

УДК 504.05:550.424:550.47

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА И ФОРМЫ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ В ТЕХНОГЕННОЙ ПОЧВЕ Г. СВИРСКА (ЮЖНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)

Баенгуев Борис Александрович¹,
baenguev@igc.irk.ru

Белоголова Галина Александровна¹,
gabel@igc.irk.ru

Чупарина Елена Владимировна¹,
lchup@igc.irk.ru

Просекин Сергей Николаевич¹,
pros.sergey@gmail.com

Долгих Павел Геннадьевич¹,
pdolgikh@igc.irk.ru

Пастухов Михаил Владимирович¹,
mpast@igc.irk.ru

¹ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1 «А».

Актуальность. В настоящее время особенно остро стоит вопрос химического загрязнения почв промышленных городов тяжелыми металлами. Одним из таких примеров является город Свирск, где, помимо мышьяка, вторым по значимости загрязнителем, входящим в отходы производства Ангарского металлургического завода, является свинец, средняя концентрация которого в грунтах отвала составляла 1,5...3,0 %.

Цель: оценка степени загрязнения свинцом техногенных почв и особенности его миграционной подвижности в почвах и грунтах после ликвидации Ангарского металлургического завода.

Объект: техногенные почвы территории бывшего Ангарского металлургического завода г. Свирска.

Методы. Фракционный состав соединений Pb изучали методом поэтапной экстракции почвы из одной навески. Химический анализ вытяжек и валовое содержание свинца в почве определяли с помощью атомно-абсорбционного метода.

Результаты. Установлено, что содержание свинца в техногенных почвах после ликвидации Ангарского металлургического завода превышает ориентировочно допустимую концентрацию в 60–150 раз в зоне бывших отвалов, которая является основным очагом загрязнения. На удалении от этой зоны степень загрязнения почв уменьшается, а миграционная подвижность свинца увеличивается, что может приводить к накоплению его в биообъектах. С глубиной наблюдаются процессы иммобилизации свинца в глинах, что может препятствовать поступлению его в подземные воды и реку Ангару. Основными факторами, влияющими на иммобилизацию свинца в почве, являлись pH, наличие органического вещества, гидроксидов железа, карбонатов и глины. Значительная часть свинца остается связанной с фракцией легко разрушаемых минералов и твердым остатком, что указывает на относительно слабую его мобильность. Изученный механизм подвижности свинца может иметь практическую значимость при проведении мероприятий по рекультивации трансформированных техногенных почв.

Ключевые слова:

Южное Прибайкалье, свинец, фракционирование, селективные вытяжки, техногенные почвы.

Введение

Свинец считается одним из наиболее распространенных и токсичных элементов для живых организмов и обычным загрязнителем урбанизированных территорий [1–3]. Повышенное содержание свинца в организме человека приводит к острым и хроническим заболеваниям различных систем органов в результате вмешательства в клеточные процессы [4]. Воздействие свинца вызывает риск возникновения анемии, снижение умственного развития у детей, неврологических, сердечно-сосудистых, онкологических заболеваний, болезни почек, способствует выносу Ca из костной системы [5, 6].

Вследствие глобального загрязнения почв свинцом, особенно верхних горизонтов, довольно сложно разделять данные исследователей о фоновых значе-

ниях и данные, которые характеризуют степень загрязнения почв [7]. Естественное содержание свинца в верхних горизонтах почв мира варьирует в пределах 10–40 мг/кг, а среднее значение составляет 20 мг/кг [8].

Основными источниками загрязнения окружающей природной среды свинцом считают автомобильный транспорт и предприятия горно-металлургического комплекса [9–11]. Одним из таких предприятий являлся Ангарский металлургический завод (АМЗ) в г. Свирске (Южное Прибайкалье), работавший в 1934–1949 гг. в целях оборонной промышленности и занимавшийся выпуском веществ на основе триоксида мышьяка. Для его производства использовали сульфидную руду с высоким содержанием арсенопирита, привезенную с Запорожского и Дарасунского золоторудных месторождений Забайкалья [12].

Помимо мышьяка, вторым по значимости загрязнителем, входящим в отходы производства АМЗ, являлся свинец. Средняя концентрация этого элемента в грунтах бывшего отвала составляла 1,5–3,0 % [13]. В настоящее время имеется незначительное количество данных о свинцовом загрязнении почв территории АМЗ и его окрестностей. Несмотря на большой объем опубликованного материала, посвященного поведению мышьяка, его миграции и формам его соединений на этой территории [14–16], мало что известно об особенностях загрязнения почв свинцом, особенно после ликвидации предприятия, завершеного в 2015 г. Полученные новые результаты могут представлять не только практический, но и теоретический интерес, связанный с особенностями миграции свинца в грунтах отвала и техногенных почвах окрестностей, где преобладают пылевые источники этого элемента. Они могут инициировать повышенную мобильность свинца и его накопление в растениях и пищевой цепи человека. По вопросу о подвижности свинца в техногенных почвах часто мнения авторов расходятся [2]. Это объясняется тем, что в результате длительного техногенного воздействия может происходить трансформация соединений свинца вследствие изменения их подвижности и соотношения свинца в различных его формах.

Цель проведенных исследований заключалась в оценке степени загрязнения свинцом техногенных почв и особенности миграционной подвижности свинца в почвах территории производственных объектов АМЗ после их ликвидации.

Объекты и методы

Район исследования. Объектом исследования являлась территория бывшего АМЗ города Свирска, расположенного вблизи реки Ангары в пределах Иркутско-Черемховской равнины (Южное Прибайкалье). В геологическом отношении этот район приурочен к южной части Сибирской платформы, где преимущественно развиты карбонатные породы нижнекембрийского возраста, на которых залегают аллювиальные отложения. Верхняя часть пород в основном представлена разнообразными глинистыми и доломитовыми известняками. Мощность суглинистого слоя почв на глубине колеблется от 2 до 7,5 м. Они имеют слабую водопроницаемость, что может являться барьером для миграции химических элементов на глубину [17]. Почвы исследуемого района преимущественно серые лесные с локальными участками чернозема и дерново-карбонатных почв [18].

После закрытия завода в 1949 г. здание, оборудование, а также отходы производства были брошены без дальнейшей их ликвидации. Около 131 тыс. т арсенопиритовых огарков в отвалах находились на территории бывшего АМЗ, в опасной близости от р. Ангары и частного сектора в течение более 60 лет, что представляло большую угрозу здоровью для местного населения [17].

Работы по ликвидации сооружений завода и дальнейшему захоронению отходов производства были завершены в 2015 г. [16]. После обезвреживания и за-

хоронения объектов на специальном полигоне за пределами города была проведена рекультивация нарушенных земель, включающая сбор и вывоз «зараженной» почвы, затем внесение удобрений в привезенный плодородный грунт [15]. Эти меры были проведены на территории строений бывшего АМЗ и вблизи него.

Объектом данного исследования являлись техногенно трансформированные почвы территории бывшего АМЗ г. Свирска. Отбор проб проводили летом 2019 г. Для оценки пространственного распределения свинца в поверхностном слое почвы были заложены 70 площадок на приблизительно равном удалении друг от друга. Для изучения миграции Рb на глубину были опробованы два почвенных разреза на глубину до 70 см. Первый разрез (N 53°05'44,2" E 103°20'18,8") находился на территории бывших отвалов, второй (N 53°05'49,3" E 103°20'27,2") – на территории бывшего здания завода. Каждая заложённая площадка фиксировалась с помощью приемников системы навигации (GPS) для дальнейшего построения карт загрязнения.

На исследуемой территории условно выделены три зоны: участок № 1 – территория бывших мышьяковых отвалов, участок № 2 – территория, где непосредственно располагались строения АМЗ, участок № 3 – окрестности участков 1 и 2.

Аналитические методы. Химические анализы проводились на научном оборудовании сертифицированного аналитического центра коллективного пользования «Изоотно-геохимические исследования» Института геохимии СО РАН. Для определения содержания свинца и форм его соединений в пробах почв использовали атомно-абсорбционный метод. Измерения проводились на спектрометрах моделей 403 и 503 производства Perkin Elmer (США), погрешность определения не превышала 10 %. Стандартные образцы использовали в качестве контроля: карбонатная серая почва ССК-1 и техногенная почва SDPS-2.

Для изучения форм соединений Рb использовали метод последовательной экстракции [19] с модификацией [20]. Этот метод ранее применялся для изучения форм соединений тяжелых металлов в техногенных почвах Байкальского региона [13, 14]. Данные исследования подтвердили возможность экстракции для оценки миграционной подвижности и биодоступности свинца для растений. Метод химического фракционирования широко распространен в настоящее время при различных геохимических исследованиях, в том числе при изучении природных и техногенных почв [21].

Для последовательного извлечения свинца из почв использовали фракции: легкообменную, сорбированную, органическую, гидроксидов железа, фракцию легко разрушаемых минералов и труднорастворимый остаток. Экстрагирующие растворы для выделения постадийных вытяжек из почв, которые могут характеризовать формы соединений свинца и его потенциальную подвижность в почве, приведены в табл. 1.

Наибольшую подвижность в почве имеют соединения легкообменной (ионно-обменной) и специфически сорбированной фракции почв. Эти соединения пред-

ставляют собой резерв химических элементов, способных высвободиться при изменении физико-химических параметров, и являться наиболее доступными для поглощения растениями. Менее растворимыми для Pb считаются формы его соединений, связанные с гидроксидами железа, а также фракция легко

разрушаемых минералов. Это могут быть соединения свинца, входящие в состав глинистых минералов и карбонатов, и других вторичных минералов. Наименее растворимой является остаточная фракция, которая может содержать свинец, прочно закрепленный в кристаллической решетке минералов почв [22, 23].

Таблица 1. Краткая методика селективных вытяжек

Table 1. Brief sequential extraction procedure

Фракции/Fractions	Используемые реактивы/Used reagents	
	По методике/According to [20]	Реально использованные/Really used
Легкообменная Easily exchangeable	1н CH ₃ COONa, pH 7,0	1н CH ₃ COONH ₄ (уксуснокислый аммоний/acetous ammonium) pH 4,8
Специфически сорбированная Specifically sorbed	1н CH ₃ COONa+1н CH ₃ COOH pH 3,5	1н CH ₃ COONH ₄ +1н CH ₃ COOH, pH 3,5
Органическая/Organic	30 % H ₂ O ₂ , 1н CH ₃ COONa	0,02M HNO ₃ +30 % H ₂ O ₂ +3,2 M CH ₃ COONH ₄ +20 % HNO ₃ pH 4,8
Гидроксидов Fe Iron hydroxide	0,5M C ₃ H ₈ O ₅ COONa+1н NaHCO ₃	0,04M NH ₂ OH·HCl гидроксиламина солянокислого в/ hydroxylamine hydrochloric acid in 25 % CH ₃ COOH уксусной кислоте/ acetic acid, pH 1,8
Легко разрушаемых минералов Easily destroyed minerals	10 % HCl	10 % HCl с кипячением/with boiling
Остаточная Residual	HCl, катионированная вода cationic water	HNO ₃ +HClO ₄ +HF

Органический углерод (C_{орг}) почвы анализировали по методике Тюрина (ГОСТ 23740-79). Величину pH водное определяли из почвенной суспензии.

Статистический анализ. Статистический анализ содержания свинца проведен на основе программы Statistica 10. Графики регрессионной зависимости между содержанием Pb в почве и pH, C_{орг} были построены с помощью полиномиальных уравнений с использованием программы Microsoft Excel 10. Для построения карты-схемы использовали программу QGIS.

Результаты и обсуждение

Распределение содержания свинца на территории бывшего АМЗ г. Свирска представлено на рис. 1. Данная территория характеризуется повышенными концентрациями свинца в почве, значительно превышающими ОДК (32 мг/кг [24]). Максимальные концентрации свинца установлены в почвенном грунте участка 1, наибольшее содержание здесь в точке № 44 составляет 4910 мг/кг, минимальное значение – 53 мг/кг, что также выше ОДК (рис. 1). Данный участок выделяется интенсивной аномалией с неоднородным распределением концентраций свинца, на что указывает высокое значение стандартного отклонения (табл. 2). На этом участке значения pH изменяются в большом диапазоне – от 3,0 до 8,0, а также повышены концентрации C_{орг} до 13,5 %, связанного с остатками огарков. Источником этой аномалии является прикорневая часть бывших отвалов от производства рудного концентрата, которая осталась после ликвидации бывшей промышленной площадки. Отвалы огарков сложены продуктами обжига сульфидных руд, в состав которых входили арсенопирит, пирит, галенит и другие сульфиды, а также представлены алюмосиликатным материалом. На поверхности отвалов и вблизи него образовалась зона окисления с сульфатами и гидроксидами железа [14]. Основным источником повышенных содержаний свинца в грунте и почвах являлся галенит PbS и вторичные минералы свинца.

На территории участков 2 и 3 почвы менее загрязнены свинцом. Концентрации Pb на участке 2, где ранее находились строения завода, имеют невысокие значения вследствие проведенных здесь мероприятий по рекультивации почв [15].

На удалении от максимально загрязненной территории наблюдаются небольшие аномалии (образцы № 9 и 59) на фоне содержаний Pb 100–500 мг/кг (рис. 1).

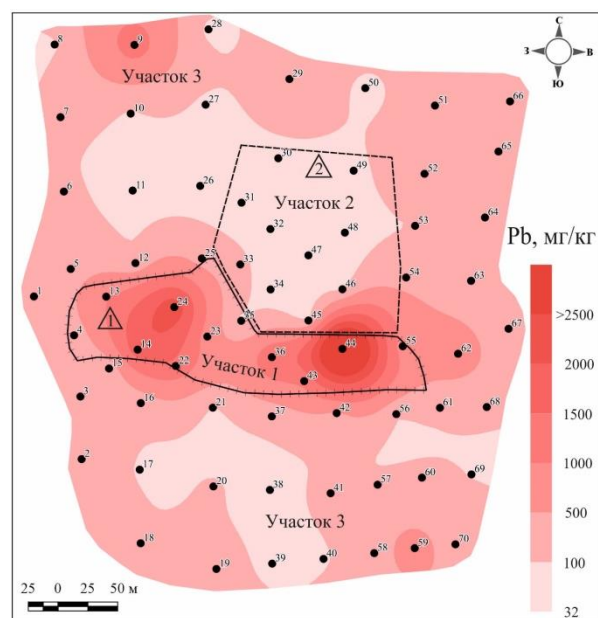


Рис. 1. Схема распределения концентраций свинца, мг/кг. Участок 1 – зона бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2. Примечание: треугольниками на рисунке обозначены почвенные разрезы 1, 2

Fig. 1. Scheme of lead distribution, mg/kg. Site 1 – former dumps, site 2 – area of former plant building, site 3 – area located on the outskirts of the study area. Note: triangles in the figure indicate soil sections 1, 2

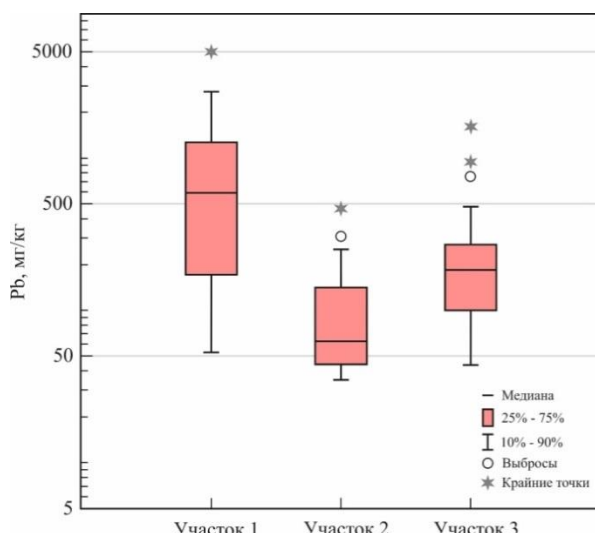


Рис. 2. Распределение концентрации Pb (мг/кг) в техногенных почвах. Минимальные, максимальные значения и медиана. Примечание: Участок 1 – территория бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – расположен за пределами участков 1, 2

Fig. 2. Lead distribution (mg/kg) in technogenic soils. Minimum, maximum values and median. Note: Site 1 – former dumps, site 2 – area of former plant building, site 3 – area located on the outskirts of the study area

Таблица 2. Характеристика концентраций Pb, мг/кг
Table 2. Characteristics of Pb concentrations, mg/kg

№ участка Site no.	Количество проб Number of samples	Pb, мг/кг/mg/kg		Среднее содержание Average content	Стандартное отклонение Standard deviation
		Максимальное Maximum	Минимальное Minimum		
1	18	4910	53	1020	1245
2	15	467	35	116,9	122
3	37	1610	43	263	293

Статистическое распределение концентраций свинца в техногенных почвах по трем участкам приведено на рис. 2, где также видно, что максимальное загрязнение свинцом установлено в зоне бывших отвалов, которое уменьшается на участках 2 и 3. По медиане участок 2 характеризуется минимальным свинцовым загрязнением почв.

При оценке загрязнения почв свинцом большое значение имеет изучение его подвижности. Известно, что величина рН и органическое вещество почв оказывают значительное влияние на подвижность этого металла в почве [15]. В процессе исследований были изучены закономерности влияния рН на накопление Pb в почвах на основе регрессионного анализа, показанного на графиках регрессионной зависимости между этими параметрами для участков 1 и 3 (рис. 3).

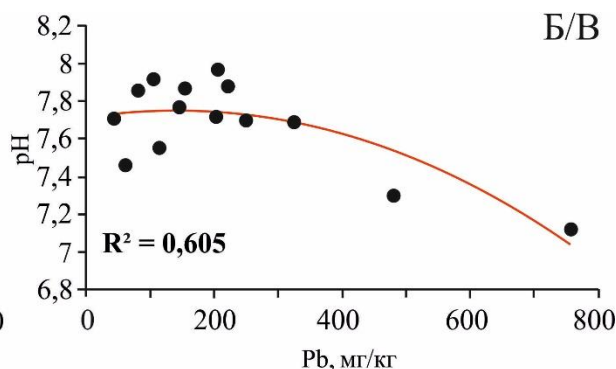
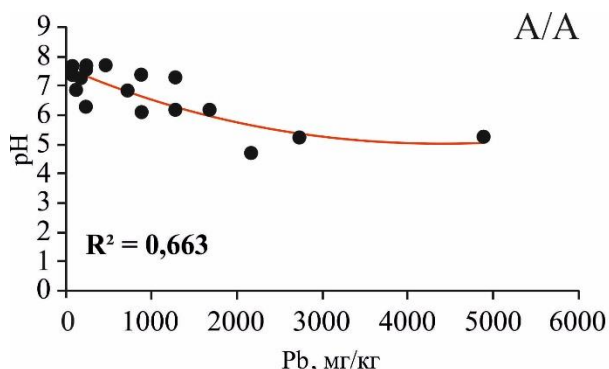


Рис. 3. Зависимость концентраций Pb от рН при вероятности $p < 0,01$ в техногенном грунте участка 1 (А), в техногенном участке 3 (Б) при $p < 0,01$

Fig. 3. Dependence of Pb concentrations on pH with probability at $p < 0,01$ in the technogenic soil of site 1 (A), on technogenic site 3 (B) at $p < 0,01$

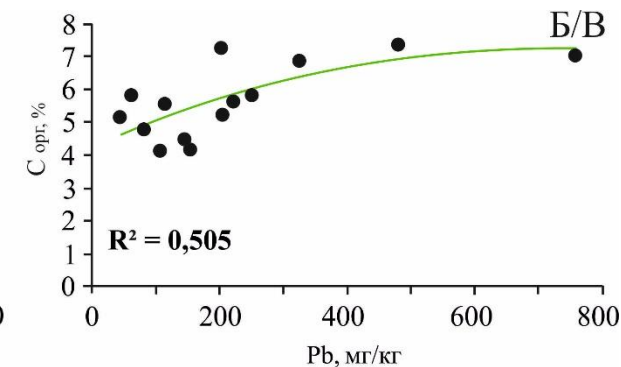
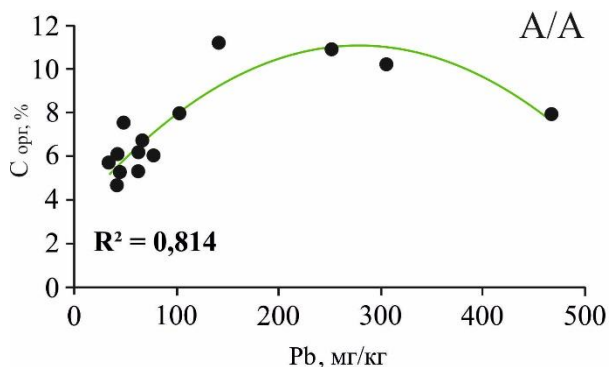


Рис. 4. Зависимость концентраций Pb от $C_{орг}$ при $p < 0,001$ в техногенном грунте участка 2 (А), в техногенном участке 3 (Б) при $p < 0,05$

Fig. 4. Dependence of Pb concentrations on $C_{орг}$ at $p < 0,001$ in the technogenic soil of site 2 (A), on technogenic site 3 (B) at $p < 0,05$

Установлена зависимость концентраций Pb в грунтах и почве относительно их pH. При уменьшении значений pH в техногенном грунте участка 1 (рис. 3, А) наблюдается увеличение концентраций Pb в почве. Такая же закономерность установлена в пределах участка 3 (рис. 3, Б). Это показано на 14 образцах дерново-карбонатных почв, незатронутых детоксикацией, находящихся в южной части изученной территории (рис. 1, 3). На участке 2 такая закономерность отсутствует, что связано с проведенными на этом участке мероприятиями по детоксикации почв с использованием известкового раствора и внесением чистых почв с повышенным содержанием гумуса [15]. В результате чего почвы имели повышенное однородное распределение значений pH (7,0–7,9), что могло дополнительно инициировать иммобилизацию Pb органическим веществом почв. Эта закономерность показана на рис. 4, А, где видна высокая корреляционная зависимость между $C_{орг}$ и содержанием Pb в почве. Аналогичная закономерность прослеживается для 14 образцов дерново-карбонатных почв участка 3, незатронутых рекультивацией (рис. 4, Б).

Свинец, являясь маломобильным элементом, прочно закрепляется в почве главным образом благодаря образованию специфических комплексов, связанных с органическим веществом. Основная часть Pb может аккумулироваться в органогенном горизонте [25], что подтверждается и по нашим данным.

На участке 1 значимая корреляция между концентрациями Pb и $C_{орг}$ отсутствует, так как свинец здесь находится преимущественно в минеральной форме, связанной с частично разрушенными сульфидами свинца, а органическое вещество представлено в основном в виде угольных огарков.

Особенности распределения концентрации свинца на глубину по почвенному профилю приведены на примере двух почвенных разрезов, показанных на рис. 1, в табл. 3.

Таблица 3. Распределение содержания Pb, Mg, Ca (мг/кг), $C_{орг}$ (%), pH в почвенных разрезах

Table 3. Distribution of Pb, Mg, Ca (mg/kg), $C_{орг}$ (%), pH in soil profiles

Параметры Parameters	Глубина, см/Depth, cm						
	0–10	10–20	20–30	30–40	40–50	50–60	60–70
1 разрез/section 1							
Pb	4510	295	220	40	38	44	60
Mg	4480	10341	11838	11897	18250	20266	18725
Ca	20257	5908	13533	50412	69393	77518	60671
$C_{орг}$	6,47	4,02	3,02	1,52	1,42	0,89	0,71
pH	3,03	3,1	3,46	6,76	7,73	7,94	8,0
2 разрез/section 2							
Pb	37	33	37	39	42	51	113
Mg	10175	13607	14405	16894	18694	19363	21221
Ca	7738	15508	15560	28851	64430	76758	67841
$C_{орг}$	4,74	4,13	2,89	2,31	1,09	0,83	0,61
pH	3,78	3,79	4,07	7,4	7,85	8,13	8,05

В почвенном разрезе 1 до глубины 30–40 см прослеживается грунт огарков, на глубине 40–50 см является суглинок, который переходит в глинистые отложения с вкраплением карбонатов. Максимальное

содержание свинца в верхнем горизонте разреза 1 в зоне отвалов составляет 4510 мг/кг, резко снижается на глубину. Такая же тенденция характерна и для $C_{орг}$, что обусловлено уменьшением количества огарков на глубину. Значительное снижение содержания Pb на глубине 40–50 см указывает на прикорневую часть отвала, так как основная его часть была вывезена. Кислотность почв повышена в верхних горизонтах и уменьшается с глубиной. Небольшое увеличение содержания Pb на глубине связано с сорбцией его на глинистых отложениях и карбонатах. Повышенные концентрации Ca и Mg в нижней части разреза, показанные в табл. 3, и высокое значение pH могут указывать на наличие здесь карбонатов $CaCO_3$, $MgCO_3$.

Содержание свинца в поверхностном горизонте участка 2 намного ниже по сравнению с грунтами участка 1, но возрастает с глубиной. В почвенном разрезе 2 до 30 см прослеживается привнесенная при рекультивации черноземная почва, на глубине 40–70 см распространены суглинок и глины с включением карбонатов. Максимальные значения Pb достигают 113 мг/кг на глубине 70 см (табл. 3). Вероятно, это связано с тем, что свинец в почвах участка 2 имеет более подвижные формы, в результате чего интенсивно сорбировался на глинах и связывался карбонатами, распространенными в нижней части почвенного разреза.

Это подтверждается и результатами изучения форм соединений Pb в грунтах на территории отвалов, в почвах участка 2 и на удалении от максимальной зоны загрязнения в зоне распространения дерново-карбонатных почв участка 3, незатронутых рекультивацией. Формы соединений свинца на исследуемой территории изучены на примере трех площадок: участок 1 (точки опробования: № 22, № 43, № 44), участок 2 (№ 31, № 47), участок 3 на удалении от отвала (№ 54, № 19, № 59) и почвенных разрезов 1, 2, показанных на рис. 1, 5.

На рис. 5 видно, что Pb на участке 1 и в верхнем горизонте почвенного разреза 1 на месте бывшего отвала концентрируется главным образом в закрепленной слаборастворимой фракции легко разрушаемых минералов (42–65 %) и в твердом остатке (34–48 %), что свидетельствует о слабой миграционной способности свинца на данной территории. Это может быть обусловлено преобладанием на этой территории минеральных фракций свинца.

На удалении от участка 1 соединения свинца обладают более высокой подвижностью по сравнению с зоной отвалов. Особенно ярко это проявлено на участке 2, где концентрация Pb достигает 14–20 % в ионно-обменной фракции, а также в органической до 11 %, во фракции гидроксидов железа – до 21 %. Полученные данные указывают на то, что Pb на территории строений бывшего завода обладает повышенной подвижностью. Это могло происходить в результате обжига сульфидных руд, которые использовали для выделения мышьякового концентрата на этой территории. Использование промывки почв известковым раствором и внесение чистых гумусовых почв на поверхности участка 2 при рекультивации могло инициировать образование соединений Pb с органическим веществом и с гидроксидами Fe (рис. 5).

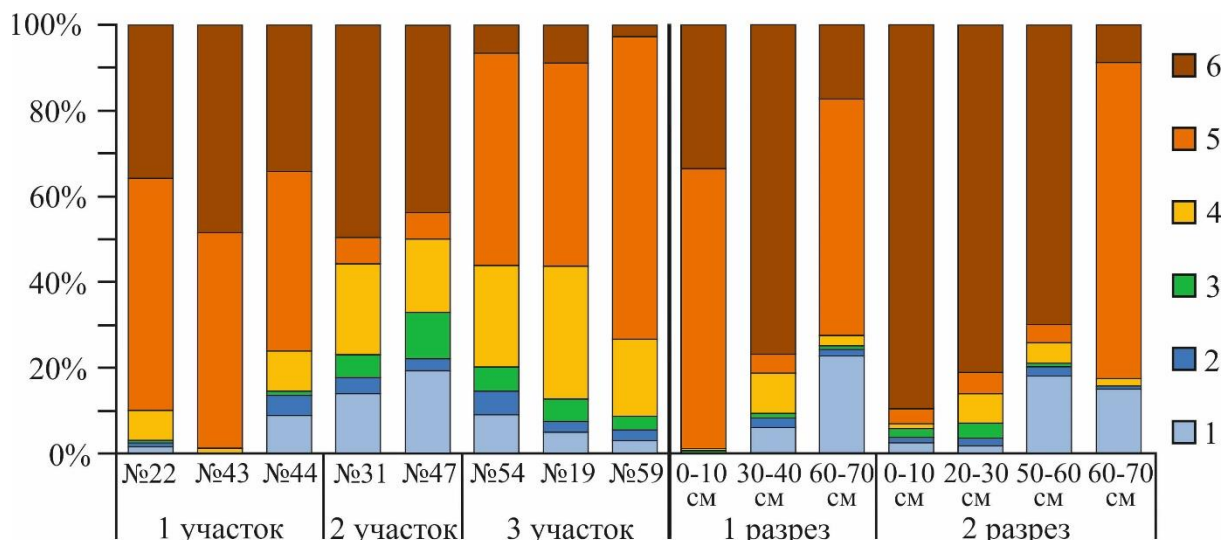


Рис. 5. Распределение концентраций Pb по фракциям (процент от суммы фракций). Фракции: 1 – легко обменная, 2 – специфически сорбированная, 3 – органическая, 4 – гидроксидов-Fe, 5 – легко разрушаемых минералов, 6 – остаточная. Примечание: пространственное распределение точек опробования показано на рис. 1

Fig. 5. Percentage distribution of Pb across all fractions (percentage of the sum of all Pb fractions). Fractions: 1 – easily exchangeable, 2 – specifically sorbed, 3 – organic, 4 – iron hydroxide, 5 – easily destroyed minerals, 6 – residual. Note: spatial distribution of sampling sites is shown in Fig. 1

Подвижные формы соединений свинца характерны и для дерново-карбонатных почв участка 3, незагрязненных рекультивацией. Здесь увеличивается доля Pb в ионно-обменной (3–9 %) и сорбированной (2–5 %) фракциях. Содержание свинца в органической фракции на удалении от отвалов повышается и колеблется от 3 до 6 %, тогда как на участке 1 менее 1 %. Свинец, связанный с гидроксидами железа, составляет 18–31 % на участке 3, так как почвы этой территории достаточно обогащены железом, которое поступало за счет окисления и разрушения остатков сульфидного концентрата в отвалах и переноса их в виде пылевых частиц в окружающую среду. В результате свинец в остаточной фракции имеет минимальное процентное содержание (рис. 5).

В почвенном разрезе 1 на глубине 0–10 см свинец находится преимущественно в минеральной фракции и твердом остатке, что составляют в совокупности 99 %. С глубиной подвижность свинца увеличивается, так как его доля в ионно-обменной фракции на глубине 30–40 см увеличивается до 6 %, а на глубине 60–70 см достигает 23 %, что свидетельствует об увеличении миграционной подвижности свинца на глубину. Основной минеральной формой свинца на участке 1 мог являться галенит PbS. В то же время при выветривании сульфиды Pb окисляются и частично разрушаются, pH здесь имеют низкие значения, а на глубине 60–70 см щелочность увеличивается за счет распространенных здесь карбонатов, в которых присутствуют Ca и Mg. Повышенные содержания этих элементов установлены в нижних частях почвенных разрезов. Источниками повышенных содержаний Ca и Mg могут быть залегающие на глубине доломиты. Здесь также развиты глинистые слои (табл. 3). Глинистые минералы и карбонаты с включением Pb могут характеризоваться фракцией 5, которая достигает 55 %

на глубине 70 см разреза 1 (рис. 5). Некоторые авторы отмечают, что Pb может частично входить в карбонаты и сорбироваться на глинах [2, 26–28]. Это подтверждается и результатами наших исследований.

В почвенном разрезе 2 соединения свинца в подвижной ионно-обменной фракции с глубиной увеличиваются до 15–18 %. На глубине 70 см преобладает фракция 5, подобно разрезу 1. В отличие от первого разреза, в данном случае наблюдается максимальное накопление свинца – до 74 % – во фракции 5. Здесь выявлена такая же закономерность, связанная с увеличением подвижности свинца на глубине и частичной сорбцией его на глинистом горизонте и карбонатах. Такое разнообразие форм этого элемента вызвано окислением сульфидных руд, содержащих свинец, его высвобождением до ионно-обменных соединений, которые под воздействием физико-химических процессов и буферных свойств почв способны образовывать различные соединения Pb: сорбированные, органические комплексы, связанные с гидроксидами железа. Большая часть свинца остается в остаточной фракции и с легко разрушаемыми минералами, в том числе с глинами, что указывает на невысокую его миграционную способность.

Заключение

После ликвидации промышленных объектов Ангарского металлургического завода и проведенной на этой территории рекультивации содержание свинца в почвах и грунтах остается очень высоким, превышающим ОДК в 60–150 раз в зоне бывших отвалов, которая является основным очагом загрязнения с минимальной подвижностью свинца. На удалении от этой зоны степень загрязнения почв уменьшается, в то же время миграционная подвижность свинца увеличивается, что может приводить к накоплению его в биообъектах.

С глубиной наблюдаются процессы иммобилизации свинца в глинах, что может препятствовать поступлению его в подземные воды и реку Ангару.

Изучение форм соединений свинца в почве и грунтах указывает на то, что в результате длительного антропогенного воздействия происходили процессы высвобождения этого элемента из минералов, а также менялось соотношение форм соединений свинца в почве.

Установлено, что на изученной территории основными факторами, влияющими на иммобилизацию свинца в почве, являлись: увеличение рН, наличие

органического вещества, гидроксидов Fe, карбонатов и глинистых отложений. Большая часть этого элемента остается связанной с фракцией легко разрушаемых минералов и в твердом остатке, что в целом указывает на относительно невысокую его подвижность.

Сделан вывод, что по уровню загрязнения верхних горизонтов почв свинцом данная территория не пригодна для землепользования.

Исследование выполнено в соответствии с государственным заданием в рамках научного проекта № 0284-2021-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lead pollution recorded in Greenland ice indicates European emissions tracked plagues, wars, and imperial expansion during antiquity / J.R. McConnell, A.I. Wilson, A. Stohl, M.M. Arienzo, N.J. Chellman, S. Eckhardt, E.M. Thompson, A.M. Pollard, J.P. Steffensen // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* – 2018. – V. 115 (22). – P. 5726–5731. URL: <https://doi.org/10.1073/pnas.1721818115> (дата обращения 14.04.2022).
2. Kabata-Pendias A. Trace elements in soil and plants. 4th ed. – Boca Raton: CRC Press Taylor and Francis Group, LLC, 2011. – 505 p.
3. Lead-induced genotoxicity to *Vicia faba* L. roots in relation with metal cell uptake and initial speciation / M. Shahid, E. Pinelli, B. Pourrut, J. Silvestre, C. Dumat // *Ecotoxicology and Environmental Safety.* – 2011. – V. 74 (1). – P. 78–84. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.08.037> (дата обращения 14.04.2022).
4. Reducing children's risk from lead in soil / J.A. Ryan, W.R. Berti, S.L. Brown, S.W. Casteel, R.L. Chaney, M. Doolan, P. Grevatt, J. Hallfrisch, M. Maddaloni, D. Mosby, K.G. Scheckel // *Environmental Science Technology.* – 2004. – V. 38 (1). – P. 18a–24a. URL: <https://doi.org/10.1021/es040337g> (дата обращения 14.04.2022).
5. Low-level environmental lead exposure and children's intellectual function: an international pooled analysis / B.P. Lanphear, R. Hornung, J. Khoury, K. Yolton, P. Baghurst, D.C. Bellinger, R.L. Canfield, K.N. Dietrich, R. Bornschein, T. Greene, S.J. Rothenberg, H.L. Needleman, L. Schnaas, G. Wasserman, J. Graziano, R. Roberts // *Environmental Health Perspectives.* – 2005. – V. 113 (7). – P. 894–899. URL: <https://doi.org/10.1289/ehp.7688> (дата обращения 14.04.2022).
6. Child lead exposure near abandoned lead acid battery recycling sites in a residential community in Bangladesh: risk factors and the impact of soil remediation on blood lead levels / K.I.A. Chowdhury, S. Nurunnahar, M.L. Kabir, M.T. Islam, M. Baker, M.S. Islam, M. Rahman, M.A. Hasan, A. Sikder, L.H. Kwong, G.K. Binkhorst, E. Nash, J. Keith, A. McCartor, S.P. Luby, J.E. Forsyth // *Environmental Research.* – 2021. – V. 194. – P. 110689. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110689> (дата обращения 14.04.2022).
7. Bioavailability and ecotoxicity of lead in soil: implications for setting ecological soil quality standards / K. Oorts, E. Smolders, R. Lanno, M.J. Chowdhury // *Environmental Toxicology and Chemistry.* – 2020. – V. 40. – P. 1950–1963. URL: <https://doi.org/10.1002/etc.5051> (дата обращения 14.04.2022).
8. Chemistry of Europe's agricultural soils. Pt. A: Methodology and interpretation of the GEMAS data set / C. Reimann, M. Birke, A. Demetriades, P. Filzmoser, P. O'Connor. – Schweizerbart, Hannover, Germany, 2014. – 523 p.
9. Steinnes E. Lead // *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* / Ed. by B.J. Alloway. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. – 613 p.
10. A critical review on speciation, mobilization and toxicity of lead in soil-microbe-plant system and bioremediation strategies / A. Kushwaha, N. Hans, S. Kumar, R. Rani // *Ecotoxicology Environmental Safety.* – 2018. – V. 147. – P. 1035–1045. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.049> (дата обращения 14.04.2022).
11. Ecological risk and human health implications of heavy metals contamination of surface soil in Ewaste recycling sites in Douala, Cameroun / R.E. Ouabo, M.B. Ogundiran, A.Y. Sangodoyin, B.A. Babalola // *Journal of Health & Pollution.* – 2019. – V. 9 (21). – P. 190310. URL: <https://doi.org/10.5696/2156-9614-9.21.190310> (дата обращения 14.04.2022).
12. Kachor O.L., Sarapulova G.I., Bogdanov A.V. Investigation of the possibility of immobilization of mobile forms of arsenic in technogenic soils // *Journal of Mining Institute.* – 2019. – V. 239. – P. 596–602. URL: <https://doi.org/10.31897/pmi.2019.5.596> (дата обращения 14.04.2022).
13. Transformation of lead compounds in the soil-plant system under the influence of *Bacillus* and *Azotobacter* rhizobacteria / G. Belogolova, O. Gordeeva, M. Sokolova M. Pastukhov, O. Vaishlya, V. Poletaeva, O. Belozeroва // *Chemistry and Ecology.* – 2020. – V. 36. – Iss. 3. – P. 220–235. URL: <https://doi.org/10.1080/02757540.2020.1723557> (дата обращения 14.04.2022).
14. Regularities of the distribution and heavy metal forms in technogenically transformed chernozems of the Southern Angara river basin and northeastern China / G.A. Belogolova, O.N. Gordeeva, P.V. Koval, Q.X. Zhou, G. L. Guo // *Eurasian Soil Science.* – 2009. – V. 42 (4). – P. 394–404. URL: <https://doi.org/10.1134/S1064229309040061> (дата обращения 14.04.2022).
15. Bogdanov A.V., Kachor O.L., Abarinova N.G. Neutralization of arsenic wastes from mining and metallurgical industry // *Russian Journal of General Chemistry.* – 2014. – V. 84. – № 11. – P. 2346–2349. URL: <https://doi.org/10.1134/S1070363214110565> (дата обращения 14.04.2022).
16. Качор О.Л. Разработка модели миграции мышьяка по почвенному профилю из накопленных отходов горно-перерабатывающей промышленности // *Известия Сибирского отделения секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, разведка и разработка месторождений полезных ископаемых.* – 2019. – Т. 42. – № 2 (67). – С. 144–150. URL: <https://doi.org/10.21285/2541-9455-2019-42-2-144-150> (дата обращения 14.04.2022).
17. Shen'kman B.M. Svirsky dump of arsenopyrite concentrate and its impact on water bodies // *Water Resources.* – 2017. – V. 44. – P. 914–923. URL: <https://doi.org/10.1134/S0097807817070120> (дата обращения 14.04.2022).
18. Атлас. Иркутская область. Экологические условия развития. – М.: Иркутск: Изд-во ИГ СО РАН, Роскартография, 2004. – 92 с.
19. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals // *Analytical chemistry.* – 1979. – V. 51. – P. 844–851. URL: <https://doi.org/10.1021/ac50043a017> (дата обращения 14.04.2022).
20. Кузнецов В.А., Шимко Г.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. – Минск: Наука и техника, 1990. – 88 с.
21. Воробьева Д.А., Гусева Н.В. Геохимическая характеристика почв территории с высокой аэротехногенной нагрузкой // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2021. – Т. 332. – № 6. – С. 149–159. URL: <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/6/3245> (дата обращения 14.04.2022).
22. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // *Почвоведение.* – 2002. – № 6. – С. 682–692.
23. Ладонин Д.В. Методы определения фракционного состава соединений тяжелых металлов в почвах // *Теория и практика химического анализа почв / под ред. Л.А. Воробьевой.* – М.: ГЕОС, 2006. – С. 293–309.

24. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. – М: ЦЕНТРМАГ, 2022. – 736 с.
25. Ладонин Д.В. Фракционно-изотопный состав соединений свинца в почвах заповедника «Кологривский лес» // Почвоведение. – 2018. – № 8. – С. 994–1003.
26. Soil lead distribution in Chicago, USA / G.P. Watson, N.F. Martin, Z.B. Grant, S.C. Batka, A.J. Margenot // Geoderma regional. – 2022. – V. 28. – e00480. URL: <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2021.e00480> (дата обращения 14.04.2022).
27. Rao S.M., Gaurave K., Sarvanan A. Lead retention by soils at field moisture contents // Soil and Sediment Contamination: an International Journal. – 2013. – V. 22. – Iss. 2. – P. 208–222. URL: <https://doi.org/10.1080/15320383.2012.714423> (дата обращения 14.04.2022).
28. The source of lead determines the relationship between soil properties and lead bioaccessibility / K. Yan, Z. Dong, M.A. Wijayawardena, Y. Liu, Y. Li, R. Naidu // Environmental Pollution. – 2019. – V. 246. – P. 53–59. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.104> (дата обращения 14.04.2022).

Поступила 13.07.2022 г.

Информация об авторах

Баенгуев Б.А., младший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Белоголова Г.А., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Чупарина Е.В., кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Просекин С.Н., кандидат геолого-минералогических наук, младший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Долгих П.Г., младший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Пастухов М.В., кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

UDC 504.05:550.424:550.47

LEAD DISTRIBUTION AND FORMS OF LEAD-CONTAINING COMPOUNDS IN THE TECHNOGENIC SOIL, SVIRSK TOWN, SOUTH BAIKAL REGION

Boris A. Baenguev¹,
baenguev@igc.irk.ru

Galina A. Belogolova¹,
gabel@igc.irk.ru

Elena V. Chuparina¹,
lchup@igc.irk.ru

Sergey N. Prosekin¹,
pros.sergey@gmail.com

Pavel G. Dolgikh¹,
pdolgikh@igc.irk.ru

Mikhail V. Pastukhov¹,
mpast@igc.irk.ru

¹ Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS,
1 «A», Favorskiy street, Irkutsk, 664033, Russia.

The relevance. Currently, the heavy metal contamination of soil in industrial cities is an urgent problem. One of such examples is Svirsk town, where, in addition to arsenic, the second most important pollutant contained in the production wastes of the Angarsk Metallurgical Plant, is lead, which average concentration in the dump soils amounted to 1,5...3,0 %.

The main aim of the study was to assess the degree of technogenic soil contamination by lead and the peculiarities of lead migratory mobility in the soils of the Angarsk Metallurgical Plant production facilities after the plant liquidation.

Object: technogenic soils in the area of the former Angarsk Metallurgical Plant, located in Svirsk town.

Methods. Forms of Pb compounds in soils were studied by the method of sequential extraction. The chemical analysis of the extracts and the total lead content in the soil were determined using the atomic absorption method.

Results. It was found that the lead content in technogenic soils after the liquidation of Angarsk Metallurgical Plant exceeds the approximate permissible concentration by 60–150 times in the area of former dumps, which is the main source of pollution. At a distance from this zone, the degree of soil pollution decreases, and the migration mobility of lead increases, which can lead to its accumulation in biological objects. With depth, there are processes of lead immobilization in clays. They can prevent lead entry into the groundwater and the Angara River. The main factors influencing lead immobilization in soil were pH, the presence of organic matter, iron hydroxides, carbonates, and clays. A significant part of lead remains associated with the fraction of easily degradable minerals and solid residue that suggests its relatively low mobility. The studied mechanism of lead mobility can be of practical importance for the reclamation of transformed technogenic soils.

Key words:

South Baikal region, lead, fractionation, sequential extraction, technogenic soils.

The research was carried out according to the state task within the scientific project no. 0284-2021-0003.

REFERENCES

1. McConnell J.R., Wilson A.I., Stohl A., Arienzo M.M., Chellman N.J., Eckhardt S., Thompson E.M., Pollard A.M., Steffensen J.P. Lead pollution recorded in Greenland ice indicates European emissions tracked plagues, wars, and imperial expansion during antiquity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, vol. 115 (22), pp. 5726–5731. Available at: <https://doi.org/10.1073/pnas.1721818115> (accessed 14 April 2022).
2. Kabata-Pendias A. *Trace elements in soil and plants*. 4th ed. Boca Raton, CRC Press Taylor and Francis Group, LLC, 2011. 505 p.
3. Shahid M., Pinelli E., Pourrut B., Silvestre J., Dumat C. Lead-induced genotoxicity to *Vicia faba* L. roots in relation with metal cell uptake and initial speciation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, vol. 74. (1), pp. 78–84. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.08.037> (accessed 14 April 2022).
4. Ryan J.A., Berti W.R., Brown S.L., Casteel S.W., Chaney R.L., Doolan M., Grevatt P., Hallfrisch J., Maddaloni M., Mosby D., Scheckel K.G. Reducing children's risk from lead in soil. *Environmental Science Technology*, 2004, vol. 38 (1), pp. 18a–24a. Available at: <https://doi.org/10.1021/es040337r> (accessed 14 April 2022).
5. Lanphear B.P., Hornung R., Khoury J., Yolton K., Baghurst P., Bellinger D.C., Canfield R.L., Dietrich K.N., Bornschein R., Greene T., Rothenberg S.J., Needleman H.L., Schnaas L., Wasserman G., Graziano J., Roberts R. Low-level environmental lead exposure and children's intellectual function: an international pooled analysis. *Environmental Health Perspectives*, 2005, vol. 113 (7), pp. 894–899. Available at: <https://doi.org/10.1289/ehp.7688> (accessed 14 April 2022).
6. Chowdhury K.I.A., Nurunnahar S., Kabir M.L., Islam M.T., Baker M., Islam M.S., Rahman M., Hasan M.A., Sikder A., Kwong L.H., Binkhorst G.K., Nash E., Keith J., McCartor A., Luby S.P., Forsyth J.E. Child lead exposure near abandoned lead acid battery recycling sites in a residential community in Bangladesh: risk factors and the impact of soil remediation on blood lead levels. *Environmental Research*, 2021, vol. 194, 110689. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110689> (accessed 14 April 2022).

7. Oorts K., Smolders E., Lanno R., Chowdhury M.J. Bioavailability and ecotoxicity of lead in soil: implications for setting ecological soil quality standards. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2020, vol. 40, pp. 1950–1963. Available at: <https://doi.org/10.1002/etc.5051> (accessed 14 April 2022).
8. Reimann C., Birke M., Demetriades A., Filzmoser P., O'Connor P. *Chemistry of Europe's agricultural soils. Pt. A: Methodology and interpretation of the GEMAS data set*. Schweizerbart, Hannover, Germany, 2014. 523 p.
9. Steinnes E. Lead. *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. Ed. by B.J. Alloway. Dordrecht, Springer Netherlands, 2013. 613 p.
10. Kushwaha A., Hans N., Kumar S., Rani R. A critical review on speciation, mobilization and toxicity of lead in soil-microbe-plant system and bioremediation strategies. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 2018, vol. 147, pp. 1035–1045. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.049> (accessed 14 April 2022).
11. Ouabo R.E., Ogundiran M.B., Sangodoyin A.Y., Babalola B.A. Ecological risk and human health implications of heavy metals contamination of surface soil in Ewaste recycling sites in Douala, Cameroun. *Journal of Health & Pollution*, 2019, vol. 9 (21), 190310. Available at: <https://doi.org/10.5696/2156-9614-9.21.190310> (accessed 14 April 2022).
12. Kachor O.L., Sarapulova G.I., Bogdanov A.V. Investigation of the possibility of immobilization of mobile forms of arsenic in technogenic soils. *Journal of Mining Institute*, 2019, vol. 239, pp. 596–602. Available at: <https://doi.org/10.31897/pmi.2019.5.596> (accessed 14 April 2022).
13. Belogolova G., Gordeeva O., Sokolova M., Pastukhov M., Vaishlya O., Poletaeva V., Belozero O. Transformation of lead compounds in the soil-plant system under the influence of *Bacillus* and *Azotobacter* rhizobacteria. *Chemistry and Ecology*, 2020, vol. 36, Iss. 3, pp. 220–235. Available at: <https://doi.org/10.1080/02757540.2020.1723557> (accessed 14 April 2022).
14. Belogolova G.A., Gordeeva O.N., Koval P.V., Zhou Q.X., Guo G.L. Regularities of the distribution and heavy metal forms in technogenically transformed chernozems of the Southern Angara river basin and northeastern China. *Eurasian Soil Science*, 2009, vol. 42 (4), pp. 394–404. Available at: <https://doi.org/10.1134/S1064229309040061> (accessed 14 April 2022).
15. Bogdanov A.V., Kachor O.L., Abarinova N.G. Neutralization of arsenic wastes from mining and metallurgical industry. *Russian Journal of General Chemistry*, 2014, vol. 84, no. 11, pp. 2346–2349. Available at: <https://doi.org/10.1134/S1070363214110565> (accessed 14 April 2022).
16. Kachor O.L. Modeling of arsenic migration from the accumulated mining industrial waste along the soil profile. *Proceedings of the Siberian Department of the Section of Earth Sciences RANS. Geology, Exploration and Development of Mineral Deposits*, 2019, vol. 42, no. 2, pp. 144–150. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.21285/2541-9455-2019-42-2-144-150> (accessed 14 April 2022).
17. Shen'kman B.M. Svirsky dump of arsenopyrite concentrate and its impact on water bodies. *Water Resources*, 2017, vol. 44, pp. 914–923. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0097807817070120> (accessed 14 April 2022).
18. *Atlas. Irkutskaya oblast. Ekologicheskie usloviya razvitiya* [Atlas. Irkutsk region. Ecological conditions of development]. Moscow, Irkutsk, IG SO RAN, Roskartografiya Publ., 2004. 92 p.
19. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 1979, vol. 51, pp. 844–851. Available at: <https://doi.org/10.1021/ac50043a017> (accessed 14 April 2022).
20. Kuznetsov V.A., Shimko G.A. *Metod postadiynykh vyyazhek pri geokhimicheskikh issledovaniyakh* [Stepwise method extracts in geochemical studies]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1990. 65 p.
21. Vorobeva D.A., Guseva N.V. Geochemical characteristics of soils: a case study of territory with a high aerotechnogenic load. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 6, pp. 149–159. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/6/3245> (accessed 14 April 2022).
22. Ladonin D.V. Soedineniya tyazhelykh metallov v pochvakh – problemy i metody izucheniya [Heavy metal compounds in soils – problems and methods of study]. *Pochvovedenie*, 2002, vol. 6, pp. 682–692.
23. Ladonin D.V. Metody opredeleniya fraktsionnogo sostava soedineniy tyazhelykh metallov v pochvakh [Methods for determining the fractional composition of heavy metal compounds in soils]. *Teoriya i praktika khimicheskogo analiza pochv* [Theory and practice of soil chemical analysis]. Ed. by L.A. Vorobyeva. Moscow, GEOS Publ., 2006. pp. 293–309.
24. SanPiN 1.2.3685-21. *Gigienicheskie normativy i trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlya cheloveka faktorov sredy obitaniya* [Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness to humans of environmental factors]. Moscow, CENTRMAG Publ., 2022. 736 p.
25. Ladonin D.V. Fraktsionno-izotopny sostav soedineniy svintsy v pochvakh zapovednika «Kologrivskiy les» [Fractional-Isotopic Composition of Lead Compounds in Soils of the Kologrivskii Forest Reserve]. *Pochvovedenie*, 2018, vol. 51, no. 8, pp. 994–1003.
26. Watson G.P., Martin N.F., Grant Z.B., Batka S.C., Margenot A.J. Soil lead distribution in Chicago, USA. *Geoderma regional*, 2022, vol. 28, e00480. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2021.e00480> (accessed 14 April 2022).
27. Rao S.M., Gaurave K., Sarvanan A. Lead retention by soils at field moisture contents. *Soil and Sediment Contamination: an International Journal*, 2013, vol. 22, Iss. 2, pp. 208–222. Available at: <https://doi.org/10.1080/15320383.2012.714423> (accessed 14 April 2022).
28. Yan K., Dong Z., Wijayawardena M.A., Liu Y., Li Y., Naidu R. The source of lead determines the relationship between soil properties and lead bioaccessibility. *Environmental Pollution*, 2019, vol. 246, pp. 53–59. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.104> (accessed 14 April 2022).

Received: 13 July 2022.

Information about the authors

Boris A. Baenguev, junior researcher, Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS.

Galina A. Belogolova, Cand. Sc., senior researcher, Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS.

Elena V. Chuparina, Cand. Sc., senior researcher, Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS.

Sergey N. Prosekin, Cand. Sc., junior researcher, Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS.

Pavel G. Dolgikh, junior researcher, Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS.

Mikhail V. Pastukhov, Cand. Sc., senior researcher, Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS.