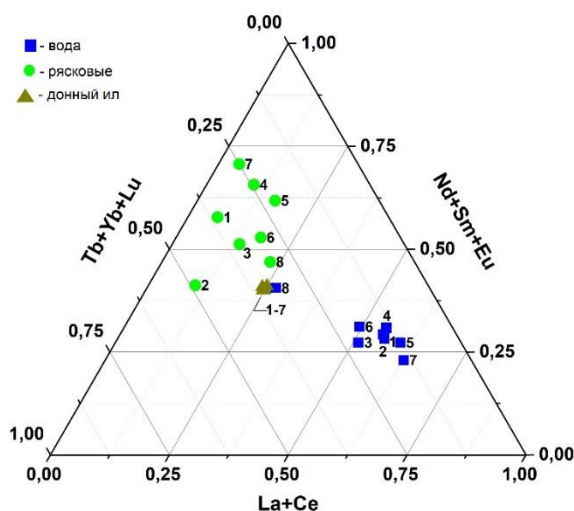


Рисунок 5.33 - Тройная диаграмма распределения РЗЭ в воде, рясковых и донных отложениях водоемов с натриевым типом вод Новосибирской области

1 – Барчин, 2 – Ярголь, 3 – Мостовое, 4 - Жилое К, 5 – Цыбово, 6 - Бол, Кайлы, 7 – Песчаное, 8 – Чистое

Воды кальциевого типа Томской области относительно степени концентрирования РЗЭ можно разделить на 3 характерные группы (Рисунок 5.34):

- преобладание в составе легких и средних лантаноидов (Новокусково, Караколь, Шиняево, Беловодовка, Жарковка);
- доминирование средней группы лантаноидов (Ерестная, Соколовска, Гагарино, Десятово, Шиняево, Вамбалы, Чажемто);
- преобладание в составе средних и тяжелых лантаноидов (Кривошеино)

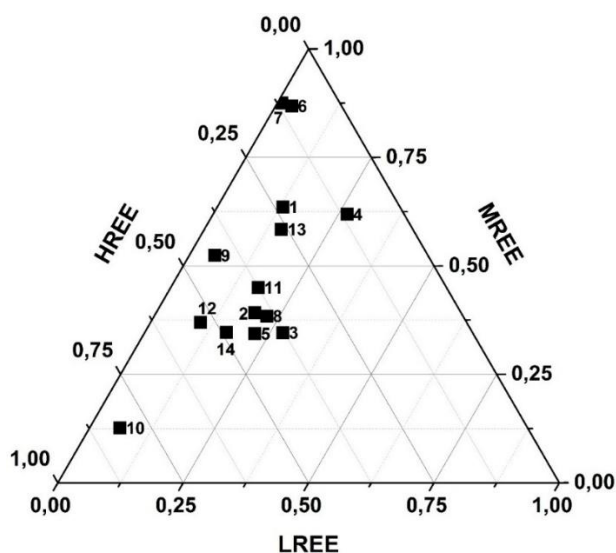


Рисунок 5.34 - Тройная диаграмма распределения РЗЭ в воде кальциевого типа на территории Томской области

1,5 - д.Шиняево, 2 - д.Гагарино, 3 - д.Вамбалы, 4 - д.Беловодовка, 6 - д.Новокусково, 7 – д.Караколь, 8 - в д.Десятово, 9 - д.Ерестная, 10 - Кривошеино, 11, 12 - Соколовска, 13 – Жарковка (р.Карлыгач), 14 - Чажемто (р.Чая)

Геохимическая ситуация относительно накопления РЗЭ рясковыми частично соотносится с водой и донными отложениями. Рясковые Томской области характеризуются доминированием средней группы лантаноидов в составе, за исключением макрафитов из 3х населенных пунктов, где наблюдается рост концентраций тяжелых лантаноидов (Озерное и Боровое озеро (Колпашевский район), Пионерный (Каргасокский район) (Рисунок 5.35).

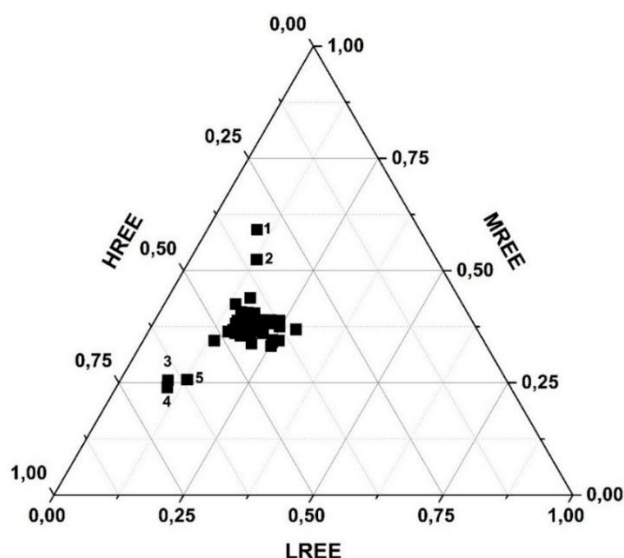


Рисунок 5.35 - Тройная диаграмма распределения РЗЭ в рясковых на территории Томской области (1 – Володино, 2 – Асино (пр.Чулым), 3 – Озерное, 4 - Боровое озеро, 5 – Пионерный)

Одним из мнений исследователей в отношении характера поступления химических элементов в растения семейства рясковые является поступление из воды, где она произрастает (Landolt, Kandeler, 1987; Vocuk et al, 2013; Sasmaz et al, 2016). Для доказательства или опровержения данного утверждения нами детально изучена специфика концентрирования рясковыми La и Ce, а также его взаимосвязь с гидрогеохимическими показателями воды, где она произрастает.

По результатам рассчитанного La/Ce отношения натриевые воды характеризуются преобладанием La над Ce, в то время как кальциевые воды характеризуются полностью противоположенной ситуацией (Рисунок 5.36). Что соотносится с гидрогеохимическими особенностями поведения данных элементов в исследуемых типах вод (Харитонов и Вах, 2013)

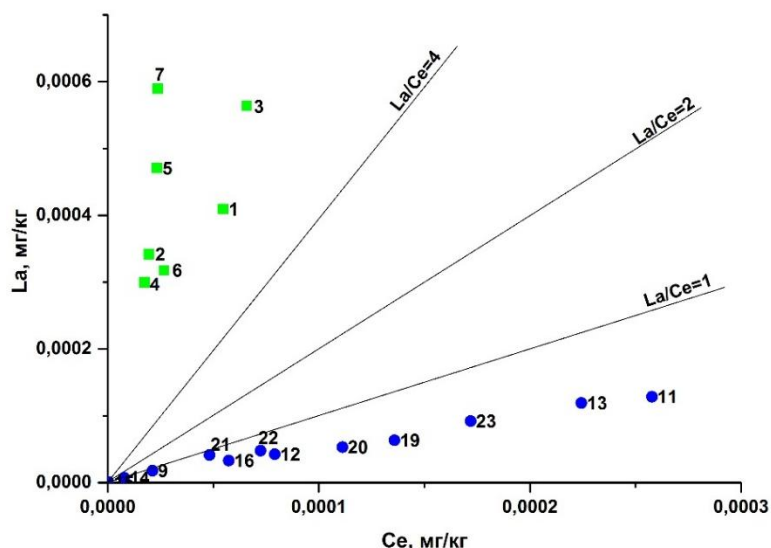


Рисунок 5.36 - Соотношение La/Ce в натриевых водах (зеленый квадрат) и кальциевых водах (синий круг):

1 – Пресное; 2 – Цыбово; 3 – Бол, Кайлы; 4 – Чистое; 5 – Барчин; 6 – Мостовое; 7 – Песчаное; 8 – Жилое К; 9 – Шиняево; 10 – Гагарино; 11 – Вамбалы; 12 – Беловодовка; 13 – Шияново; 14 – Новокусово; 15 – Караколь; 16 – Десятово; 17 – Ерестная; 18 – Кривошеино; 19 – Соколовка; 20 – Жарковка (заводь р.Карлыгач); 21 – Чажемто; 22 – Осиновка (заводь р. Кумлова); 23 – Тимирязевское (оз. Песчанное)

При этом в рясковых наблюдается постоянное преобладание Ce над La не зависима от типа вод (Рисунок 5.37), что соотносится с поведением данных элементов в донных отложениях исследуемых водоемов (Рисунок 5.38).

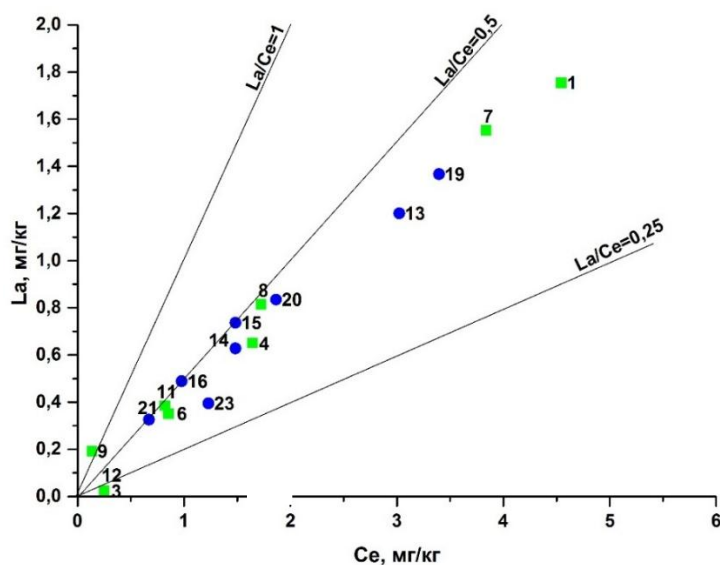


Рисунок 5.37 - Соотношение La/Ce в рясковых водоемах с натриевым типом вод (зеленый квадрат) и с кальциевым типом вод (синий круг):

1 – Пресное; 2 – Цыбово; 3 – Большие Кайлы; 4 – Чистое; 5 – Барчин; 6 – Мостовое; 7 – Песчанное; 8 – Жилое К; 9 – Шиняево; 10 – Вамбалы; 11 – Беловодовка; 12 – окраина Шияново; 13 – Новокусово; 14 – Караколь; 15 – Девяткино; 16 – Ерестная; 17 – Кривошеино; 18 – Соколовка; 19 – Жарковка (заводь р.Карлыгач); 20 – Чажемто; 21 – Тимирязевское (оз. Песчанное)

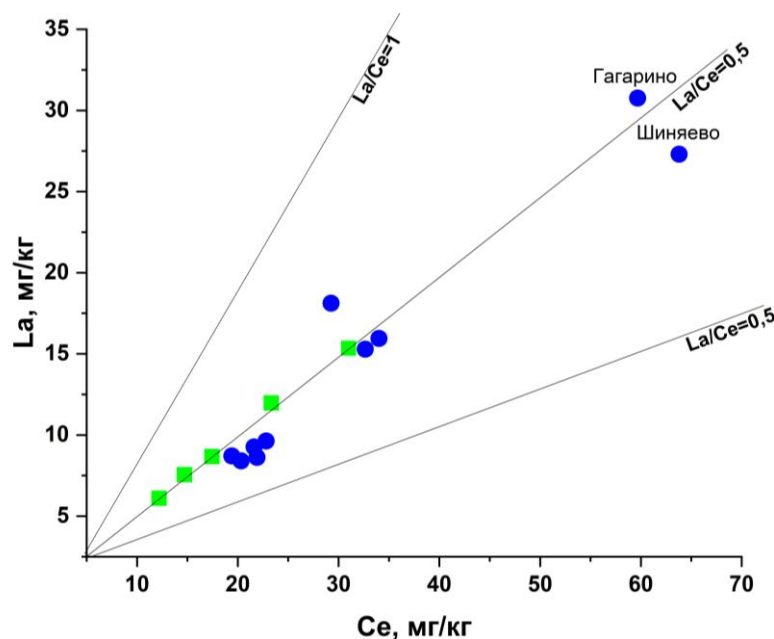


Рисунок 5.38 - Соотношение La/Ce в донных отложениях водоемов с натриевым типом вод (зеленый квадрат) и с кальциевым типом вод (синий круг):

Согласно работам многих авторов, вода является основным источником поступления элементов в исследуемые растения через корневую систему (Landolt, Kandeler, 1987; Vocuk et al, 2013; Sasmaz et al, 2016). Но полученные нами результаты не исключают высокую долю влияния эолового привноса, сорбцию пыли фитомассой. Примером могут являться полученные данные по концентрированию легких лантаноидов рясковыми. Учитывая, что по литературным данным поведение La зависит от щелочности вод (в высоко щелочных водах $pH > 9,5$ значения La максимальны), полученные результаты показывают, что La/Ce отношение в рясковых не зависит от типа вод, где они произрастали, сохраняется постоянная закономерность: в рясковых Ce больше, чем La. Данные результаты еще требуют детальной проработки и дальнейшего обсуждения.

Поступление в рясковые РЗЭ преимущественно не с водой, а эоловым привносом подтверждаются результатами СЭМ.

По результатам СЭМ в рясковых Томской области были обнаружены частицы со схожими спектрами химического состава их поверхностей (Рисунки 5.39-5.41). Спектры данных минеральных агрегатов представлены преимущественно церием, лантаном, ниодимом, торием и фосфором и могут быть идентифицированы как монацит $(Ce, La, Nd...) [PO_4]$ (?) (размеры частиц 1-2 микрон).

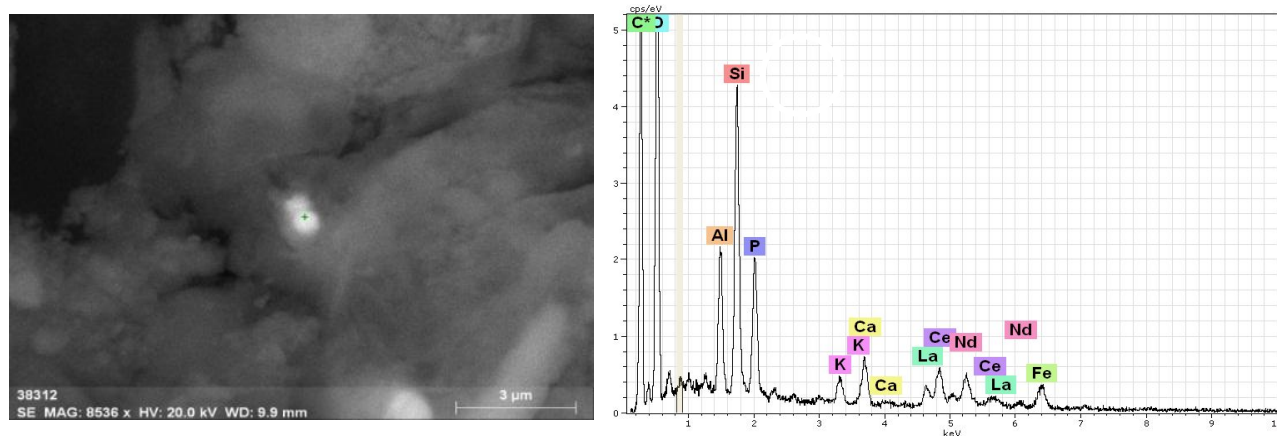


Рисунок 5.39 - Снимок и энерго-дисперсионный спектр частиц на поверхности ряковых (н.п. Мельниково)

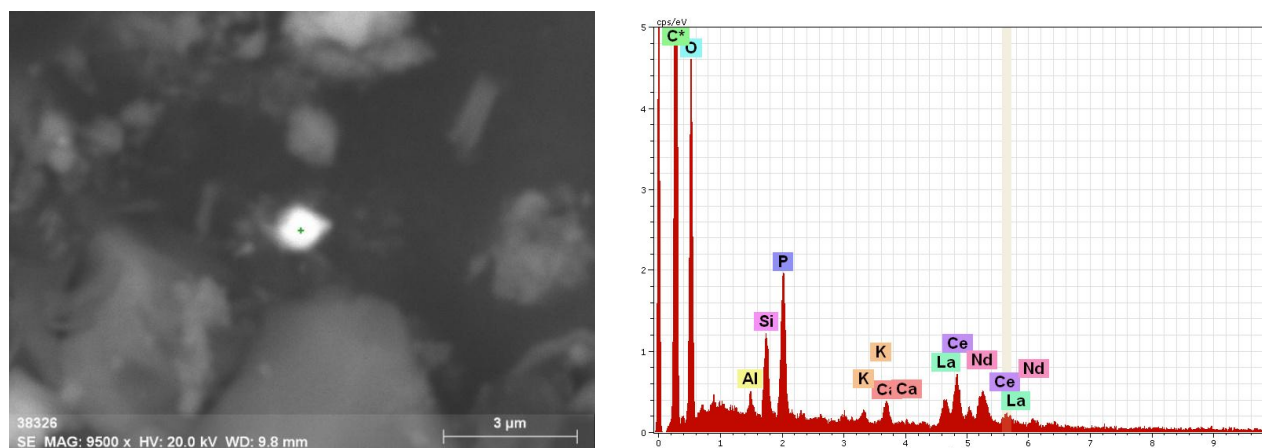


Рисунок 5.40 - Снимок и энерго-дисперсионный спектр частиц на поверхности ряковых (н.п. Мельниково)

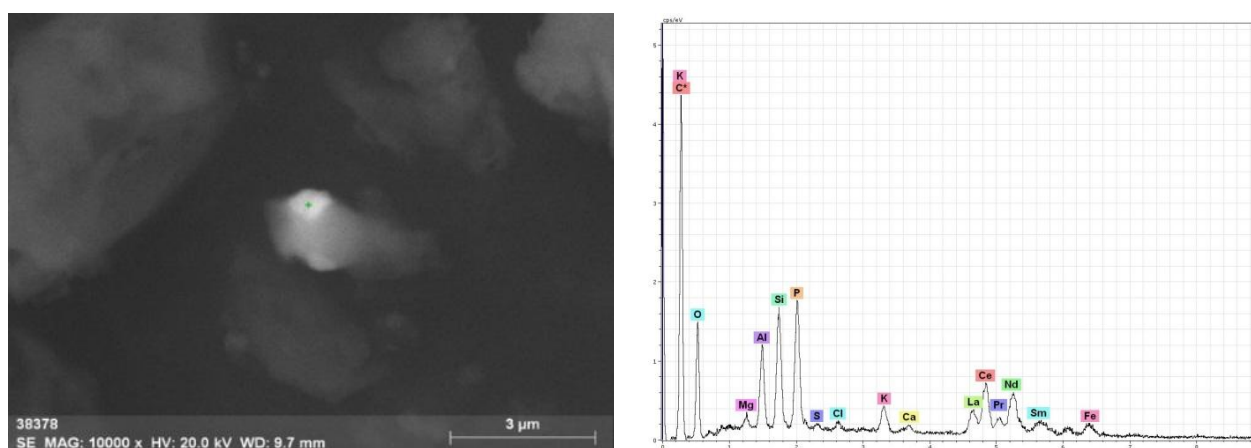


Рисунок 5.41 - Снимок и энерго-дисперсионный спектр частиц на поверхности ряковых (н.п. Наумовка)

С целью определения степени влияния эолового привноса на концентрирование РЗЭ и других элементов ряковыми, выполнено озоление 12-ти проб исследуемых растений Томской

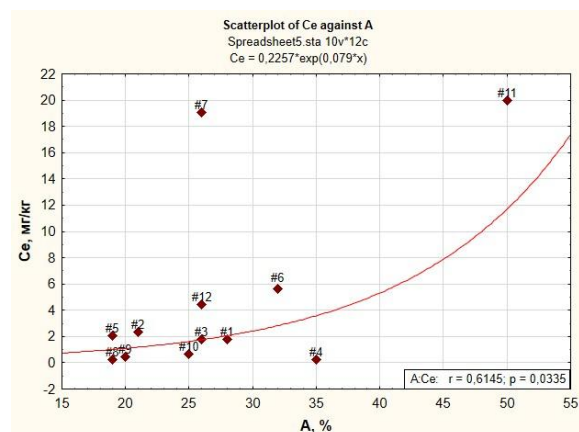
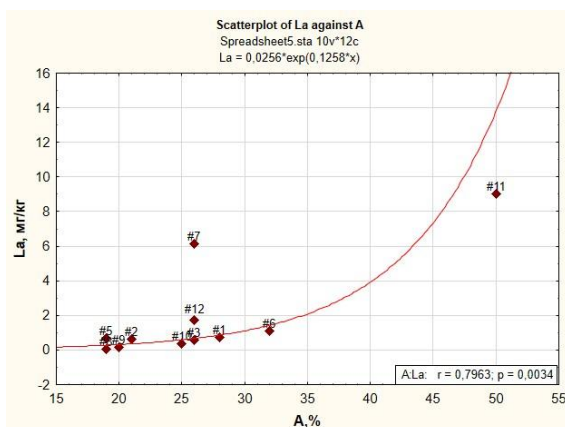
области, элементный состав которых ранее анализировался в воздушно-сухом состоянии. Выборка осуществлялась по принципу отбора проб растений, в воздушно-сухом состоянии которых обнаружены максимальные содержания, близкие к среднему по региону и наименьшие концентрации анализируемых элементов. Результаты выполненного анализа представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 - Коэффициенты озоления и зольность проб рясовых на территории Томской области

п/п	Район	Наименование места отбора	Вес до озоления, г	Вес после, г	Коэффициент озоления	Зольность (А)
1	Томский	Черная речка	4,83	1,33	3,6	28%
2	Колпашевский	Большая Саровка	5,26	1,08	4,9	21%
3	Асиновский	Ягодное	4,05	1,07	3,8	26%
4	Кожевниковский	Кожевниково	4,87	1,69	2,9	35%
5	Шегарский	Жарковка, р. Карлыгач-1	3,12	0,59	5,3	19%
6	Кожевниковский	Осиновка, р.Кумлова	2,76	0,88	3,1	32%
7	Колпашевский	Боровое озеро	1,74	0,46	3,8	26%
8	Томский	Асино, пр. Чулыма	2,63	0,5	5,3	19%
9	Александровский	Стрежевой	2,62	0,51	5,1	20%
10	Томский	Малиновка	2,86	0,7	4,0	25%
11	Бакcharский	около Высокого Яра	1,08	0,54	2,0	50%
12	Томский	Надежда	3,78	0,98	3,8	26%

Согласно Таблице, зольность в рясовых варьируется от 19% до 50%, коэффициент озоления, представляющий соотношение веса проб рясовых до озоления и после, варьирует от 2 до 5.

Так для некоторых РЗЭ (La, Ce, Eu) прослеживается условно прямая зависимость их содержаний в рясовых от зольности (Рисунки 5.42, 5.43), что еще раз может подтверждать основной источник их поступления не из воды.

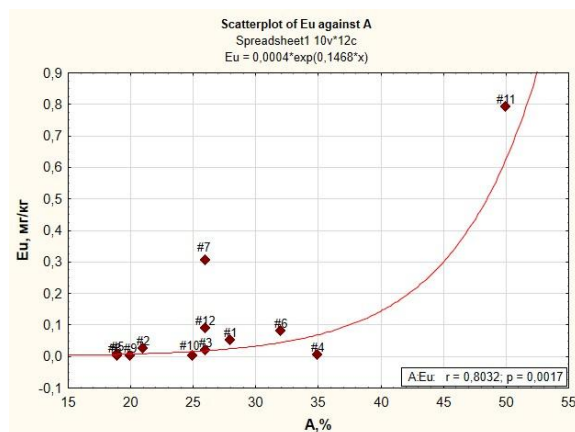


А)

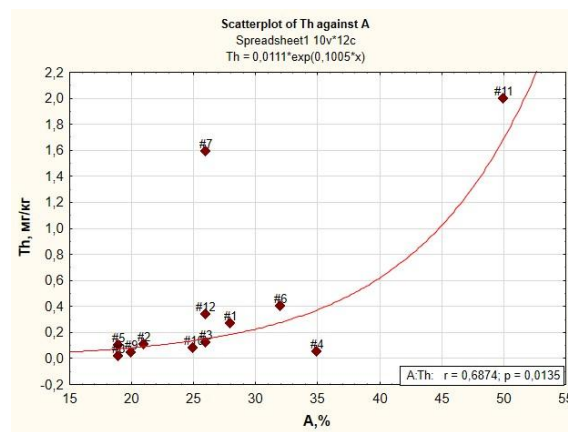
Б)

Рисунок 5.42 - Зависимость содержания La (А) и Се (Б) от зольности в рясковых: Условные обозначения представлены в таблице 5.6

Зависимость концентраций элементов в рясковых от зольности были также обнаружены для Th и Sc (Рисунок 5.43, 5.44).



А)



Б)

Рисунок 5.43 - Зависимость содержания La (А) и Се (Б) от зольности в рясковых: Условные обозначения представлены в таблице 5.6

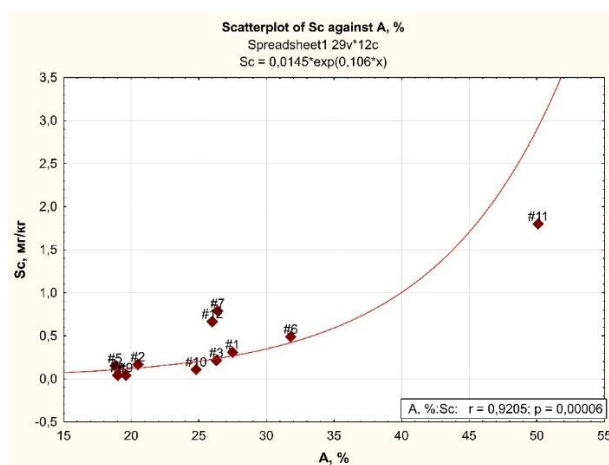


Рисунок 5.44 - Зависимость содержания Sc от зольности в рясковых: Условные обозначения представлены в таблице 5.6

Учитывая зависимость значений концентраций вышеописанных элементов рясковых от степени зольности, а также беря во внимание результаты КБП и Кк. Основной источник поступления данных элементов являться именно золотый привнос.

Полученные результаты демонстрируют влияние на формирование элементного состава рясковых не только воды, но и пылевого привноса может быть весьма существенна. Стоит обратить внимание, что поверхность листца рясковых неравномерная и характеризуется шероховатостью, что может влиять на высокую адсорбционную способность рясковых.

При использовании СЭМ нами зарегистрированы и случаи образования значительной площади концентрирования минеральных части на поверхности растения (Рисунок 5.45). Преимущественно такие площадки по элементному составу сложены макроэлементами (K, Ca, Si, Cl) преимущественно.

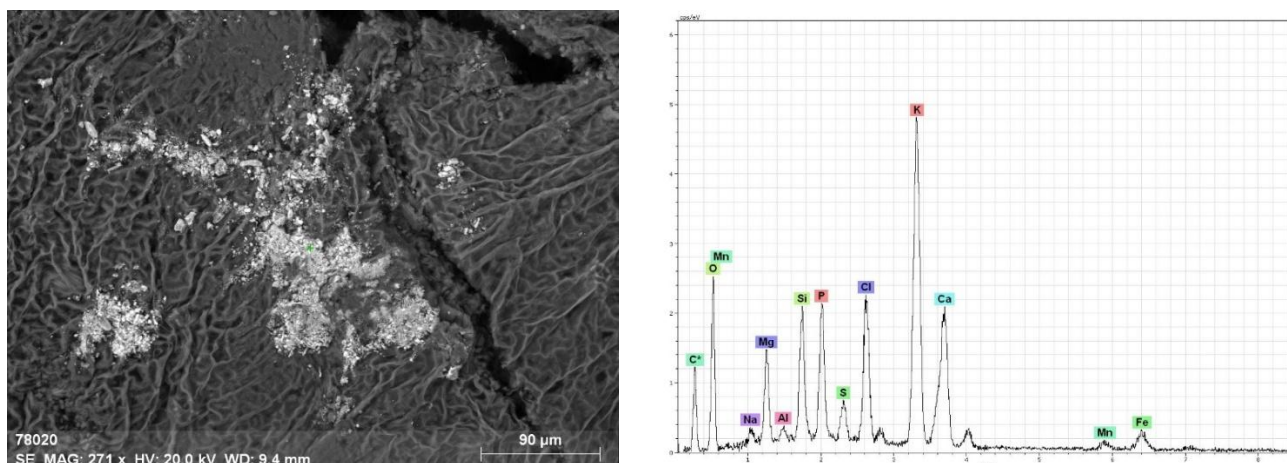


Рисунок 5.45 - Снимок и энерго-дисперсионный спектр частиц, локализованных на внешней поверхности листа рясовых (Томская область)

Для большего понимания степени влияния терегенной составляющей на элементный состав рясовых выполнена работа по определению степени его взаимосвязи с литогеохимической обстановкой исследуемой территории.

За основу взята Геохимическая карта России масштабом 1:10 000 000 (Смыслов, 1995). Учитывая мелкомасштабность используемого материала, рассматривалась концентрация суммы элементов в рясовых, находящиеся в одной геохимической группе (Рисунок 5.46). Нами выполнено соотношение содержаний суммы элементов в рясовых, сгруппированных по геохимической классификации В. М. Гольдшмидтом (1924), с геохимической характеристикой структурно-формационных комплексов исследуемой территории.

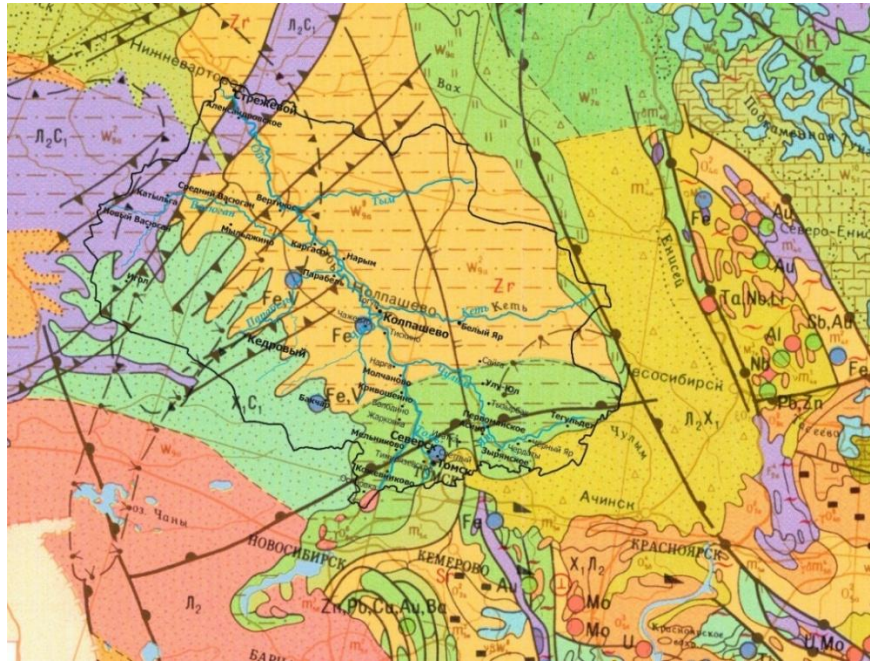


Рисунок 5.46 - Фрагмент геохимической карты России (Смыслов, 1995)

Согласно полученных результатов распределения валового содержания типов химических элементов в рясковых относительно геохимической специализации исследуемой территории, выявлена зависимость элементного состава рясковых от металлогении района ее произрастания.

Выполнено нормирование валовых содержаний суммы элементов каждой геохимической группы к кларку ноосферы (Глазовский, 1982) и соотнесение его с литогеохимической обстановкой (Рисунки 5.47-5.49).

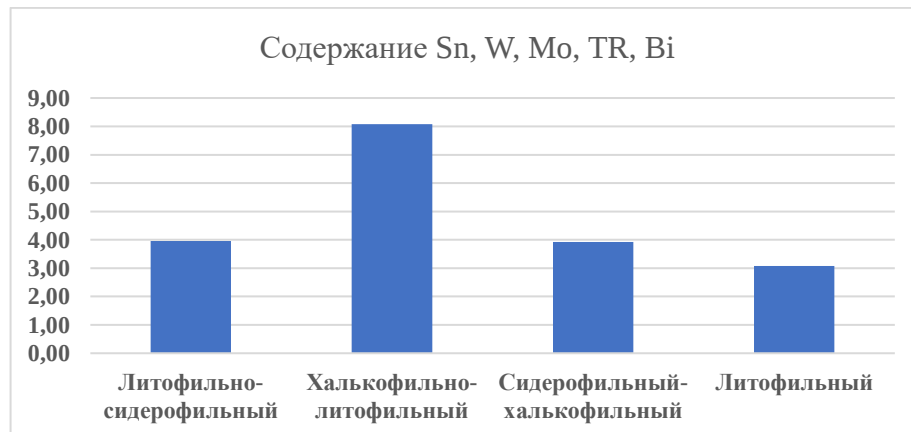


Рисунок. 5.47 - Кк относительно кларка группы литофильных элементов (Sn, W, Mo, TR, Bi) в рясковых в зависимости от района произрастания

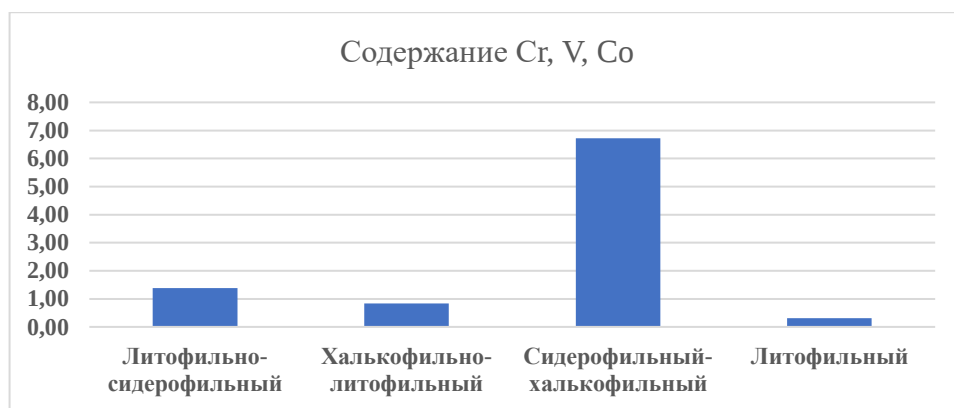


Рисунок 5.48 - Кк относительно кларка группы сидерофильных элементов (Cr, V, Co) в рясковых в зависимости от района произрастания

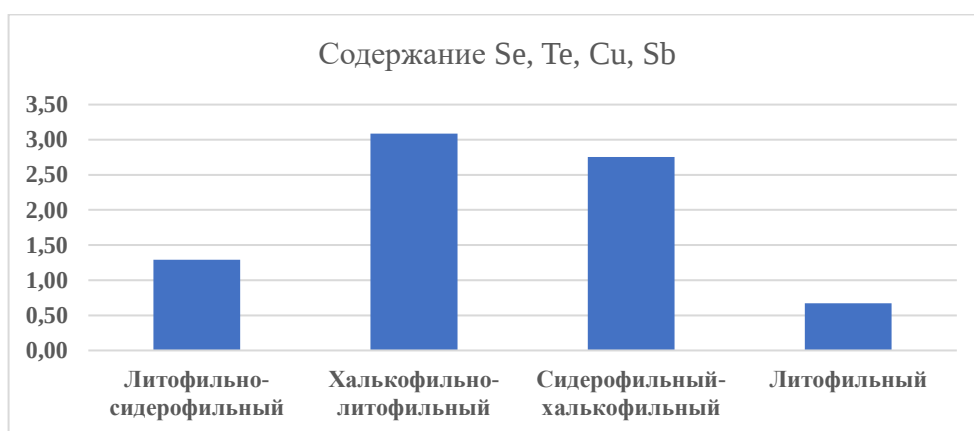


Рисунок 5.49 - Кк относительно кларка группы халькофильных элементов (Se, Te, Cu, Sb) в рясковых в зависимости от района произрастания

Для каждой группы рясковых, произрастающей на территории того или иного геохимического типа, рассчитаны геохимический ряды относительно кларка ноосферы, сводные результаты которых представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 - Характер концентрирования хим. элементов рясковыми в зависимости от геохимического типа района произрастания

Геохимический тип территории произрастания	Кк>10	Кк от 10 до 8	Кк от 5 до 8	Кк от 3 до 5	Кк от 1 до 3
Литофильно-сидерофильный	Pb, Mn	Ba, Bi, Au	P, B	Sr, Ag	Ag, Te, As, Cd, K, Co, Br
Халькофильно-литофильный	Pb, P, Mn	B, Bi		Ba, Ag, Au	Sr, K, As, Te, Mo, Br, Cd, Se
Сидерофильный-халькофильный	Pb, Au, B, Mn	P	Cr	Ba, Mo, Sr, Ag, Te	As, Bi, K, Ca, Se, Br, Cs, Zn
Литофильный	Ag, Pb, B, P	Au		Ba, Te, Sr	Br, Mo, K, As, Bi, Ca

Так полученные результаты в первую очередь коррелируют именно с металлогеохимической обстановкой территории.

Детально изучен элементный состав рясковых, произраставших в водоемах с двумя типами вод, натриевым (Новосибирская обл.) и кальциевым (Томская область).

Выполнен анализ специфики концентрирования элементов рясковыми в системе «вода-рясковые-донные отложения».

Полученные результаты могут говорить о влиянии на сорбционную способность рясковых не только типа вод, но и эолового привноса.

Наблюдается различный характер концентрирования элементов редкоземельной и радиоактивной группы рясковыми рнатриевых и кальциевых вод.

Мы предполагаем, что такое поведение Th и U в первую очередь связано с различными источниками их поступления.

Полученные результаты показывают, что La, Ce и их отношение в рясковых не зависит от типа вод, где они произрастали, сохраняется постоянная закономерность: в рясковых Ce больше, чем La.

Поступление в рясковые РЗЭ преимущественно не с водой, а с эоловым привносом подтверждаются результатами СЭМ.

Основным фактором формирования микроэлементного состава рясковых является лито-геохимическая специфика территорий, и зависит от эолового привноса, наличия зоны сноса и т.д. Влияние эолового привноса на характер концентрирования элементов рясковыми в первую очередь проявляется в индикаторных соотношениях радиоактивных и редкоземельных элементов.

Таким образом элементный состав рясковых отражает как состав вод по макроэлементному составу, так и эоловый привнос по концентрированию микроэлементов, что позволяет использовать ее в качестве биогеоиндикатора территорий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растения семейства рясковые являются уникальным объектом для геоэкологического мониторинга в следствие простой морфологии и широкого ареала произрастания, в том числе и на территории селитебных зон России, представляющую наибольшую значимость с точки зрения экогеохимической ситуации.

Большинство существующих научных трудов, изучающих элементный состав рясковых как биогеоиндикатора состояния окружающей среды малочислены и в основном представлены в комплексных геоэкологических исследованиях, которые основываются на сопоставлении сорбционных способностей различных компонентов окружающей среды.

Впервые рассчитано среднее содержание 28 химических элементов в водных растениях семейства рясковые (*Lemnaceae*), произрастающих на селитебных территориях России.

Выявлено, что широким спектром элементов, концентрации которых выше средних величин во всей выборке рясковых, характеризуются населенные пункты, отличающиеся высокой степенью урбанизации и техногенным прессингом (гг. Санкт-Петербург, Ставрополь, Хабаровск, Красноярск и Томск), в то время как природная геохимическая специализация территории отражается в водных растениях повышенными содержаниями элементов, поступающих преимущественно с акцессорными минералами (с. Газимурский Завод).

Получена информация о среднем содержании ртути в пресноводных растениях семейства рясковых (*Lemnaceae*) на территории России (среднее геометрическое – 14,7 нг/г, среднее арифметическое – 18 нг/г).

Аномальные концентрации ртути в рясковых обнаружены для территорий, которые характеризуются наличием его потенциального техногенного источника (заводы по производству каустической соды и хлора ртутным методом, углехимическая промышленность, а также зоны, отличающиеся высокой частотой встречаемости крупных техногенных объектов на локальной территории).

Степень воздействия промышленных объектов на концентрирование ртути рясковыми ярко продемонстрированы на территории Томской области, Томского района. Участки с высоким содержанием поллютанта в рясковых сконцентрированы в зоне, характеризующейся наибольшим техногенным прессингом, также наблюдается увеличение концентраций ртути по мере приближения к источнику загрязнения.

Впервые было рассчитано среднее содержание 28 химических элементов в водных растениях семейства рясковые (*Lemnaceae*), произрастающих на территории Томской области.

Согласно полученным данным, эко-геохимическая обстановка Томской области по данным элементного состава рясковых сформированы в следствии влияния природно-техногенных факторов, которые в первую очередь представлены горнодобывающей отраслью.

Детально изучен элементный состав рясковых, произраставших в водоемах двух типов натриевые (Новосибирская обл.) и кальциевые (Томская область).

Выполнен анализ специфики концентрирования элементов рясковыми в системе «вода-ряское-донные отложения».

Полученные результаты по КБП и Кк могут говорить и о влиянии на сорбционную способность рясковых не столько типа вод, сколько экогеохимической обстановки территории произрастания для некоторого спектра элементов.

Наблюдается различный характер концентрирования элементов редкоземельной и радиоактивной группы рясковыми натриевых и кальциевых вод.

Поступление в рясковые РЗЭ преимущественно не с водой, а с золовым привносом могут подтверждаться и результатами СЭМ.

Основным фактором формирования элементного состава рясковых является лито-геохимическая специфика территорий, и зависит от золового привноса, наличия зоны сноса и т.д. Влияние золового привноса на характер концентрирования элементов рясковыми в первую очередь проявляется в индикаторных соотношениях радиоактивных и редкоземельных элементов.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

РФ – Российская Федерация

НГДК - нефте-газодобывающий комплекс

ИНАА - инструментальный нейтронно-активационный анализ

ICP-MS - масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ТПУ – Томский политехнический университет

НОЦ – научно-исследовательский центр

ВВР – высшие водные растения

РЗЭ - редкоземельные элементы

ДО - донные отложения

ИШПР - Инженерная школа природных ресурсов

МИНОЦ - Международный инновационный научно-образовательный центр

ААС – атомно-абсорбционный спектрометр

ПДК - предельно допустимая концентрация

ФО – Федеральный округ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ГОК - горно-обогатительный комбинат

СФО - Сибирский федеральный округ

СКО – среднеквадратичное отклонение

СПУ - Северный промышленный узел

СХК – Сибирский химический комбинат

КТСЗ - Колывань-Томская складчатая зона

КБП - коэффициент биологического поглощения

Биогеоиндикаторы — это живые организмы, элементный состав которых может использоваться для оценки состояния окружающей среды

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Axtell, N.R. Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor* / N. R. Axtell, S. P. Sternberg, K. Claussen // *Bioresource technology*. – 2003. – Vol. 89. – №. 1. – P. 41-48.
2. Böcük, H. Assessment of *Lemna gibba* L.(duckweed) as a potential ecological indicator for contaminated aquatic ecosystem by boron mine effluent / H. Böcük, A. Yakar, O. C. Türker // *Ecological indicators*. – 2013. – Vol. 29. – P. 538-548.
3. Boonyapookana, B. Phytoaccumulation and phytotoxicity of cadmium and chromium in duckweed *Wolffia globosa* / B. Boonyapookana, E. S. Upatham, M. Kruatrachue et al. // *International Journal of Phytoremediation*. – 2002. – Vol. 4. – №. 2. – P. 87-100.
4. Cayuela, M.L. Duckweed (*Lemna gibba*) growth inhibition bioassay for evaluating the toxicity of olive mill wastes before and during composting / M. L. Cayuela, P. Millner, J. Slovin // *Chemosphere*. – 2007. – Vol. 68. – №. 10. – P. 1985-1991
5. Ceschin, S. Phytoremediation potential of the duckweeds *Lemna minuta* and *Lemna minor* to remove nutrients from treated waters / S. Ceschin, M. Crescenzi, M. A. Iannelli // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – Vol. 27. – №. 13. – P. 15806-15814.
6. Chandra, P. Chromium accumulation and toxicity in aquatic vascular plants / P. Chandra, K. Kulshreshtha // *The Botanical Review*. – 2004. – Vol. 70. – №. 3. – P. 313-327.
7. Chytrý, M. Vegetace České republiky 3. Vodní a mokřadní vegetace / Chytrý, M – Praha: Academia, 2011. – 828 p.
8. Ekperusi, A. O. Assessing and modelling the efficacy of *Lemna paucicostata* for the phytoremediation of petroleum hydrocarbons in crude oil-contaminated wetlands / A. O. Ekperusi, E. O. Nwachukwu, F. D. Sikoki // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – №. 1. – P. 8489
9. DeForest, D. K. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: the inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration / D. K. DeForest, K. V. Brix, W. J. Adams // *Aquatic toxicology*. – 2007. – Vol. 84. – №. 2. – P. 236-246.
10. Depledge, Models of regulation and accumulation of trace metals in marine invertebrates / M. H. Depledge, P. S. Rainbow // *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Comparative Pharmacology*. – 1990. – Vol. 97. – №. 1. – P. 1-7.
11. Deshwal, S. Exercising hybrid statistical tools GA-RSM, GA-ANN and GA-ANFIS to optimize FDM process parameters for tensile strength improvement / S. Deshwal, A. Kumar, D. Chhabra // *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*. – 2020. – Vol. 31. – P. 189-199.
12. El-Shinawy, R. M. Retention of radionuclides by some aquatic fresh water plants / R. M. Shinawy, W. E. Abdel-Malik // *Hydrobiologia*. – 1980. – Vol. 69. – P. 125-129.

13. Favas, P. J. Accumulation of arsenic by aquatic plants in large-scale field conditions: opportunities for phytoremediation and bioindication / P. J. Favas, J. Pratas, M. N. Prasad // *Science of the total Environment*. – 2012. – Vol. 433. – P. 390-397.
14. Favas, P. J. Biogeochemistry of uranium in the soil-plant and water-plant systems in an old uranium mine / P. J. Favas, J. Pratas, S. Mitra et al. // *Science of the Total Environment*. – 2016. – Vol. 568. – P. 350-368
15. Gaillardet, J. Trace elements in river waters / J. Gaillardet, J. Viers, B. Dupre // *Treatise on geochemistry*. – 2003. – Vol. 5. – P. 605.
16. Goswami, L. Vermicomposting of tea factory coal ash: metal accumulation and metallothionein response in *Eisenia fetida* (Savigny) and *Lampito mauritii* (Kinberg) / L. Goswami, S. Sarkar, Y. Mukherjee et al. // *Bioresource technology*. – 2014. – Vol. 166. – P. 96-102.
17. Hattink, J. Uptake, biotransformation, and elimination of ⁹⁹Tc in duckweed / J. Hattink, A. V. Harms, J. J. De Goeij // *Science of the total environment*. – 2003. – Vol. 312. – №. 1. – P. 59-65.
18. Hattink, J. Uptake kinetics of ⁹⁹Tc in common duckweed / J. Hattink, J. J. de Goeij, H. T. Wolterbeek // *Environmental and experimental botany*. – 2000. – Vol. 44. – №. 1. – P. 9-22.
19. Holshof, G. Eendenkroos: van afval tot veevoer = Duckweed from waste to animal feed / G. Holshof, I. E. Hoving, E. Peeters // *Wageningen UR Livestock Research*. - 2010. – №. 306. – P. 101-113.
20. Kadono, Y. Occurrence of aquatic macrophytes in relation to pH, alkalinity, Ca⁺⁺, Cl⁻ and conductivity // *Japanese Journal of Ecology*. – 1982. – Vol. 32. – №. 1. – P. 39-44.
21. Kanoun-Boulé, M. Ecophysiological tolerance of duckweeds exposed to copper / M. Kanoun-Boulé, J. A. Vicente, C. Nabais et al. // *Aquatic toxicology*. – 2009. – Vol. 91. – №. 1. – P. 1-9.
22. Kehrig, H. A. The relationships between mercury and selenium in plankton and fish from a tropical food web / H. A. Kehrig, T. G. Seixas, E. A. Palermo et al. // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2009. – Vol. 16. – P. 10-24.
23. Kreider, A. N. Duckweed as an agricultural amendment: nitrogen mineralization, leaching, and sorghum uptake / A. N. Kreider, P. Fernandez, M. A. Bruns // *Journal of environmental quality*. – 2019. – Vol. 48. – №. 2. – P. 469-475.
24. Kumar, S. Phytoremediation capabilities of *Salvinia molesta*, water hyacinth, water lettuce, and duckweed to reduce phosphorus in rice mill wastewater / S. Kumar, S. Deswal // *International journal of phytoremediation*. – 2020. – Vol. 22. – №. 11. – P. 1097-1109.
25. Jäger, R. International society of sports nutrition position stand: probiotics / R. Jäger, A. E. Mohr, K. C. Carpenter et al. // *Journal of the International Society of Sports Nutrition*. – 2019. – Vol. 16. – P. 1-44.

26. Landolt, E. Biosystematic investigations in the family of duckweeds (Lemnaceae), Vol. 4: the family of Lemnaceae-a monographic study, Vol. 2 (phytochemistry, physiology, application, bibliography). Veroeffentlichungen des Geobotanischen Instituts der ETH / E. Landolt, R. Kandeler. – Switzerland: Stiftung Ruebel, 1987. - 317 p.
27. Leng, R. A. Duckweed: A tiny aquatic plant with enormous potential for agriculture and environment / R. A. Leng. – Rome: FAO Publications, 1999. – 275 p.
28. Liu, C. Potential of duckweed (*Lemna minor*) for removal of nitrogen and phosphorus from water under salt stress / C. Liu, Z. Dai, H. Sun // *Journal of environmental management*. – 2017. – Vol. 187. – P. 497-503.
29. Luczyńska, J. Fish as a bioindicator of heavy metals pollution in aquatic ecosystem of Pluszne Lake, Poland, and risk assessment for consumer's health / J. Luczyńska, B. Paszczyk, M. J. Luczyński // *Ecotoxicology and environmental safety*. – 2018. – Vol. 153. – P. 60-67.
30. Mazen, S. A. Some physical and magnetic properties of Mg-Zn ferrite / S. A. Mazen, S. F. Mansour, H. M. Zaki // *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*. – 2003. – Vol. 38. – №. 6. – P. 471-478.
31. Men, B. X. Duckweed (*Lemna* spp) as replacement for roasted soya beans in diets of broken rice for fattening ducks on a small scale farm in the Mekong delta / B. X. Men, B. Ogle, T. R. Preston // *Livestock Research for Rural Development*. – 1996. – Vol. 8. – №. 3. – P. 14-19
32. Mkandawire, M. Accumulation of arsenic in *Lemna gibba* L.(duckweed) in tailing waters of two abandoned uranium mining sites in Saxony, Germany / M. Mkandawire, E. G. Dudel // *Science of the Total Environment*. – 2005. – Vol. 336. – №. 1-3. – P. 81-89.
33. Mkandawire, M. Capacity of *Lemna gibba* L. (Duckweed) for uranium and arsenic phytoremediation in mine tailing waters / M. Mkandawire, B. Taubert, E. G. Dudel // *International Journal of Phytoremediation*. – 2004. – Vol. 6. – №. 4. – P. 347-362.
34. Michel, A. Dose-response relationships between herbicides with different modes of action and growth of *Lemna paucicostata*: An improved ecotoxicological method / A. Michel, R. D. Johnson, S. O. Duke et al. // *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*. – 2004. – Vol. 23. – №. 4. – P. 1074-1079
35. Obek E., Sasmaz A. Bioaccumulation of aluminum by *Lemna gibba* L. from secondary treated municipal wastewater effluents // *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. – 2011. – Vol. 86. – P. 217-220.
36. Ogugbuaja, V. O. Statistical analysis of heavy metal concentrations from lake sediments / V. O. Ogugbuaja // *Journal of Environmental Science & Health Part A*. – 1985. – Vol. 20. – №. 5. – P. 529-554.

37. Palutoglu, M. Phytoremediation of cadmium by native plants grown on mining soil / M. Palutoglu, B. Akgul, V. Suyarko et al. // *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. – 2018. – Vol. 100. – P. 293-297.
38. Pratas, J. Uranium accumulation by aquatic plants from uranium-contaminated water in Central Portugal / J. Pratas, P. J. Favas, C. Paulo et al. // *International Journal of phytoremediation*. – 2012. – Vol. 14. – №. 3. – P. 221-234.
39. Phillips, D. H. Strategies of trace metal sequestration in aquatic organisms / D. H. Phillips, P. S. Rainbow // *Marine Environmental Research*. – 1989. – Vol. 28. – №. 1 – P. 207-210.
40. Pollman, C. D. Atmospheric Deposition of Mercury in the Everglades–Synthesis of Global Cycling and Local Process Effects / C. D. Pollman, K. Vijayaraghavan, W. M. Landing et al. // *Mercury and the Everglades. A Synthesis and Model for Complex Ecosystem Restoration: Volume I – The Evolution of the Everglades as a Perturbed Ecosystem and the Role of Atmospheric Mercury*. – 2019. – P. 99-107.
41. Popa, K. Laboratory analyses of $^{60}\text{Co}^{2+}$, $^{65}\text{Zn}^{2+}$ and $^{55+59}\text{Fe}^{3+}$ radiocations uptake by *Lemna minor* / K. Popa, M. N. Palamaru, A. R. Iordan et al. // *Isotopes in Environmental and Health Studies*. – 2006. – Vol. 42. – №. 1. – P. 87-95.
42. Radic, S. Ecotoxicological assessment of industrial effluent using duckweed (*Lemna minor* L.) as a test organism / S. Radic, D. Stipaničev, P. Cvjetko et al. // *Ecotoxicology*. – 2010. – Vol. 19. – №. 1. – P. 216.
43. Rajeshkumar, S. Bioaccumulation of heavy metals in fish species from the Meiliang Bay, Taihu Lake, China / S. Rajeshkumar, X. Li // *Toxicology reports*. – 2018. – Vol. 5. – P. 288-295.
44. Reinfelder, J. R. Trace element trophic transfer in aquatic organisms: a critique of the kinetic model approach / J. R. Reinfelder, N. S. Fisher, S. N. Luoma et al. // *Science of the Total Environment*. – 1998. – Vol. 219. – №. 2-3. – P. 117-135.
45. Rofkar, J. R. Uptake and toxicity of arsenic, copper, and silicon in *Azolla caroliniana* and *Lemna minor* / J. R. Rofkar, D. F. Dwyer, D. M. Bobak // *International journal of phytoremediation*. – 2014. – Vol. 16. – №. 2. – P. 155-166.
46. Sasmaz, A. The accumulation of arsenic, uranium, and boron in *Lemna gibba* L. exposed to secondary effluents / A. Sasmaz, E. Obek // *Ecological Engineering*. – 2009. – Vol. 35. – №. 10. – P. 1564-1567.
47. Sasmaz, A. The accumulation of silver and gold in *Lemna gibba* L. exposed to secondary effluents / A. Sasmaz, E. Obek // *Geochemistry*. – 2012. – Vol. 72. – №. 2. – P. 149-152.

48. Sasmaz, M. The potential of *Lemna gibba* L. and *Lemna minor* L. to remove Cu, Pb, Zn, and As in gallery water in a mining area in Keban, Turkey / M. Sasmaz, E. A. Topal, E. Obek et al. // *Journal of environmental management*. – 2015. – Vol. 163. – P. 246-253.
49. Sasmaz, M. Bioaccumulation of uranium and thorium by *Lemna minor* and *Lemna gibba* in Pb-Zn-Ag tailing water / M. Sasmaz, E. Obek, A. Sasmaz // *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. – 2016. – Vol. 97. – P. 832-837.
50. Sasmaz, M. The accumulation of La, Ce and Y by *Lemna minor* and *Lemna gibba* in the Keban gallery water, Elazığ Turkey / M. Sasmaz, E. Obek, A. Sasmaz // *Water and Environment Journal*. – 2018. – Vol. 32. – №. 1. – P. 75-83.
51. Scherr, C. Test system stability and natural variability of a *Lemna gibba* L. bioassay / C. Scherr, M. Simon, J. Spranger et al. // *PLoS One*. – 2008. – Vol. 3. – №. 9
52. Skillicorn, P. Duckweed aquaculture: a new aquatic farming system for developing countries / P. Skillicorn, W. Spira, W. Journey. – Washington: World Bank, 1993. – 303 p.
53. Sobrino, F. H. Critical analysis on hydrogen as an alternative to fossil fuels and biofuels for vehicles in Europe / F. H. Sobrino, C. R. Monroy, J. H. Pérez // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2010. – Vol. 14. – №. 2. – P. 772-780.
54. Toyama, T. Sulfamethoxazole removal and fuel-feedstock biomass production from wastewater in a phyto-Fenton process using duckweed culture / T. Toyama, M. Kobayashi, M. Morikawa et al. // *Chemosphere*. – 2024. – P. 142-152.
55. Tarasova, V. V. Concept of dynamic memory in economics / V. V. Tarasova, V. E. Tarasov // *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. – 2018. – Vol. 55. – P. 127-145.
56. Teles, C. C. Ecology of duckweed ponds used for nutrient recovery from wastewater / C. C. Teles, R. A. Mohedano, G. Tonon et al. // *Water Science and Technology*. – 2017. – Vol. 75. – №. 12. – P. 2926-2934.
57. Varga, M. Evidence and gaps in the literature on orthorexia nervosa / M. Varga, S. Dukay-Szabó, F. Túry et al. // *Eating and Weight Disorders-Studies on Anorexia, Bulimia and Obesity*. – 2013. – Vol. 18. – P. 103-111.
58. Wang, G. L. Hypoxia-inducible factor 1 is a basic-helix-loop-helix-PAS heterodimer regulated by cellular O₂ tension / G. L. Wang, B. H. Jiang, E. A. Rue et al. // *Proceedings of the national academy of sciences*. – 1995. – Vol. 92. – №. 12. – P. 5510-5514.
59. Wang, W. X. Assimilation of trace elements and carbon by the mussel *Mytilus edulis*: effects of food composition / W. X. Wang, N. S. Fisher // *Limnology and Oceanography*. – 1996. – Vol. 41. – №. 2. – P. 197-207.

60. Wang, W. X. Modeling the influence of body size on trace element accumulation in the mussel *Mytilus edulis* / W. X. Wang, N. S. Fisher // *Marine Ecology Progress Series*. – 1997. – Т. 161. – P. 103-115.
61. Weltje, G. J. Quantitative provenance analysis of sediments: review and outlook / G. J. Weltje, H. Eynatten // *Sedimentary Geology*. – 2004. – Vol. 171. – №. 1-4. – P. 1-11.
62. Wolterbeek, H. T. Biomonitors in use: lichens and metal air pollution / H. T. Wolterbeek, J. Garty, M. A. Reis et al. // *Trace metals and other contaminants in the environment*. – 2003. – Vol. 6. – P. 377-419.
63. Yahaya, N. Duckweed as a future food: Evidence from metabolite profile, nutritional and microbial analyses / N. Yahaya, N. H. Hamdan, A. R. Zabidi et al. // *Future Foods*. – 2022. – Vol. 5. – P. 100-128.
64. Zayed, A. Effective population size in Hymenoptera with complementary sex determination / A. Zayed // *Heredity*. – 2004. – Vol. 93. – №. 6. – P. 627-630.
65. Zhou, T. Effect of initial configuration on network-based recommendation / T. Zhou, L. Jiang, R. Q. Su // *Europhysics Letters*. – 2008. – Vol. 81. – №. 5. – P. 58004.
66. Абайханов, У. И. Геохимические особенности и формирование углекислых минеральных вод Центрального Кавказа и Предкавказья / У. И. Абайханов, В. Г. Попов // *Отечественная геология*. – 2010. – №. 2. – С. 60-67.
67. Агеева, Е. В. Редкоземельные и радиоактивные (Th, U) элементы в компонентах природной среды как индикаторы эколого-геохимических обстановок (на примере Томской и Кемеровской областей): автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук: 01.06.21 / Агеева Елена Владимировна. – Томск., 2022. – 21 с.
68. Алекин, О. А. Основы гидрохимии. Гидрометеорологическое издательство / О. А. Алекин. – Л.: Гидрометеоиздат, 1970. – 444 с.
69. Алексеенко, В. А. Химические элементы в городских почвах / В. А. Алексеенко, А. В. Алексеенко – М.: Логос, 2014. – 560 с.
70. Алтунин, О. В. Перспективы выявления гидрогенных урановых месторождений в Сибири и на Дальнем Востоке / О. В. Алтунин, Е. А. Митрофанов, С. Д. Расулова и др. // *Разведка и охрана недр*. – 2015. – №. 10. – С. 34-44.
71. Алхасов, А. Б. Технологии комплексного освоения геотермальных ресурсов / А. Б. Алхасов, А. Ш. Рамазанов // *Фундаментальные и прикладные проблемы математики, информатики в современной науке: теория и практика актуальных исследований*. – 2016. – С. 131-139.
72. Арбузов, С. И. Геохимия радиоактивных элементов: Учебное пособие / С. И. Арбузов, Л. П. Рихванов – Томск: Изд-во...., 2009. – 315 с.

73. Арбузов, С. И. Геохимические исследования углей в Сибири / С. И. Арбузов, Л. П. Рихванов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2009. – Т. 314. – №. 1. – С. 96-100.
74. Арбузов, С. И. Редкометалльный потенциал углей Северной Азии (Сибирь, Российский Дальний Восток, Казахстан, Монголия) / С. И. Арбузов, В. С. Машенькин, В. И. Рыбалко и др. // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2014. – №. 3. – С. 41.
75. Балыкин, Д. Н. Эколого-геохимическая оценка долины реки Васюган (Томская область) / Д. Н. Балыкин, А. В. Пузанов, С. Н. Балыкин // География и природные ресурсы. – 2013. – №. 2. – С. 96-102.
76. Барановская, Н. В. Региональная специфика элементного состава волос детей, проживающих на территории Томской области / Н. В. Барановская, Д. В. Швецова, А. Ф. Судыко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2011. – Т. 319. – №. 1.
77. Барановская, Н.В. Закономерности накопления и рас деления химических элементов в организмах и рас деления химических элементов в организмах при родных и природноантропогенных экосистем: автореф. дис. ... докт. биол. наук. / Барановская Наталья Владимировна. – Томск, 2011. – 46 с.
78. Беляновская, А. И. Влияние техногенеза на аккумуляцию химических элементов в плацентарном барьере жительниц Томской области / А. И. Беляновская, Н. В. Барановская, С. С. Станкевич и др. // Самарский научный вестник. – 2019. – Т. 8. – №. 3 (28). – С. 25-30.
79. Богомолов, Г. В. Гидрогеология с основами инженерной геологии / Г. В. Богомолов. - М.:Высшая школа, 1975. - 319 с.
80. Боев, В. В. Изменение элементного состава верхнего горизонта почв под воздействием предприятий нефтегазопереработки / В. В. Боев, Н. В. Барановская, В. А. Боев и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – №. 11. – С. 179-191.
81. Большунова, Т. С. Распределение некоторых химических элементов в снеготалой воде из районов нефтедобывающего комплекса Томской области / Т. С. Большунова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2013. – Т. 322. – №. 1. – С. 147-151.
82. Борзенко, С. В. Закономерности поведения некоторых микроэлементов в минеральных озерах Восточного Забайкалья / С. В. Борзенко, И. А. Фёдоров // Успехи современного естествознания. – 2019. – №. 1. – С. 69-74.

83. Борзенко, С.В. Уран, литий и мышьяк в соленых озерах Восточного Забайкалья / С.В. Борзенко, Л.В. Замана, В.П. Исупов и др. // Химия в интересах устойчивого развития. - 2017. - Т. 25. - № 5. - С. 479–488.
84. Борисова, Г.Г., Чукина, Н.В. Исследование химического состава гидрофитов при разных уровнях воздействия на водные экосистемы / Г.Г. Борисов, Н.В. Чукина // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2008. – №. 2. – С. 68-82.
85. Бреховских, В. Ф., Волкова, З. В., Савенко, А. В. Высшая водная растительность и накопительные процессы в дельте р. Волги / В. Ф. Бреховских, З. В. Волкова, А. В. Савенко // Аридные экосистемы. – 2009. – Т. 15. – №. 39. – С. 34-45.
86. Варгот, Е. В. Немного о водных растениях / Е. В. Варгот // Мордовский заповедник. – 2013. – №. 4. – С. 6-8.
87. Вернадский, В.И. О химическом элементарном составе рясок (*Lemna*) как видовом признаке. // Живое вещество и биосфера. - М.: "Наука", 1994. - С. 473-476.
88. Веселов, А. И. Изменение с глубиной горно-геологических условий разработки железорудных месторождений Горной Шории и Хакасии / А. И. Веселов // Рудные месторождения. минералогия. Геохимия. – 2003. – Т.8. - С. 35-45.
89. Войткевич, Г.В. Краткий справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.Е. Мирошников, А.С. Поваренных и др.. М.: Недра, 1977. - 184 с.
90. Дайнеко, Н.М. Накопление тяжелых металлов прибрежно-водной растительностью водоемов вблизи г. Жлобина Гомельской области Республики Беларусь / Н.М. Дайнеко, С.Ф. Тимофеев, С.В. Жадько // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. - 2016.— Т. 327.— № 5.— С. 124–132.
91. Даувальтер, В. А. Тенденции изменения содержания тяжелых металлов в донных отложениях озер Севера Фенноскандии в последние столетия / В. А. Даувальтер, Н. А. Кашулин, Д. Б. Денисов // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. – 2015. – №. 9. – С. 62-75.
92. Долматова, Л. А. Оценка экологического состояния озер Новосибирской области по химическому составу воды и пигментным характеристикам фитопланктона / Л. А . Долматова, А. В. Котовщиков // Вода: химия и экология. – 2013. – №. 7. – С. 28-34.
93. Глазовский, Н.Ф. Техногенные потоки вещества в биосфере. Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем / Н.Ф. Глазовский. - М.: Наука, 1982. – 95 с.
94. Готтих, Р. П. Информативность малых элементов в нефтяной геологии / Р. П. Готтих, Б. И. Писоцкий, И. Н. Плотникова // Георесурсы. – 2012. – №. 5 (47). – С. 24-31.

95. Григорьян, Б.Р. Тяжелые металлы в некоторых компонентах наземной и водной экосистем долины р. Мешы / Б.Р. Григорьян, В.А. Бойко, С.Н. Калимуллина // Экология. – 1996. – № 4. – С. 249–252.
96. Гула, К. Е. Оценка экологического состояния некоторых объектов окружающей среды в зоне влияния хвостохранилища / К. Е. Гула, О. М. Морина, Л. Т. Крупская и др. // Системы. Методы. Технологии. – 2012. – №. 3. – С. 128-133.
97. Ермашова, Н. А. Вертикальная гидрогеохимическая зональность краевой части Западно-Сибирского артезианского бассейна в пределах нижнего течения рек Томь и Чулым / Н. А. Ермашова // Проблемы геологии и географии Сибири. – 2003. – С. 134-136.
98. Ермашова, Н. А. Гидрогеохимические особенности и условия формирования пресных подземных вод Обь-Чулымского междуречья / Н. А. Ермашова // Вопросы географии Сибири. – 1979. – №. 12. – С. 95-110.
99. Жабин, С. В. Состояние и перспективы развития минерально-сырьевой базы Центрального федерального округа / С. В. Жабин, А. Н. Ефремов, П. М. Кандауров // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2012. – №. 4. – С. 94-99.
100. Злобина, А. Н. Радиоэкологическая опасность для населения в районах распространения высокорadioактивных гранитов / А. Н. Злобина, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – №. 3. – С. 111-125.
101. Зубкова, В. М. Накопление тяжелых металлов (ТМ) ряской малой (*Lemna minor*) в условиях антропогенного загрязнения реки Ходца / В. М. Зубкова, Ф. Ф. Арсланбекова, Ж. С. Макаханюк // Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. Серия: Естественные и технические науки. – 2021. – №. 7. – С. 23-28.
102. Иванов, А. Ю. Закономерности распределения химических элементов в вертикальном профиле донных отложений слабопроточных водоемов Томского района / А. Ю. Иванов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – №. 2. – С. 88-101.
103. Иванов, А. Ю. Геохимия урана и тория в донных отложениях малых искусственных водоемов и озер на территории юга Томской области / А. Ю. Иванов, С. И. Арбузов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – №. 4. – С. 136-146.
104. Иванова, И. С. Химический состав питьевых подземных вод юго-западной части Томской области / И. С. Иванова, О. Е. Лепокурова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2011. – Т. 318. – №. 1.

105. Ивашов, П. В. Биогеохимический мониторинг / П. В. Ивашов, Л. Н. Пан // География и природные ресурсы. – 2007. – №. 2. – С. 158-162.
106. Калугин, А. С. Железородные месторождения Сибири / А. С. Калугин, Т. С. Калугина, В. И. Иванов. - Новосибирск: Наука, 1981. – 242 с.
107. Капитонова, О. А. Материалы к биологии и экологии рясковых (Lemnaceae) Сибири / О. А. Капитонова // Проблемы ботаники Южной Сибири и Монголии. – 2019. – Т. 18. – №. 1. – С. 127-131.
108. Коковкин, А. А. Уран-полиэлементные рудообразующие системы рифтогенных структур юга Дальнего востока России / А. А. Коковкин // Отечественная геология. – 2006. – Т. 2. – С.5-12.
109. Колоколова О. В. Геохимия подземных вод района Томского водозабора: автореф. дис. ... док. геол.-мин. наук / Колоколова Ольга Васильевна – Томск, 2003. – 21 с.
110. Коломиец, Н. Э. Оценка перспективности некоторых видов лекарственного растительного сырья с точки зрения их экологической чистоты / Н. Э. Коломиец, И. А. Туева, О. А. Мальцева и др. // Химия растительного сырья. – 2004. – №. 4. – С. 25-28.
111. Колубаева, Ю. В. Геохимия вод северной части Колывань-Томской складчатой зоны / Ю.В. Колубаева, С.Л. Шварцев С. Л., Ю.Г. Копылова // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2010. – №. 2. – С. 50-58.
112. Колубаева, Ю. В. Формы миграции химических элементов в водах северной части Колывань-Томской складчатой зоны / Ю. В Колубаева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2013. – Т. 322. – №. 1. – С. 50-59.
113. Колубаева, Ю. В. Химический состав подземных вод зоны активного водообмена территории северной части Колывань-Томской складчатой зоны / Ю. В Колубаева // Вестник Томского государственного университета. – 2015. – №. 391.
114. Коробова, Е.М. К вопросу о формах нахождения йода и селена в природных водах и их концентрирование на ландшафтно-геохимических барьерах / Е.М. Коробова, Б.Н. Рыженко, Е.В. Черкасова и др. // Геохимия. – 2014. – Т.6. – С. 554-568
115. Красных, О. Т. Рясковые как биоиндикатор водных объектов урбанизированных территорий (на примере г. Уссурийска Приморского края) / О. Т. Красных, С. А. Берсенева // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. – №. 1-1. – С. 90-92.
116. Красников, Д. В. Экологическая оценка качества природных вод национального парка "Орловское Полесье" с использованием растений подсемейства рясковые Lemnaceae / Д. В.

- Красников, И. Н. Кондрашова // Ученые записки Орловского государственного университета. Серия: Естественные, технические и медицинские науки. – 2014. – №. 6. – С. 68-70.
117. Кремлева, Т.А. Геохимические особенности природных вод Западной Сибири: микроэлементный состав / Т.А. Кремлева, Т.И. Моисеенко, В.Ю. Хорошавин, А.А. Шавнин // Вестник Тюменского государственного университета. Серия: Экология – 2012. – № 12. – С. 1466-1477.
118. Косятова, В.А. Эпифитон макрофитов-эдификаторов Иваньковского водохранилища и его влияние на формирование качества природной воды / В.А. Косятова, Н.А. Левшина, Л.О. Эйнон // Водные ресурсы – 1990. - № 3. - С. 81–88.
119. Кунанбаева, Г. С. Распределение тяжелых металлов в континентальных озерах под влиянием антропогенных факторов / Г. С. Кунанбаева, С. М. Романова // Наука и техника Казахстана. – 2002. – №. 2. – С. 47-52.
120. Кургаева, А. В. Использование метода биоиндикации с помощью растений семейства рясковых для оценки экологического состояния рек Ульяновской области / А. В. Кургаева, Е. Г. Е. Г. Климентова // Человек, экология, культура: современные практики и проблемы. – 2014. – С. 288-292.
121. Курлов, М. Г. Классификация сибирских минеральных вод / М.Г. Курлов. – Томск: Красное Знамя, 1928. – 74 с.
122. Лавриненко, А.В. Микроэлементный состав пресноводных макрофитов Астраханской области / А.В. Лавриненко, А.М. Айтимова, А.В. Котельников // Естественные науки. – 2011. – №. 1. – С. 64-67.
123. Лаврушин, В. Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления / В. Ю. Лаврушин // Труды геологического института. – 2012. – №. 599. – С. 1-348.
124. Ланге, О. К. Гидрогеология / О. К. Ланге. - М.: Высшая школа, 1969. - 368 с.
125. Лапин, П. С. Проявление интрузивных тел в современном рельефе земной поверхности Колывань-Томской складчатой зоны / П. С. Лапин, В. В. Оленченко // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2018. – Т. 3. – С. 176-183.
126. Леонова, Г.А. Гидробионты Братского водохранилища как объекты мониторинга тяжелых металлов / Г.А. Леонова, В.А. Бычинский // Водные ресурсы. – 1998. - № 5. - С.603–610
127. Леонова, Г. А. Общие закономерности концентрирования химических элементов зоопланктоном Белого моря / Г. А. Леонова, В. А. Бобров // Изучения, рационального использования и охраны природных ресурсов Белого моря. – 2010. – С. 104.

128. Леонова, Г. А. Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов / Г. А. Леонова, В. А. Бобров. - Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2012. – 176 с.
129. Маликова, И. Н. Подвижные формы ртути в почвах природных и природно-техногенных ландшафтов / И. Н. Маликова, Г. Н. Аношин, Ж. О. Бадмаева // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – №. 3. – С. 409-425.
130. Мартынова, М. В. Об участии макрофитов в процессе обмена соединениями азота и фосфора между донными отложениями и водой / М.В. Мартынова // Водные ресурсы. – 1985. - № 1. - С. 115–120.
131. Маслов, А. В. Некоторые геохимические особенности и условия образования тонкозернистых терригенных пород серебрянской и сыльицкой серий Среднего Урала / А. В. Маслов, М. Т. Крупенин, Г. А. Петров и др. // Литосфера. – 2007. – №. 2. – С. 3-28.
132. Межибор, А. М. Биогеохимическая характеристика сфагновых мхов и эпифитных лишайников в районах нефтегазодобывающего комплекса Томской области / А. М. Межибор, Т. С. Большунова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2014. – Т. 325. – №. 1. – С. 205-213.
133. Мережко А.И. Эколого-физиологические особенности высших водных растений и их роль в формировании качества воды: Автореф. дис... докт. биол.наук. – М., 1978. – 46 с.
134. Михайлов, Ю. Ю. Значение минерально-сырьевой базы твердых полезных ископаемых в экономике России / Ю. Ю. Михайлов, С. А. Воробьев, С. А. Кимельман // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2008. – №. 3. – С. 18-25.
135. Михальчук, А. А. Многомерный статистический анализ эколого-геохимических измерений. Часть I. Математические основы / А. А. Михальчук, Е. Г. Языков. – Томск: Томский политехнический университет, 2014. – 102 с.
136. Моисеенко, Т. И. Микроэлементы в поверхностных водах суши и особенности их водной миграции / Т. И., Моисеенко, Н. А., Гашкина // Доклады академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук", 2005. – Т. 405. – №. 3. – С. 395-400.
137. Монголина, Т. А. Элементный состав солевых отложений питьевых вод Томской области / Т. А. Монголина, Н. В. Барановская, Б. Р. Соктоев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2011. – Т. 319. – №. 1.
138. Морозова, О.Г. Влияние затопленных растительных остатков на формирование гидрохимического режима водоемаохладителя Березовской ГРЭС-1.5. Влияние альгофлоры

водоема-охладителя на качество воды / О.Г. Морозова, Н.А. Гаевский, С.М. Репях // Химия растительного сырья. – 2001. - № 3. - С. 123–126.

139. Мусихина, Т. А. Влияние выпусков промышленных стоков на формирование химического состава водотоков в границах территории Кирово-Чепецкой природно-техногенной системы / Т. А. Мусихина, Ю. А. Гарюгин, Е. А. Земцова и др. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2015. – Т. 17. – №. 6-1. – С. 123-127.

140. Наркович, Д. В. Влияние техногенеза на формирование элементного состава волос детского населения / Д. В. Наркович, Н. В. Барановская, Е. В. Коваль и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – №. 8. – С. 116-128.

141. Никаноров, А. М. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах / А. М. Никаноров, А. Д. Жулидов. - Л.: Гидрометеиздат, 1991. – 512с.

142. Нифонтова, М. Г. Радиоэкологический мониторинг природных экосистем в зоне Белоярской атомной электростанции на Урале / М. Г. Нифонтова, Н. В. Куликов // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. – 1991. – Т. 13. – С. 162-175.

143. Овдина Е. А., Страховенко В. Д. Оценка влияния антропогенной нагрузки на состав компонентов озерных систем центральной части Барабинской низменности / Е.А. Овдина, В. Д. Страховенко // Водные ресурсы: новые вызовы и пути решения. – 2017. – С. 399-405

144. Павленко, Ю. В. Восточно-Забайкальская сурьмяная провинция / Ю. В. Павленко, О. А. Поляков // Вестник Забайкальского государственного университета. – 2010. – №. 9. – С. 77-84.

145. Поляков, Г. В. Ультрамафит-мафитовые магматические комплексы Восточно-Сибирской докембрийской металлогенической провинции (южное обрамление с Ибирского кратона): возраст, особенности состава, происхождения и рудоносности / Г. В. Поляков, Н. Д. Толстых, А. С. Мехоношин и др. // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – №. 11. – С. 1689-1704.

146. Прокошева, Л. И. Роль высших водных растений в очистке водоемов / Л. И. Прокошева, Я. С. Трембаля, О. В. Охотникова // Университетская наука: взгляд в будущее. – 2007. – С. 133.

147. Пыряев А. Н. Изотопно-концентрационная характеристика природных вод Новосибирской области как инструмент контроля их взаимодействия с окружением / А.Н. Пыряев, Д.А. Новиков, А.А. Максимова, Ф.Ф. Дульцев, А.С. Деркачев, А.В. Черных, А.А. Хващевская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – №. 2. – С. 22-33.

148. Рихванов, Л. П. Эколого-геохимические особенности природных сред Томского района и заболеваемость населения / Л. П. Рихванов, Е. Г. Языков, Ю. И. Сухих и др. – Томск: Томский политехнический университет, 2006. – 216 с.

149. Рихванов, Л. П. Радиоактивные элементы в окружающей среде / Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская, А.В. Волостнов и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2007. – Т. 311. – №. 1. – С. 128-136.
150. Рихванов, Л. П. Экологическо-геохимические особенности природных сред Томского района и заболеваемость населения / Л.П. Рихванов, Е.Г. Языков, Ю.И. Сухих и др. – Томск : Курсив, 2006. – 216 с.
151. Ронжина, Д. А. Изменение химического состава листьев гидрофитов при адаптации к водной среде / Д. А. Ронжина, Л. А. Иванов, Г. Ламберс и др. // Физиология растений. – 2009. – Т. 56. – №. 3. – С. 395-402.
152. Рябова, В. Н., Восстановление растительности рекультивированных прудов западной ветви водоподводящей системы г. Петергофа / В. Н. Рябова, В. А. Васильева // Biological Communications. – 2009. – №. 3. – С. 146-157.
153. Савичев О. Г., Семёнова Н. М. Химический состав и качество озерных вод в таежной зоне в пределах Томской области // Вестник Томского государственного университета. – 2013. – №. 367.
154. Скопинцев, Б. А. Формирование современного химического состава вод Черного моря / Б. А. Скопинцев. – СПб.: Гидрометеиздат, 1975. – 336 с.
155. Скугорева, С. Г. Содержание ртути в компонентах природной среды на территории вблизи Кирово-Чепецкого химического комбината / С. Г. Скугорева, Т. Я. Ашихмина // Известия Коми научного центра УРО РАН. – 2012. – №. 3 (11). – С. 39-45.
156. Солдатова, Е. А. Определение фоновых концентраций микрокомпонентов в водах Томь-Яйского междуречья // Современные проблемы геохимии: Матер. конф. молодых ученых. – Иркутск: Изд-во института географии им. ВБ Сочавы СО РАН. – 2011. – С. 126-130.
157. Страховенко, В. Д. Геохимия донных отложений малых континентальных озер Сибири: автореф. дис. ... док. геол.-мин. Наук / Страховенко Вера Двигирьевна. – Новосибирск, 2011. – 43 с.
158. Страховенко, В. Д. Минералого-геохимическая характеристика процесса современного седиментогенеза Онежского озера / В. Д. Страховенко, Е. А. Овдина, И. В. Даниленко и др. // Озера Евразии: проблемы и пути их решения. – 2017. – С. 418-425.
159. Ткачев, Ю. А. Статистическая обработка геохимических данных / Ю. А. Ткачев. – Л.: Наука, 1975. – 233 с.
160. Теплая, Г. А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды (обзор литературы) / Г. А. Теплая // Астраханский вестник экологического образования. – 2013. – №. 1 (23). – С. 182-192.

161. Удодов, П. А. Гидрогеохимические исследования Колывань-Томской складчатой зоны / П. А. Удодов, П. Н. Паршин, Б. М. Левашов. – Томск: ТГУ, 1971 – 316 с.
162. Уливанова, Г. В. Использование индикаторных признаков растений семейства рясковых для оценки экологического состояния водоемов на примере водных объектов Скопинского района Рязанской области / Г. В. Уливанова // Аграрная наука: поиск, проблемы, решения. – 2015. – С. 324-326.
163. Устинкина, Е. С. Оценка антропогенного воздействия на качество вод поверхностных водных объектов в районах нефтедобычи Томской области / Е. С. Устинкина // Вестник Томского государственного университета. – 2015. – №. 400. – С. 420-425.
164. Фомина, А. А. Аккумуляция тяжелых металлов высшими водными растениями, произрастающими на мелководьях Волгоградского водохранилища / А. А. Фомина, А. И. Кораблева // Экологические проблемы промышленных городов. – 2015. – С. 210-213.
165. Шатров, В. А. Лантаноиды и высокоподвижные элементы в осадочных и метасадочных образованиях как показатели тектонической активности фундамента в платформенных условиях (на примере Воронежского кристаллического массива) / В. А. Шатров, Г. В. Войцеховский // Геохимия. – 2013. – №. 3. – С. 245-245.
166. Шахова, Т. С. Влияние нефтеперерабатывающих заводов на эколого-геохимическую обстановку прилегающих территорий по данным изучения снегового покрова (на примере гг. Омск, Ачинск, Павлодар): автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.36 / Татьяна Сергеевна Шахова. – Томск., 2018 – 17 с.
167. Шварцев, С. Л. Средние концентрации химических элементов в подземных водах зоны гипергенеза / С. Л. Шварцев // Геология и геофизика. СО АН СССР. – 1978. – №. 4. – С. 54-72.
168. Шварцев, С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза / С. Л. Шварцев. – Томск: Недра, 1998. – 310 с.
169. Шестаков, Ю. Г. Математические методы в геологии: Учебное пособие / Ю. Г. Шестаков. – Красноярск: Издательство Красноярского ун-та, 1988. – 134 с.
170. Харитонов, Н. А. Мобилизация, распространенность и фракционирование рассеянных и редкоземельных элементов в термальных водах (месторождение Ходжи-оби-гарм, Таджикистан) / Н. А. Харитонов, Г. А. Челноков, И. В. Брагин и др. // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. – 2018. – С. 79.
171. Харитонов, Н. А. Редкоземельные элементы в поверхностных водах Амурской области. Особенности накопления и фракционирования / Н. А. Харитонов, Е. А. Вах // Вестник Томского государственного университета. – 2015. – №. 396. – С. 232-244.

172. Христофорова, Н.К. Использование бурых водорослей фукусов для индикации состояния прибрежно-морских вод / Н.К. Христофорова, Н.Н. Богданова, А.И. Обухов // Сихотэ-Алинский биосферный район: принципы и методы экологического мониторинга. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР. – 1981. – С. 118–127.
173. Христофорова, Н. К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами / Н. К. Христофорова. – Л.: Наука. Ленинградское отделение, 1989. – 129 с.
174. Чашухин, И. С. Окситермобарометрия ультрамафитов платиноносного пояса Урала / И. С. Чашухин, С. Л. Вотяков, Е. В. Пушкарев и др. // Геохимия. - 2002. - №8. – С. 846-863.
175. Юсупов, Д. В. Геохимические особенности элементного состава листьев тополя урбанизированных территорий / Д. В. Юсупов, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – №. 6. – С. 25-36.
176. Юсупов, Д. В. Радиоактивные элементы (торий, уран) в листьях тополя на урбанизированных территориях и их индикаторная роль / Д. В. Юсупов, Л. П. Рихванов, А. Ф. Судыко и др. // Разведка и охрана недр. – 2019. – №. 2. – С. 61-68.
177. Языков, Е. Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: автореф. дис. ... док. геол.-мин. наук: Языков Егор Григорьевич. – Томск, 2006. – 45с.
178. Янин, Е. П. Эмиссия ртути в окружающую среду при производстве кокса в России / Е.П. Янин. - М.: ИМГРЭ, 2004. – 130 с.
179. Языков, Е. Г. Минералогия техногенных образований. Учебное пособие для академического бакалавриата / Е.Г. Языков, Л.В. Жорняк, А. В. Таловская. – М.: Юрайт, 2016. – 159 с.
180. Янин, Е. П. Ртуть в окружающей среде промышленного города / Е.П. Янин. - М.: ИМГРЭ, 1992. – 89 с.
181. Янин, Е.П. Химический состав и минералогические особенности техногенных илов реки Нуры / Е.П. Янин. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 22 с.
182. Янин, Е. П. Геохимия речной эпифитовзвеси в зоне влияния промышленного города / Е.П. Янин. – М.: НП «АРСО», 2020. – 139 с.