

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции  
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

*На правах рукописи*

КОЛМЫКОВА ЛЮДМИЛА ИГОРЕВНА

**Особенности водной миграции йода и селена в  
геохимически контрастных ландшафтах Брянской области**

Специальность:

25.00.09- геохимия, геохимические методы поиска полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
геолого-минералогических наук

Научные руководители:  
доцент, д. г.-м. н. Коробова Е.М.,  
д.х.н. Рыженко Б.Н.

Москва-2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>Глава 1. Основные закономерности распределения йода и селена в природных водах и роль этих микроэлементов в распространенности заболеваний щитовидной железы (литературный обзор)</b> .....	12
1.1. Источники йода и селена, формы и условия их миграции .....	12
1.2. Проблема йодного дефицита .....	29
1.2.1. Биологическая роль йода, метаболизм и последствия его дефицита .....	29
1.2.2 Значение селена в возникновении йод-дефицитных заболеваний .....	31
1.2.3 Содержание йода и селена в природных водах как фактор риска возникновения эндемических заболеваний щитовидной железы.....	32
1.2.4 Современное состояние проблемы йодного дефицита в России .....	35
<b>Глава 2. Материалы и методы исследования</b> .....	39
2.1. Объекты исследования .....	39
2.2. Методы исследования водных проб.....	39
2.2.1. Методы полевых исследований .....	39
2.2.2. Методы лабораторных исследований .....	41
2.2.3. Метод термодинамического моделирования .....	43
<b>Глава 3. Природные условия и специфика питьевого водоснабжения Брянской области</b> .....	45
3.1. Геологическое строение и почвенный покров района исследований .....	45
3.2. Ландшафтно-геохимические условия водной миграции химических элементов .....	57
3.3. Гидрогеологические условия и специфика питьевого водоснабжения населенных пунктов Брянской области .....	62

<b>Глава 4. Исследование особенностей распределения йода и селена в природных водах Брянской области .....</b>	<b>68</b>
4.1. Общая характеристика химического состава и геохимических показателей природных вод .....	69
4.2. Содержание и закономерности распределения йода и селена в природных водах в зависимости от водовмещающих пород .....	82
4.2.1. Йод и селен в поверхностных водах .....	82
4.2.2. Йод и селен в подземных водах .....	87
4.3. Йод и селен в водах геохимически контрастных ландшафтов.....	94
4.3.1. Йод в природных водах опольных и полесских ландшафтов .....	94
4.3.2. Селен в природных водах опольных и полесских ландшафтов .....	96
4.4. Сезонная динамика йода и селена в природных водах разных зон формирования .....	98
<b>Выводы:.....</b>	<b>101</b>
<b>Глава 5. Изучение форм нахождения йода и селена в природных водах Брянской области .....</b>	<b>102</b>
5.1. Термодинамическое моделирование форм нахождения йода и селена в различных типах вод.....	103
5.1.1. Характеристика используемой термодинамической модели .....	103
5.1.2. Оценка форм существования йода и селена в природных водах, сформированных в области распространения разных типов водовмещающих пород.....	106
5.1.3. Оценка форм нахождения йода и селена в природных водах геохимически контрастных районов .....	110
5.2. Экспериментальное изучение форм миграции йода .....	111

5.2.1. Распределение йода между фракциями взвеси разной размерности в природных водах из различных типов источников .....	111
5.2.2. Распределение йода между фракциями взвеси разной размерности в природных водах опольных и полесских ландшафтов .....	114
5.2.3. Сезонная динамика распределения йода по разноразмерным фракциям взвеси .....	115
<b>Выводы:</b> .....	<b>118</b>
<b>Глава 6. Эколого-геохимическая оценка качества питьевых вод Брянской области</b> .....	<b>119</b>
6.1. Оценка обеспеченности йодом и селеном питьевых вод населенных пунктов Брянской области .....	120
6.2. Анализ соответствия качества питьевых вод Брянской области гигиеническим нормативам по содержанию некоторых других химических элементов и ионов .....	124
<b>Выводы:</b> .....	<b>132</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	<b>133</b>
<b>Список литературы</b> .....	<b>135</b>
<b>Список работ по теме диссертации</b> .....	<b>153</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b> .....	<b>157</b>
Приложение 1 к главе 4 .....	157
Приложение 2 к главе 4.....	172
Приложение 3 к главе 4.....	174
<b>Список сокращений</b> .....	<b>179</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Йод входит в состав гормонов щитовидной железы (ЩЖ) и играет важную роль в функционировании всего организма. Дефицит этого микроэлемента рассматривается в качестве основного фактора возникновения различных патологических состояний ЩЖ, в частности эндемического зоба (Виноградов, 1927; 1946; Николаев, 1955; Ковальский, Блохина, 1974; Антонов, 1978). В то же время, значительное влияние на развитие данной патологии может оказывать недостаток селена (Дедов и др., 1992; Скальный, 2004; Денисова, 2011).

В структуре питания на долю поступления йода с питьевой водой приходится не более 5-10% (Сухина, 1995; Fuge, 2005). При этом водные компоненты имеют более высокую физиологическую ценность, чем поступающие с продуктами питания (Кондратьев, 1970). Существуют прямые указания на наличие тесной связи между химическим составом природных вод, в частности содержанием йода, и распространенностью эндемических заболеваний (Шипачев, 1932; Карпова, 1957; Гуревич, 1968).

Для России проблема йод-дефицитных заболеваний (ЙДЗ) на сегодняшний день сохраняет актуальность, что обусловлено, прежде всего, принадлежностью большей части ее территории к природным биогеохимическим провинциям с низким содержанием йода и селена (Вернадский, 1965; Ковальский, Блохина, 1974; Дедов и др., 1992).

Согласно системе биогеохимического районирования, Брянская область входит в состав нечерноземного субрегиона, который характеризуется низким содержанием йода в окружающей среде (Прошин, 2005; Коробова и др., 2011, 2013). Вместе с тем, территория области отличается значительной геохимической контрастностью, что объясняется разными условиями миграции химических элементов в системе вода-порода-почва. Помимо этого, данный регион относится к наиболее пострадавшим в результате аварии на Чернобыльской АЭС (1986 г.), которая привела к поступлению в окружающую среду значительного количества техногенных радиоизотопов йода (Израэль, 2006; Василенко, 2004). Дефицит стабильного йода в организме обусловил повышенное накопление радиоактивно-

го йода в тканях ЩЖ у значительного числа жителей области, что спровоцировало так называемый «йодный удар» и стало фактором дополнительного риска развития рака ЩЖ, особенно среди женского и детского населения области (Shakhtarin et al., 2003; Cardis et al., 2005). Зафиксированный рост числа заболеваний ЩЖ явился следствием сочетанного воздействия как природных (дефицит I и Se), так и антропогенных факторов (загрязнение радиоактивным йодом).

Изучение особенностей водной миграции I и Se в природных водах разных зон формирования, выявление геохимических условий, определяющих процессы обогащения вод этими элементами, необходимы для понимания особенностей поведения стабильных и радиоактивных изотопов этих элементов в системе почва-вода-растение, а также для обоснованного планирования мероприятий по устранению природного йодного дефицита, особенно на территориях, подвергшихся радиоактивному загрязнению.

***Цель и задачи исследования.*** Целью диссертационной работы являлось изучение особенностей водной миграции и выявление закономерностей пространственного распределения йода и селена в природных водах Брянской области для эколого-геохимической оценки обеспеченности питьевых вод данными элементами.

Достижение указанной цели требовало решения следующих задач:

- 1) определение гидрогеологических факторов миграции йода и селена в водной среде и изучение особенностей их распределения в природных водах разных зон формирования;
- 2) выявление закономерностей распределения I и Se в природных водах геохимически контрастных ландшафтов;
- 3) исследование сезонного варьирования концентраций йода и селена в поверхностных и подземных водах;
- 4) оценка форм нахождения йода и селена в природных водах разного происхождения с анализом сорбции йода на минеральной твердой фазе;
- 5) установление форм миграции йода с частицами разной размерности и особенностей их сезонной изменчивости (весна-лето-осень);

б) эколого-геохимическая оценка качества питьевых вод Брянской области разных зон формирования.

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследования были выбраны источники централизованного и децентрализованного водоснабжения, используемые местным населением для питьевых и хозяйственных нужд, расположенные в 71 населенном пункте различных районов Брянской области, а также поверхностные водоемы и водотоки, сформированные в геохимически контрастных условиях. За период проведения исследования (2013-2016 гг.) были проанализированы 204 водных источника, среди которых колодцы (55), скважины общего пользования (56), частные колонки (41), водопровод (27), реки (10) и озера (15).

Сезонная динамика уровней содержания йода и селена, а также распределение I между фракциями природных вод, содержащими частицы и молекулы разной размерности, изучены на примере 14 тестовых источников, представленных колодцами (3), частными скважинами (6), поверхностными водами (5).

Данные по химическому составу 130 водных проб использованы для оценки форм нахождения йода и селена в природных водах.

**Научная новизна.** Впервые проведен комплексный анализ химического состава природных вод, характеризующих поверхностные водоемы и водотоки, а также грунтовые и глубокие подземные воды Брянской области, используемые для питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения в городах и сельских НП, при этом установлено влияние генезиса водовмещающих пород и класса водной миграции химических элементов на уровень содержания йода и селена в природных водах области. Показано относительное обогащение I и Se природных вод, приуроченных к области распространения лессовидных суглинков с кальциевым и переходным классами водной миграции химических элементов.

Впервые методом термодинамического моделирования оценена роль природных сорбентов йода (гидроксида железа и оксида марганца (IV)) в его удалении из раствора, а для селена показана возможность фиксации в виде FeSe.

Методом мембранной фильтрации изучено распределение йода по размерным фракциям взвеси в природных водах и установлено, что до 90% йода

находится в растворе с частицами, диаметр которых не превышает 0.45 мкм, при этом около 51% микроэлемента в водных системах ассоциировано с частицами, размером более 0.1 мкм.

Для территории Брянской области выявлены особенности сезонной динамики концентраций йода и селена в природных водах разных гидрогеологических комплексов и типов ландшафтов.

Впервые проведена оценка обеспеченности йодом и селеном питьевых вод централизованных и децентрализованных источников водоснабжения по отдельным районам и НП Брянской области, а также произведен анализ соответствия качества питьевых вод гигиеническим нормативам по концентрациям ряда химических элементов и ионов. Доказана большая обеспеченность йодом питьевых вод районов, расположенных в пределах Московского артезианского бассейна (Жуковский р-н, Рогнединский р-н, Брасовский р-н). В ходе исследования установлена несколько большее содержание селена в питьевых водах Выгоничского, Клетнянского и Брянского районов области.

В части отобранных вод ряда районов выявлено превышение уровней предельно допустимых концентраций (ПДК) по Mn, Fe, Si и Sr относительно существующих нормативов (СанПиН 2.1.4. 1074-01; СанПиН 2.1.4. 1175-02). Обнаружена приуроченность повышенных концентраций указанных химических элементов к девонским, меловым и палеогеновым гидрогеологическим комплексам.

**Личный вклад автора.** На протяжении трех полевых сезонов (2013-2015 гг.) автором было отобрано 205 проб природных вод из разных типов источников. Одновременно с опробованием осуществлялось определение pH, Eh и электропроводности водных растворов. В камеральных условиях автором выполнено количественное определение концентраций йода в 247 водных пробах (в т.ч. за 2016 г.) с помощью ускоренного варианта кинетического роданидно-нитритного метода. Кроме того, в 42 пробах автором определено содержание органического вещества с помощью метода окситермографии (ГЕОХИ РАН).

Методом термодинамического моделирования автором определены и проанализированы формы нахождения I и Se в поверхностных и подземных водах.

Распределение истинно растворенных и взвешенно-коллоидных форм йода в водных системах изучено автором методом последовательной мембранной фильтрации.

Полученные данные статистически обработаны лично автором (в т.ч. выполнены: дискриминантный анализ с расчетом расстояний Махаланобиса, кластерный анализ методом k-средних, факторный анализ).

**Практическая значимость.** Результаты исследования закономерностей распределения йода и селена в природных водах могут быть использованы при планировании и последующем контроле мероприятий по устранению природного йодного дефицита на территории Брянской области. Информация об особенностях водной миграции йода, о формах его нахождения, сезонной динамике, условиях концентрирования и рассеяния может быть полезной при разработке и планировании профилактики микроэлементозов.

**Апробация результатов и публикации.** Результаты исследования, проводившегося в рамках данной диссертационной работы, были представлены на следующих российских и международных конференциях: III Международной научно-практической конференции «Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы» (Воронеж, 2013); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы экологии и природопользования» (Москва, 2013); Четвертой научной молодежной школе «Новое в познании процессов рудообразования» (Москва, 2014; диплом Оргкомитета за лучший стендовый доклад); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы экологии и природопользования» (Москва, 2014); XVII Биогеохимических чтениях памяти В.В. Ковальского (Москва, 2014); IX Международной биогеохимической школе «Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии» (Барнаул, 2015); Генеральных ассамблеях Европейского союза наук о Земле (EGU) (Вена, 2015; 2017; по грантам Оргкомитета); Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2016); XX Международных биогеохимических чтениях памяти В.В. Ковальского «Современные тенденции развития биогеохимии в условиях техно-

генеза биосферы» (Москва, 2016); 32й Международной конференции по геохимии окружающей среды и здоровью (Брюссель, 2016; грант Оргкомитета); Всероссийской научной конференции «Проблемы экологического мониторинга» (Москва, 2017); XX Международной биогеохимической школе «Современные проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы» (Москва, 2017).

Всего по теме диссертационной работы опубликовано 20 научных работ, среди которых 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 179 страницах, состоит из 6 глав, введения, заключения и приложений, содержит 33 рисунка и 31 таблицу. Список литературы включает 287 наименований (из них 191 отечественных и 96 иностранных).

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность за оказание помощи в организации и проведении полевых исследований на территории Брянской области, а также в интерпретации полученных в ходе анализов результатов и подготовке данной диссертационной работы научному руководителю - д.г.-м.н., доценту по геоэкологии Коробовой Е.М. Особую признательность за научные консультации по теме исследования, особенно по вопросам термодинамического моделирования, а также за значимые рекомендации и замечания в процессе написания диссертационной работы, автор выражает второму научному руководителю - д.х.н. Рыженко Б.Н. За консультации по вопросам мембранной фильтрации автор благодарит д.х.н. Шкиневу В.М. Автор признателен за ценные рекомендации д.б.н., профессору Ермакову В.В., д.б.н., член-корр. РАН, профессору Моисеенко Т.И., д.г.н. Гашкиной Н.А., к.г.-м.н., доценту Березкину В.Ю. Автор выражает благодарность за проведение химических анализов к.х.н. Хушвахтовой С.Д., Даниловой В.Н., д.с.-х.н. Голубкиной Н.А., к.х.н. Корсаковой Н.А., Громяк И.Н., Сараевой А.Е., а также за проведение термодинамического анализа и консультирование по вопросам использования комплекса программ NCh - Черкасовой Е.В., за помощь в графической визуализации данных и статистической обработке результатов - Баранчукову В.С.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №13-05-00823*

***Результаты работы сформулированы в виде следующих защищаемых положений:***

1) Природные воды Брянской области характеризуются значительным варьированием содержания йода и селена, которое обусловлено геохимическими условиями их формирования (типом и химическим составом вмещающих пород) и сопряжено с общей минерализацией вод, а также содержанием в них типоморфных элементов.

2) Более высокое содержание йода и селена в серых лесных почвах опольных ландшафтов и кальциевый класс водной миграции химических элементов определяет большую обеспеченность природных вод этих территорий данными микроэлементами по сравнению с ландшафтами полесий.

3) Концентрация йода и селена в природных водах Брянской области подвержена сезонной изменчивости, которая в наибольшей степени проявляется в зоне активного водообмена, при этом максимальное содержание йода в этой зоне имеет место в осенний период, селена - в весенний.

4) Преобладающей формой нахождения йода в природных водах Брянской области является йодид-ион, при этом с типоморфными ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  йод образует неорганические комплексы, что способствует, с одной стороны, обогащению вод этими комплексами при контакте с породами, содержащими указанные катионы, а с другой - фиксации в почвах на карбонатном барьере. Доминирующей формой нахождения селена в природных водах является гидроселенид-ион. В присутствии значительного количества железа этот микроэлемент может образовывать с ним минеральную фазу  $\text{FeSe}$  и фиксироваться на восстановительном барьере.

5) Основная доля йода (более 74%) в природных водах присутствует в растворенном состоянии и в составе взвеси с диаметром частиц  $<0.45$  мкм, при этом в раствор, содержащий частицы  $<0.1$  мкм, переходит до 49% микроэлемента. В летний период наблюдается увеличение процентного содержания этого микроэлемента в крупнодисперсной фракции, что в наибольшей степени проявляется в поверхностных водах.

## **Глава 1. Основные закономерности распределения йода и селена в природных водах и роль этих микроэлементов в распространенности заболеваний щитовидной железы (литературный обзор)**

Негативная реакция живых организмов на геохимические условия окружающей среды является следствием несоответствия условий обитания потребностям организмов. Так, низкое содержание йода в почвах и природных водах является главной причиной возникновения эндемических заболеваний ЩЖ у человека и животных (Виноградов, 1927, 1946; Ковальский, Блохина, 1974). При этом потенцирующее действие на развитие данного рода патологий может оказывать дефицит селена (Скальный, 2004). Поступление этих микроэлементов в живые организмы зависит от их исходного общего содержания в объектах окружающей среды, форм нахождения и факторов, определяющих их водную миграцию, а также биодоступность.

### **1.1. Источники йода и селена, формы и условия их миграции**

Йод - элемент VII группы периодической системы Менделеева, открытый французским химиком Куртуа в 1811 году во время изучения реакции взаимодействия маточного рассола золы морских водорослей с концентрированной серной кислотой. Особенности строения атомов этого элемента определяют его рассеянное состояние в окружающей среде, активное поведение в различных геохимических обстановках (Перельман, 1979), а также интенсивную водную и воздушную миграцию (Перельман, 1972). Йод относится к биофильным, редокс-зависимым элементам (Wong, Zhang, 1992). Содержание галогена в природных водах определяется высокой растворимостью большинства его соединений и гидрохимическими условиями, благоприятными или неблагоприятными для его водной миграции (Кашин, 1987).

Согласно схеме круговорота йода в природе, представленной А.П. Виноградовым (1939), планетарным первоисточником йода, как и многих других элементов, является вещество мантии. В результате дегазации и геохимической дифференциации этого вещества, происходит накопление йода в горных породах и подземной гидросфере, вместе с вулканическими дымами и твердыми продуктами

извержений он поступает на дневную поверхность и в морские бассейны. Крупным вторичным источником микроэлемента на континентах является Мировой океан.

***Источники йода в природных водах. Почвы.*** Формирование запасов йода в поверхностных водоемах и водотоках, грунтовых и неглубоко залегающих подземных водах в значительной степени связано с выщелачиванием йода из почвенного покрова водосборных площадей атмосферными осадками или водами самих водоисточников во время сезонных подъемов уровня воды. Степень обогащенности вод зависит от концентрации микроэлемента в почвах, которая, в свою очередь определяется условиями почвообразования, в том числе геохимической обстановкой.

Содержание йода в разных типах почв варьирует в очень широких пределах (0.5-50 мг/кг), при этом среднее значение этого параметра для всех почв составляет 5 мкг/кг (Виноградов, 1957; Кашин, 1987). Наиболее обогащенными йодом оказываются торфяно-глеевые, торфяно-болотные и болотные почвы, черноземы степные, каштановые и бурые почвы, при этом наименьшее количество микроэлемента характерно для подзолистых почв лесной зоны, а также для почв пустынь (Виноградов, 1950). Основными факторами, контролирующими уровни микроэлемента в почвенном покрове, являются: содержание органического вещества, гранулометрический состав, характер водного режима, рН-Eh условия и др. (Виноградов, 1950; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989; Кашин, 1987).

Большая часть йода в почвах находится в виде йодорганических комплексов с различными фракциями гумусовых кислот. Формирование этих соединений происходит за счет образования ковалентных связей между йодом и ароматическим углеродом фенольных фрагментов природного органического вещества (Zhang et al., 2011). Отдельные фракции гумуса неодинаково влияют на закрепление, миграцию и биологическую доступность элемента, что в значительной степени обусловлено спецификой почвенных соединений гуминовых и фульвокислот (Селезнев, Тюрюканов, 1971). Включение элемента в состав водорастворимых фульвокислот приводит к образованию устойчивых комплексов с координацион-

ными связями (Крешков, 1970), благодаря чему осуществляется свободная миграция элемента по почвенному профилю и его вынос водными потоками в гидросферу. Водорастворимые органические соединения препятствуют сорбции микроэлемента глинистыми частицами почв и пород. Связывание галогена нерастворимыми гуминовыми кислотами обеспечивает снижение его миграции (Тихомиров и др., 1980; 1981; Huang et al., 1994) за счет активной сорбции элемента в почвах. Наиболее прочное закрепление происходит при взаимодействии йода с гуминами (Кашин, 1987). Согласно (Зырин, Имади, 1967; Покатилов, 1979) с различными фракциями гумусовых кислот может быть связано до 80% йода от его валового содержания в почвах.

Неорганическая форма элемента представлена йодидами ( $I^-$ ) и йодатами ( $IO_3^-$ ) (Виноградов, 1957; Ковальский, Андрианова, 1970), которые могут сорбироваться минеральными фракциями почв (Кашин, 1987). Сорбция йода неорганическими структурами почв, такими как сложные алюмосиликаты, происходит, по большей мере, за счет восстановленной формы элемента ( $I^-$ ). По отношению к органическим сорбентам большей реакционной способностью отличаются окисленные формы ( $IO_3^-$ ) (Zhang et al., 2011). Именно поэтому выщелачивание йодидов из почвенного покрова происходит более быстро и в значительно большем количестве (Muramatsu, Wedepohl, 1998).

Некоторая часть микроэлемента в почвах находится в молекулярном состоянии ( $I_2$ ) (Кашин, 1987), однако в силу высокой химической активности эта форма либо связывается гумусом, либо улетучивается из поверхностных слоев почвы в атмосферу.

Интенсивность аккумуляции йода в почвах и его переход из почв в природные воды определяются конкретной почвенно-геохимической обстановкой. В почвах с кислой реакцией среды в присутствии окислителей ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ) активизируются процессы окисления ионов  $I^-$  и  $IO_3^-$  до молекулярного йода с последующим его улетучиванием в атмосферу. В условиях щелочной реакции доминирует образование наиболее устойчивых анионов йода, таких как йодат. В почвах по-

стоянно происходят процессы перехода йода в различные окислительные состояния.

По причине хорошей растворимости соединений йода, в гидросферу из почвенного покрова могут поступать как неорганические, так и органические формы элемента. Промывной и периодически промывной водный режим усиливают миграцию галогена в профиле почвы. Роль латерального водного стока в выносе йода из пахотного слоя почвы не менее значима, чем улетучивание йода из почвы в атмосферу (Тихомиров, 1984).

*Атмосфера.* Помимо почв, в качестве важного источника йода в природных водах может выступать атмосфера, а именно сухое, преобладающее в аридных областях, и мокрое, доминирующее в гумидных районах, осаждение галогена на почву и водную поверхность. Многие авторы отмечают взаимосвязь между содержанием йода в воде и относительной удаленностью региона от морей (Виноградов, 1950; Johnson et al., 2002). Содержание микроэлемента в атмосферных осадках по разным данным варьирует от 0.2 до 10 мкг/л (Тихомиров и др., 1981; Baker et al., 2001).

Йод в атмосфере существует в нескольких формах: в составе твердых аэрозольных частиц, в газообразной и жидкой фазах (Кашин, 1987). Соотношение содержания микроэлемента в разных фазах зависит от количества в воздухе твердых частиц, на которых происходит адсорбция соединений йода. Согласно (Тихомиров, 1983) йод в воздухе находится преимущественно в газообразном состоянии, при этом доминирующими его формами в этой среде являются: йодорганические соединения, йодиды и свободный йод. Содержание органически связанного йода в некоторых случаях может достигать значительных количеств (до 90%) (Gilfedder et al., 2008); в морском и прибрежном воздухе эта форма йода представлена  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{IBr}$  и некоторыми другими соединениями, присутствие которых связано с биологической деятельностью или является результатом фотолитических процессов (Richter, Wallace, 2004). Так же, как и в почвах, между различными формами галогена в атмосфере постоянно происходят взаимопревращения и изменение их соотношений.

**Породы.** Источником йода также являются горные породы. Наибольшее значение этот фактор имеет для формирования химического состава глубоких подземных вод. Подземные воды обогащаются йодом в результате выщелачивания его водорастворимых неорганических солей и органических комплексов из вмещающих пород. Степень обогащения вод микроэлементом при этом зависит не только от его уровня содержания в породах, но и от региональных и локальных гидрогеохимических и гидрогеологических условий. Наибольшими концентрациями галогена отличаются обогащенные органическим веществом осадочные породы морского происхождения, а также воды геолого-тектонических районов, в разрезе которых непосредственно на кристаллическом основании или несколько выше залегают мощные (свыше 100-1500 м) толщи морских отложений, обогащенных органическим углеродом (Кудельский, Козлов, 1970).

В породах основная часть йода является органически связанной в виде йод-производных углеводородов ароматического и неароматического рядов (Кудельский, Козлов, 1970). Некоторая доля микроэлемента может быть ассоциирована с оксидами железа и алюминия (Fuge, Johnson, 1986; Whitehead, 1973; Muramatsu, Wedepohl, 1998). Поступление галогена в воду происходит путем разрушения органического материала при определенных температурных условиях (не менее 30° С) в ионной или частично йод-органической формах. Большая часть йода в коренных и рыхлых осадочных отложениях находится в виде легкорастворимых солей в поровой и пленочной влаге и не связана с кристаллической решеткой минералов (Миллер и др., 1968), что может приводить к его интенсивному выщелачиванию и рассеянию.

Определенную роль в формировании уровня содержания водорастворенного йода играет возраст водовмещающих пород. Большие концентрации йода в водах артезианских бассейнов соответствуют более молодым по возрасту водоносным комплексам. В значительной степени насыщенными микроэлементом являются воды морских терригенных пород мезозоя-кайнозоя, залегающих в обстановке затрудненного гидрогеодинамического режима (краевые зоны молодых платформ и межгорных впадин), и характеризующихся повышенным содер-

жанием рассеянного органического вещества и термометаморфизмом. Обоеднение йодом осадочных водовмещающих пород происходит за счет их постоянного выщелачивания поверхностными и грунтовыми водами, а также разложения содержащегося в них органического вещества.

***Живые растительные организмы и ОВ.*** Йод может поступать в поверхностные и грунтовые воды с остатками живых организмов. С растительными остатками на 1 м<sup>2</sup> почв в течение года привносится около 1 мг йода (Виноградов, 1957). Наземная и морская растительность обладают разной способностью к аккумулярованию йода. Максимальная аккумуляция характерна для морских организмов, которые являются промышленным источником микроэлемента. Концентрация йода в наземной растительности зависит от обеспеченности микроэлементом района произрастания (Гуляева, Иткина, 1962; Мун, Бектуров, 1971) и может значительно варьировать в разных органах одного и того же растения. Максимальные концентрации йода обнаруживаются в корнях и листьях (Kashin, 2008).

В растительных организмах йод может находиться как в водорастворимой форме, так и в виде органических комплексов (Ковалевский, Чимитдоржиева, 1968; Кашин, 1987), содержание которых в зависимости от типа растений может составлять от 10 до 60%.

Помимо прямого обогащения поверхностных вод при выщелачивании подвижных ионных форм микроэлемента из живых растений и их остатков, возможно его выделение растениями с транспирируемой влагой в атмосферу, откуда он возвращается в водоемы и грунтовые воды с осадками.

***Формы и условия миграции йода в природных водах.*** Содержание йода в природных водах разных регионов мира варьирует в очень широком диапазоне от 0.3 до 4117 мкг/л (Korobova et al., 2010; Tang et al., 2013). Например, медианная концентрация йода в речных водах Америки составляет 19.9 мкг/л (Moran et al., 2002), а в природных водах Ингушетии содержание микроэлемента не превышает 3 мкг/л (Дидигова и др., 2014). Анализ литературных данных показал, что в большинстве случаев, концентрация микроэлемента в питьевых водах суши не превышает 10 мкг/л. Поведение йода в гидрохимических системах, преобладание тех

или иных форм, а также их соотношение, зависит от состава доминирующих ионов, рН-Eh условий, температуры, содержания органического вещества и некоторых других факторов (Zhang, 2014).

Йод поступает в гидросферу в ионной (йодиды, йодаты) и молекулярной формах, а также в составе йодорганических комплексных соединений с веществами гумусового происхождения разной молекулярной массы, нахождение которых в природных водах подтверждено многочисленными исследованиями (Кудельский, 1976; Kaplan et al., 2000 и др.).

Многие отечественные и зарубежные исследователи (Кудельский, 1976; Мун, Базилевич, 1963; Motojima, 1971; Питьева, 1978) отмечают определенную связь между характером поведения йода в воде и ее химическим составом. Влияние данного фактора обусловлено взаимодействием в системе водовмещающие породы - подземные воды (Motojima, 1971). Удержанию и накоплению галогена в растворе способствует преобладание в составе вод одновалентных катионов щелочных металлов, в то время как при доминировании ионов двухвалентных щелочноземельных элементов происходит миграция йода из воды в породу, сопровождающаяся уменьшением содержания микроэлемента в природных водах (Питьева, 1978; Комракова, Лукашев, 1985; Кашин, 1987). Исследование возможных корреляций между уровнями йода в растворе и преобладающими ионами анионного состава, выявило наличие отрицательной связи с гидрокарбонат-ионом (Кашин, 1987). Некоторые зависимости отмечают между содержанием в растворе йода, меди и никеля (Комракова, Лукашев 1985). Помимо корреляции с содержанием отдельных химических элементов в природных водах установлена зависимость концентрации йода от общей минерализации (Комракова, Лукашев, 1985; Крайнов, Королькова, 1964, Мун и др., 1964, Нуриев и др., 1970). При этом отмечено, что при высокой степени минерализации вод йод связан с сульфат-ионом обратной зависимостью (Кудельский, 1976), тогда как в водах с низкой минерализацией между ними наблюдается прямая зависимость.

Наблюдаются различия в действии гидрохимического фактора на процессы формирования концентрации водорастворенного йода в разных типах природных

вод. Согласно (Комракова, Лукашев, 1985) особенностью речных вод является существование достоверных прямых связей между содержанием йода и концентрациями одновалентных катионов ( $r=0.44$ ), хлора ( $r=0.37$ ) и сульфат-иона ( $r=0.36$ ) при полном отсутствии связи с содержанием кальция, магния и гидрокарбонат-иона. В грунтовых водах йод накапливается пропорционально содержанию ионов магния, хлора, гидрокарбонат- и сульфат-ионов; в болотных и озерных водах не установлено каких-либо связей йода с ионным составом вод.

Поиск прямой зависимости распределения галогена от химического типа вод и показателя их общей минерализации (Карцев, 1972; Мехтиев, 1959; Супаташвили, Карсанидзе, 1977) привел к неоднозначным заключениям, а некоторые авторы приводят примеры обратной зависимости между этими показателями (Мальцев, 1960).

Характер поведения йода в гидрохимических системах во многом диктуют Eh-pH условия. Кислая среда с высоким содержанием ионов  $H^+$  благоприятна для восстановления йода до молекулярного состояния и его последующего улетучивания из водного раствора. В щелочных условиях в присутствии сильных окислителей ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  и др.) наблюдается накопление элемента, при этом доминирующими формами галогена выступают йодид- и йодат-анионы, возможно присутствие гипойодит-аниона (Luther et al., 1995). В морских водах йод присутствует преимущественно в виде йодатов, содержание которых может достигать 73-80 % (Barkley, Thompson, 1960; Сугавара, 1965).

Определенное воздействие на миграцию химических элементов в водной среде, включая йод, оказывает температурный фактор. Так, общеизвестна роль температуры в высвобождении йода из органо-минерального комплекса горных пород и в его накоплении в подземных водах. Переход йода из пород в подземные воды начинается с температуры 35-50°C, а с дальнейшим ее ростом происходит повышение концентрации микроэлемента (Щербаков, 1968; Щербаков и др., 1974). Сорбция йода, обеспечивающая выведение галогена из водной фазы, также находится в некоторой зависимости от температурного фактора. С ростом темпе-

ратуры поглощение йода органо-минеральными смесями происходит более активно (Гуляева, Иткина, 1971).

Накопление и рассеивание йода в водных системах, в значительной степени, обусловлено содержанием в них органического углерода (Zhang et al., 2011). Основную часть от общего содержания органического вещества в природных водах (50-90%) составляют вещества гумусовой природы: гуминовые и фульвокислоты. Максимальные концентрации этих соединений отмечают в поверхностных источниках и подземных водах верхних водоносных горизонтов, химический состав которых тесно связан с процессами, протекающими в почвенном покрове (Варшал и др., 1975; Крайнов и др., 2012). Содержание фульвокислот в водах, благодаря их большей растворимости, превышает содержание гуминовых кислот и составляет примерно до 80% от общей концентрации органических соединений (Варшал и др., 1975). Поступление органических кислот в природные воды происходит за счет выщелачивания почвенного гумуса и других терригенных ОВ, а также путем первичного синтеза ГК и ФК в водоемах в результате ферментативного разложения водных организмов (Дину, 2012). Связывание йода данного рода соединениями обеспечивает как его активную миграцию (комплексы с фульвокислотами), так и депонирование (комплексы с гуминовыми кислотами) (Xu et al., 2011). Влияние рН на формы комплексных органических соединений с галогенами, присутствующих в природных водах проявляется опосредованно через миграционную способность ОВ. В кислой среде полимеризация органических соединений ослаблена, в нейтральных и слабощелочных средах этот процесс активен и благоприятствует их образованию. В сильнощелочных водах полимеризации препятствует натрий, но в этом случае реакция среды, обеспечивая активную аккумуляцию галогена, увеличивает вероятность их образования, следовательно, растет вероятность связывания ими йода (Конарбаева, 2008).

Рельеф и глубина залегания грунтовых вод могут играть значимую роль в накоплении йода в водах (Савченко, 1956). В Белорусском Поозерье наибольшая насыщенность йодом характерна для грунтовых вод низинных участков по сравнению с участками возвышенностей и равнин (Комракова, Лукашев, 1985). При

этом на равнинах варьирование концентраций водорастворенного йода выражено сильнее, чем на возвышенностях. Обеднение последних микроэлементом обусловлено химически высокой растворимостью соединений йода и физическим выносом в составе наземных и подземных водных стоков, а также вертикальной диффузией элемента.

Селен – химический элемент VI группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 34 и атомной массой 78.96. Элемент был открыт в 1817 г. химиком Берцелиусом в продуктах обработки медноколчеданных руд месторождения Фалун (Швеция). Селен является аналогом серы: оба элемента имеют сходное строение внешних электронных оболочек. В геохимической классификации В.М. Гольдшмидта селен отнесен к группе халькофильных элементов, что, в свою очередь, определяет характер его природных ассоциаций. По величине интенсивности миграции в коре выветривания и в биосфере его относят к сильным мигрантам, однако, в отличие от йода, одинаково хорошо мигрирующим вне зависимости от Eh-pH условий; наибольшая миграционная способность селена наблюдается в окислительной обстановке как в сильнощелочных, так и в слабощелочных и нейтральных условиях.

Первичным геологическим источником селена в объектах окружающей среды является вулканическая деятельность (Presser, 1944). На протяжении мелового периода, сопровождавшегося обширным вулканизмом, этот элемент, входящий в состав газообразных и твердых продуктов вулканизма, откладывался в меловых морях. Дальнейшее распределение элемента в различных средах связано с процессами осадконакопления и выветривания исходных материнских пород.

В современный период, аналогично другим химическим элементам, поступление селена в природные воды обеспечивается процессами его выщелачивания атмосферными осадками из почвенного покрова водосборных площадей и селеносодержащих вмещающих пород. В качестве дополнительных источников могут выступать сухие и мокрые атмосферные выпадения, а также продукты жизнедеятельности живых организмов. Особое значение имеют локальные антропогенные источники элемента, связанные с предприятиями промышленности, сельским

хозяйством, сбросом сточных вод из городских очистных сооружений и полигонов (Lemly, 2004).

**Источники селена в природных водах. Почвы.** Обогащение гидросферы селеном во многом зависит от геохимических особенностей почв водосборных площадей. Увеличение содержания элемента в почве сопровождается закономерным увеличением его концентраций в воде (Elrashidi et al., 1987). Уровни содержания элемента в педосфере могут колебаться в очень широких пределах (Ермаков, Ковальский, 1974; Burk, 1989; Aaseth, 1993), при средней концентрации равной 0.4 мг/кг (Fordyce, 2005; Buraу, 1985). Наиболее обеспечены селеном богатые органическим веществом типичные черноземы, а его наименьшие концентрации приурочены к карбонатным черноземам и серым лесным почвам (Голубкина и др., 2012; Тома и др., 2006). Повышенные концентрации селена характерны для почв, сформированных на богатых селеном материнских породах, а также для вторично засоленных почв (Singh, 1982). Основные факторы, которые способствуют накоплению селена в почвенном покрове - содержание органического вещества и глинистой фракции, а также механизмы сорбции. Определенное влияние на распределение селена в разных почвах может оказывать рельеф местности (Полосина, 2009; Голубкина и др., 2012; Капитальчук и др., 2015). Почвообразующие породы обычно гораздо беднее селеном, чем сами почвы, поэтому, в большинстве случаев, существенной роли в обогащении почвенного покрова не играют (Полосина, 2009).

В почвах селен представлен, главным образом, селенидами ( $\text{Se}^{2-}$ ), элементарным селеном ( $\text{Se}^0$ ), селенитами ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ), селенатами ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) и селенорганическими соединениями (Постников, Илларионова, 1991; Никитина и др., 1995). Различные формы селена обладают различными свойствами по отношению к сорбции, биодоступности, подвижности и токсичности (Hamilton, 2004; Fernandez-Martinez, Charlet, 2009). Наиболее термодинамически стабильной формой элемента в почвах является селенит. Восстановленная форма ( $\text{Se(IV)}$ ) легко адсорбируется почвенными частицами, наибольшее значение среди которых имеют глинистые минералы, оксиды и оксигидроксиды железа, а также органическое вещество, пред-

ставляющее важный геохимический барьер на пути миграции селена. Процесс фиксации элемента контролируется рН условиями. В кислых почвах миграционная способность селена значительно снижается за счет образования нерастворимых оксигидроксидных комплексов и интенсификации процессов сорбции (Benjamin, Bloom, 1981). В почвах с высокими значениями щелочности наиболее распространенной формой является селенат. В отличие от восстановленной, окисленная форма селена (Se(VI)) характеризуется наибольшей подвижностью в почвенном профиле за счет хорошей растворимости ее соединений и слабой способности к фиксации (Ylaranta, 1983), а также значительной доступностью для растительных и животных организмов (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). Все соединения селена легко восстанавливаются до элементарной формы, которая в свою очередь, становится важным источником этого элемента в атмосфере (Sugimae, 1987). Наибольшую роль в процессе улетучивания селена из почвы играют микробиологическая деятельность, температура почвы, рН, влажность, наличие света и дополнительных питательных веществ, обеспечивающих физиологическую активность организмов. Следует отметить, что летучие формы селена легко адсорбируются глинистыми минералами, особенно монтмориллонитом и оксидами железа (Frost, Griffin, 1977).

Вследствие высокой растворимости окисленной формы селена в воде, она активно выщелачивается атмосферными осадками из хорошо аэрированных щелочных почв. Молекулярная форма и селениды в воде не растворимы и поэтому имеют тенденцию к накоплению во влажных, плохо аэрированных почвах.

**Породы.** Поступление селена в гидросферу обеспечивается за счет его высвобождения из горных пород, таким образом, распределение элемента в подземных водах находится в тесной зависимости от металлогенических особенностей регионов (Крайнов и др., 1983). Селен обнаружен практически во всех породах земной коры, но его средняя концентрация очень низкая и составляет 0.05-0.09 мг/кг (Taylor, McLennan, 1985). Среднее содержание элемента в магматических породах редко превышает 0.05 мг/кг (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). В осадочных породах, в которых элемент сорбируется глинистой фракцией, уровни кон-

центрации селена выше, чем в магматических, однако в известняках и песчаниках редко превышают 0.1 мг/кг (Neal, 1995). Очень высокие уровни селена (до 300 мг/кг) отмечают в некоторых фосфатных породах, что, по мнению некоторых исследователей, может быть результатом сходства биогенного извлечения  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{SeO}_4^{2-}$  анионов (Fleming, 1980; Neal, 1995). В углях и обогащенных органическим веществом осадках концентрация этого элемента, как правило, выше, чем в других породах и варьирует от 1 до 20 мг/кг (Jacobs, 1989).

В горных породах ионные формы селена адсорбированы минеральными частицами, некоторая часть представлена селенорганическими и хелатными комплексами. Известно, что при первоначальном взаимодействии в системе вода-порода, селен является весьма подвижным мигрантом (Крайнов и др., 2012). Так, от 30 до 60% массы микроэлемента выносятся из профилей выветривания изверженных пород (Бойко и др., 1976). Выщелачивание селена в виде растворимых органических и ионных форм усиливается, как указывалось выше, при росте щелочности среды.

**Атмосфера.** Так же, как и в случае с другими микроэлементами, атмосферные выпадения могут выступать в качестве важного источника селена в наземных ландшафтах. Содержание селена в воздухе в зависимости от влияния климатических факторов варьирует от 0.4 до 2.5 мкг/м<sup>3</sup>. В среднем это значение составляет  $1.26 \pm 0.23$  мкг/м<sup>3</sup> (Сучков, 1980). В городской зоне жилых районов концентрация селена бывает немного выше ( $1.4 \pm 0.30$  мкг/м<sup>3</sup>). Поступление микроэлемента в поверхностные воды осуществляется за счет осадков и твердых выпадений в виде взвесей. Так, по некоторым данным (Петрухин, 1982), среднее содержание селена в мокрых выпадениях составляет 0.64 мкг/л, а в составе твердых частиц - 0.01 мкг/л. Обогащенность селеном атмосферы обеспечивается за счет выветривания горных пород, поступления с морскими брызгами и вулканическими выбросами, а также за счет сжигания ископаемого топлива, поэтому в зависимости от расположения региона относительно морских акваторий, его геологического строения и интенсивности хозяйственной деятельности, средние местные значения могут варьировать в широких пределах.

В атмосфере элемент присутствует в виде селенида водорода - конечного продукта метаболических процессов растительных организмов, элементарного селена, селенитов и селенатов в составе твердых частиц.

***Живые растительные организмы и ОВ.*** Селен частично поступает в природные воды за счет процессов транспирации и деструкции мертвых растительных остатков. Уровни содержания селена в растениях зависят от типа почвы, величины рН, окислительно-восстановительного потенциала, количества осадков, температуры, вида и фазы развития самого растения. Среднее содержание селена в растениях на почвах с щелочной реакцией среды составляет 0.01-10.0 мг/кг, с кислой- от «следов» до 0.2 мг/кг (Шеуджен, 2003). Согласно (Ермаков, Ковальский, 1974) максимальные концентрации селена характерны для растений-накопителей этого элемента, к наиболее типичным представителям которых относятся дикая мимоза и акация; уровни накопления селена в них могут достигать 500 и даже 15000 мг/кг.

Селен характеризуется неоднородным распределением в органах растений, что определяется особенностями их развития. Как правило, наиболее высокое его содержание отмечается в верхушках побегов, в семенах, а также в корнях растений.

Основными формами селена в растительных организмах являются: элементный селен, селенаты, селениты, аналоги серосодержащих аминокислот и селенопептидов (Шеуджен и др., 2013). Селен-метионин может составлять более 50% от общего содержания микроэлемента в растениях. Преобладание доли водорастворимых и неорганических форм селена отмечают в растениях-концентраторах (Gupta, Watkinson, 1985). Существуют сведения о способности некоторых растений, в частности представителей семейства капустных, выделять в атмосферу летучие соединения селена, которые, в свою очередь, могут поглощаться растениями, растущими рядом (Banuelus, Schrale, 1989; Albasel et al., 1989).

Селенорганические комплексы, содержащиеся в остатках отмерших растительных организмов, подвергаются процессам микробиологического разложения

и выщелачивания атмосферными осадками. Высвобожденные неорганические и органические формы элемента поступают в поверхностные слои гидросферы.

**Формы и условия миграции селена в природных водах.** Концентрация селена в природных водах варьирует в очень широком диапазоне: от 0.06 до 400 мкг/л (Smith, Westfall, 1937; Scott, Voegeli, 1961), однако в большинстве случаев ее значения не превышают 3 мкг/л (Селен, 1989). В природных водах Швеции концентрация селена варьирует в интервале от 0.10 до 0.15 мкг/л (Торшин, 1990), в Белоруссии - от 0.35 до 0.60 мкг/л (Чаженина, 1990), а в поверхностных источниках долины реки Хуахин в Калифорнии - от 100 до 1400 мкг/л (Башкин, 2004). Водопроводные воды обычно содержат менее 10 мкг/л (NAS..., 1976, 1977; Gore et al., 2010). Среди основных факторов, контролирующих уровни селена и особенности его поведения в природных водах, выделяют величину окислительно-восстановительного потенциала, значения pH, степень минерализации, присутствие органических и минеральных сорбентов, микробиологическую активность, интенсивность антропогенной нагрузки и др.

В природных водах растворенные формы селена представлены в основном селенитами ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ), селенатами ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) и селенидами ( $\text{Se}^{2-}$ ), в то время как молекулярный селен, благодаря своей низкой растворимости, составляет незначительную часть от общего содержания элемента. Кроме того, селен может быть ассоциирован с коллоидами (Cutter, 1982; Cutter, Bruland, 1984), а также может находиться в составе селенорганических соединений (Oyamada, Ishizaky, 1986). Содержание последних в валовой совокупности иногда достигает 70% (Крайнов и др., 2012). Селенорганические соединения наиболее распространены в грунтовых водах гумидной зоны, в то время, как в аридных областях преобладают неорганические ионные формы микроэлемента.

Решающим фактором, который определяет форму миграции селена в гидросфере, является величина окислительно - восстановительного потенциала. В поверхностных водах, содержащих значительные количества окислителей, селен обычно присутствует в форме селенитов ( $\text{Se}^{4+}$ ) и наиболее термодинамически стабильных в водной среде селенатов ( $\text{Se}^{6+}$ ). Содержание последних значительно

увеличивается в сильно окисленных водах, а по мере уменьшения редокс-потенциала наибольшее значение приобретают селениты. Отмечают, что обе ионные формы селена в дальнейшем могут быть восстановлены до элементного селена. Так, в сильно восстановленных водах, ни селениты, ни селенаты не встречаются. Распределение селена в подземных водах также подчинено окислительно-восстановительной зональности (Крайнов и др., 1983). В наиболее распространенных умеренно восстановительных условиях околонефтральных подземных вод ( $E_h > +200$  мВ) селен присутствует преимущественно в виде селенит- и гидроселенит-ионов ( $SeO_3^{2-}$  и  $HSeO_3^-$ ). При низких положительных значениях  $E_h$  растворимые формы селена трансформируются в самородную форму селена ( $Se_{тв}$ ), а при дальнейшем снижении  $E_h$  до отрицательных значений селен образует гидроселенид-ион  $HSe^-$ . Исследователями установлено, что в большинстве подземных вод величина отношения  $Se^{4+}$  к  $Se^{6+}$  составляет значение более единицы. Однако существуют случаи, когда значение данного соотношения опускается до 0.2, что говорит о преобладании  $Se^{6+}$ . С.Р. Крайнов и В.М. Швец (1980) отмечают, что накопление значительных количеств селена в подземных водах может наблюдаться при повышенных или очень низких значениях ОВП вод.

Влияние кислотно-щелочных условий на распределение селена в природных водах проявляется через прямое или косвенное изменение равновесия в реакциях электролитической диссоциации, гидролиза, комплексообразования, а также в процессах перехода элемента в раствор или его выведение в твердую фазу. Растворимость соединений селена в щелочной среде гораздо выше, чем в кислой, следствием чего является накопление микроэлемента в природных водах, характеризующихся преобладанием  $OH^+$  ионов. Концентрирование селена в растворе с высокими значениями рН может происходить вследствие окисления селенита в более растворимый селенат (Lakin, 1973; Zhang, 2014).

Поведение селена в гидросфере определяется совокупностью процессов сорбции/десорбции на поверхности оксидов металлов, глинах и органических соединениях (Seby et al., 1998). Важное значение в этих процессах имеют рассмотренные выше  $E_h$ -рН условия. В отличие от  $Se^{6+}$ ,  $Se^{4+}$  активно адсорбируется

на поверхности гидроксидов Fe и Mn, что приводит к его удалению из раствора (Balistrieri, Chao, 1987; Burau, 1989). Наиболее интенсивная сорбция селена наблюдается при усилении кислотности среды (Balistrieri, Chao, 1987; Goldberg, Glaubig, 1988). Существуют сведения об удалении из водного раствора  $\text{Se}^{6+}$  гидроксидами железа и других, подобных ему металлов (Neal, Sposito, 1989; Belzile et al. 2000), однако такая сорбция сильно подавляется конкуренцией со стороны сульфатов. Согласно (Jacobs, 1989) наиболее интенсивное выведение селена из водной фазы обеспечивает органическое вещество. В некоторых публикациях (Cuter, Cuter, 1995; 2004) указывается, что селенорганические соединения, представленные, в большей степени, соединениями химического элемента с растворенными пептидами, выступают в качестве доминирующих форм селена в поверхностных водах восточного бассейна Северной и Южной частей Атлантического океана. Gustafsson G.P. and Johnsson L. (1992), изучавшие трансформации селена в лесных почвах и водах озера в Швеции, указывают на преобладание в этих средах комплексов селена с органическими веществами гумусовой природы. Образование координационных связей селена с гуминовыми и фульвокислотами происходит посредством сера-, азот- и кислородсодержащих функциональных групп (Wallschlager, Feldmann, 2010). Ассоциирование микроэлемента с дискретными органическими молекулами, такими как отдельные аминокислоты, осуществляется через связь Se-C. Имобилизация селенита гуминовыми кислотами при низких значениях pH возможна в присутствии оксигидроксидов железа (Tam et al., 1995). Фульвокислоты не оказывают какого-либо влияния на сорбцию селенита оксидами алюминия (Zuyi et al, 2000), однако увеличивают общую адсорбцию этой формы селена на оксидах железа (Tam et al., 1995). Это может объясняться высоким сродством селена к оксидам алюминия и железа. Кинетика сорбции селена органическими кислотами гумусового происхождения определяется во многом и исходными концентрациями селена (Kamei-Ishikawa et al., 2007). Между тем существуют исследования, в которых каких-либо положительных корреляций между уровнями селена в речных водах и содержанием в них растворенного органического вещества не установлено (Zhang, 2014).

Рост концентраций селена в природных водах сопряжен с ростом их минерализации. Помимо величины общего содержания растворенных солей, важное значение имеет химический состав вод, а именно содержание в них конкурентных ионов. Так, в солоноватых водах сульфатного типа установлена положительная корреляция содержания S и Se (Бородулина и др., 2015).

## **1.2. Проблема йодного дефицита**

### **1.2.1. Биологическая роль йода, метаболизм и последствия его дефицита**

Йод относится к биофильным элементам с иммуномодулирующим эффектом и является обязательным структурным компонентом тиреоидных гормонов щитовидной железы (Ковальский, 1972; Ковальский, Блохина, 1974; Aggett, 1985). Йод в организме участвует в различных биохимических реакциях. В частности, под влиянием йода усиливаются окислительные процессы, а йодистые металлы инактивируют или тормозят активность многих ферментных систем.

В организм человека йод поступает вместе с пищей, питьевой водой, с воздухом и через кожные покровы в виде органических и неорганических соединений. После всасывания в верхнем отделе кишечника он распределяется в межклеточном пространстве; накапливается в щитовидной железе, почках, желудке, молочных и слюнных железах. В желудочно-кишечном тракте (ЖКТ) органический «носитель» йода гидролизуется и микроэлемент, связанный с аминокислотами поступает в кровь, в которой он находится в форме йодида (I<sup>-</sup>) и комплексов с белками. С кровью йод распределяется между органами и тканями. Почти 2/3 поступившего в организм микроэлемента выводится почками, некоторая его часть выделяется железами внешней секреции (молочными, слюнными и потовыми), оставшая часть поступает в ЩЖ (Герасимов и др., 2002).

Содержащийся в щитовидной железе йод входит в состав различных производных тирозина и только около 1% присутствует в виде йодида (Мохнач, 1962).

Основными продуктами секреторной деятельности щитовидной железы является гормон тироксин (T<sub>4</sub>), содержащий 4 атома йода в молекуле и трийодтиронин (T<sub>3</sub>), содержащий 3 атома йода в молекуле (Брадуса и др., 1985). Будучи по своей природе производными аминокислоты тирозина, тиреоидные гормоны

содержат в своей структуре неорганический йод (59-65% по массе), что делает их единственными природными биологическими активными йодсодержащими веществами. Функциональная роль тироксина и трийодтиронина заключается в регулировании скорости важных биохимических реакций: теплообразования, роста и развития организма, общего, белкового, углеводного и жирового обмена, транспорта метаболитических субстратов и ионов через клеточные мембраны, превращения каротина в витамин А, обмена витаминов, кальция, креатина, водного и электролитного обмена. Существуют данные о том, что антагонистом йода является бром: тироксин, в котором йод замещен на бром, не оказывает физиологического действия (Виноградов, 1935).

Дефицит йода представляет собой наиболее важный патогенетический фактор, ответственный за возникновение эндемических заболеваний ЩЖ (Виноградов, 1928; 1946; Николаев, 1955; Ковальский, Блохина, 1974; Антонов, 1978). При длительном недостаточном поступлении микроэлемента в организм происходит срыв механизмов адаптации и возникновение йод-дефицитных заболеваний (Герасимов и др., 2002). К ЙДЗ относят все патологические состояния, развивающиеся в популяции в результате дефицита йода в питании, которые могут быть предотвращены при нормальном потреблении микроэлемента (Трошина, Платонова, 2008; WHO..., 1999; Прошин, Дорощенко, 2005). По данным ВОЗ, йодный дефицит у детей и подростков может приводить к ювенильному гипотиреозу, нарушениям умственного и физического развития, повышенной чувствительности к радиоактивному облучению. У взрослых последствиями йодного дефицита могут быть гипотиреоз, снижение умственной и физической работоспособности, повышенная чувствительность к радиоактивному облучению; у женщин детородного возраста - анемия, нарушения детородной функции, невынашивание беременности, преждевременные роды, рождение детей с эндемическим кретинизмом. Дефицит йода в организме сопровождается нарушением белкового, жирового, углеводного и минерального обмена, кроме того, он может оказывать влияние на длительность времени жизни и усиливать деструктивное воздействие свободных радикалов, что приводит к увеличению риска возникновения онкологических

заболеваний. Наиболее изученными проявлениями йодной недостаточности являются эндемический зоб, гипотиреоз, кретинизм и др.

### **1.2.2 Значение селена в возникновении йод-дефицитных заболеваний**

Многочисленными исследованиями установлено влияние селена на функционирование ЩЖ и метаболизм тиреоидных гормонов (Groppe et al., 1990; Arthur, Beckett, 1994; Ermakov, 2001; Хохлова, 2003; Холодова и др., 2006; Шабалина и др., 2010; Громова и др., 2011), и, соответственно, на интенсивность проявления йодного дефицита (Fordyce et al., 2000; Шахтарин и др., 2003).

Согласно биохимической классификации микроэлементов (Pais, 1992), селен относится к элементам «частично эссенциальным». Если для растительных организмов селен не является жизненно необходимым (Kopsell, Kopsell, 2007; Kabata-Pendias, 2011), то для животных он необходим, а при высоких концентрациях может быть токсичным. Недостаточное поступление селена, даже в условиях нормальной йодной обеспеченности, приводит к снижению пролиферации тиреоидных клеток и усилению пролиферации фибробластов, что провоцирует развитие фиброза и некроза тканей ЩЖ (Schomburg, Kohrle, 2008; Jaminet, 2011). Селен принимает активное участие в антиоксидантной защите тиреоцитов и активации тиреоидных гормонов, кроме того, он регулирует процессы апоптоза. Обнаружена линейная корреляция между соотношением трийодтиронина к свободного тироксину и уровнем селена в организме (Olivares, Uauy, 1996). Снижение синтеза селеносодержащих соединений, которое наблюдается в условиях селенодефицита, приводит к нарушению метаболизма ТГ и усилению цитотоксического действия перекиси водорода на ткани ЩЖ, а также способно провоцировать рост титра антитиреоидных антител (АТ-ТПО и АТ-ТГ) и приводить к развитию аутоиммунных тиреопатий (Lombardi et al., 2013; Zois et al., 2003). На территориях, характеризующихся одновременным дефицитом йода и селена, возможно возникновение эндемического микседематозного кретинизма, связанного с атрофией ЩЖ (Спирidonov и др., 2012).

Селенодефицит достаточно часто ассоциирован с дефицитом йода (Sanz-Alaejos, Diaz-Romero, 1995); согласно литературным данным, почти 2/3 населения

Земли испытывает проблемы со здоровьем, вызванные недостаточным потреблением йода и селена в ежедневном рационе (Sylwester et al., 2014).

### **1.2.3 Содержание йода и селена в природных водах как фактор риска возникновения эндемических заболеваний щитовидной железы**

Впервые о связи эндемического зоба с недостаточным содержанием йода в питьевых водах сообщалось в XIX в. в публикациях Прево (1848), затем Шатена (1852) и Баумана (1895). На важное значение водного фактора в этиологии данного заболевания указывалось в работах А.П. Виноградова (1957), отмечавшего, что уровень содержания йода в воде является показателем его концентрации в породах и почвах. В.В. Ковальский (1974) отмечал, что элемент в воде находится, главным образом, в подвижных формах, легко усваиваемых растениями. В разное время особое значение обеспеченности йодом питьевых вод придавали В.Г. Шипачев (1932), Н.М. Дразин (1958), В.А. Флоринский (1960), Г.П. Гуревич (1968). Принимая во внимание уникальность минерального состава природных вод каждой конкретной местности, содержание в них макро- и микроэлементов может сильно варьировать, формируя соответствующий элементный статус проживающих на данной территории организмов.

По данным (Сухинина и др., 1995; Fuge, 2005) доля поступления микроэлементов с продуктами питания растительного и животного происхождения составляет гораздо большее значение, по сравнению с питьевыми водами, на которые приходится не более 5-10%. Однако химический состав воды играет важную роль в развитии ЙДЗ (Платонова, 2010). Кроме того, уровень содержания йода в природных поверхностных и грунтовых водах используется в качестве интегрального показателя обеспеченности этим элементом некоторых регионов, а также при ранжирования территорий по предполагаемой степени выраженности йод-дефицитных состояний среди местного населения (Chandra et al., 2008; Салдан, Коршунова, 2012; Voutchkova et al., 2014).

Наиболее очевидные связи между содержанием йода в воде и ЙДЗ проявляются в условиях его острого дефицита, который обусловлен спецификой природных условий территории, где низкие или очень низкие концентрации элемента

отмечаются на уровне всех объектов биосферы. Согласно (Турецкая, Данилейченко, 1965) высокая заболеваемость эндемическим зобом на территории горной части Львовской области соответствовала минимальным уровням галогена в воде. При этом концентрация йода в зоне с сильной эндемией составляла  $2.54 \pm 0.44$  мкг/л, а в зоне со слабой -  $4.42 \pm 0.36$  мкг/л. Изучая зоб в Кабардино-Балкарской АССР, где до 1933 года наблюдалась наибольшая заболеваемость (32%), З.В. Олюнина и Т.А. Бананьян (1938) установили очень низкую концентрацию микроэлемента, как правило, не превышающую значение 0.1 мкг/л. Н.В. Ефимова с соавторами (Ефимова и др., 2014) определили, что содержание йода в питьевых водах города Братска, который относится к территориям с высокой частотой встречаемости йод-дефицитных заболеваний, составляет всего 0.2 мкг/л, что соответствует нижней границе норматива, при котором наблюдается тяжелая степень зобной патологии. Содержание микроэлемента в продуктах питания также низкое. Авторы заключают, что подобное распределение йода дает основания предполагать о природной обусловленности зобной эндемии. На основании результатов химического анализа 609 водных проб, отобранных в восьми районах Шри-Ланки и данных о частоте заболеваемости местных жителей эндемическим зобом, S. Balasuriya et al. (Balasuriya et al., 1992) установили, что низкому уровню проявления заболевания соответствует содержание микроэлемента равное 92.8 мкг/л ( $n=135$ ), а наиболее высокому - 25.3 мкг/л ( $n=284$ ). При этом значение ранговой корреляции между концентрациями йода и заболеваемостью составил 0.64.

Высокая отрицательная корреляция между йодным уровнем вод и частотой встречаемости эндемического зоба ( $r=-0.98$ ) обнаружена при изучении объектов биосферы некоторых районов Дагестана (Салихов и др., 2014). Содержание йода и селена в природных водах горной территории, как правило, понижено (2-2.8 мкг/л и 1.4-1.7 мкг/л), что связано в первую очередь с их низким содержанием в атмосферных осадках, при этом концентрации изучаемых элементов в природных водах превышают эти значения для почв (2.1-2.4 мкг/л йод и 0.08-2.16 мкг/л селен) и растительности (0.15-0.4 мкг/л йод и 0.009-0.02 селен).

Ведущий вклад йода питьевых вод в рационе человека ясно прослеживается на территориях, где подземные воды естественно обогащены микроэлементом. Согласно (Rasmussen et al., 2000) сложное пространственное распределение концентраций йода в подземных водах Дании, используемых для централизованного питьевого водоснабжения и выступающих в качестве главного источника йода в рационе питания населения, может быть связано как с геологией местности, так и специальными мероприятиями по водоподготовке, при этом расчетный вклад питьевых вод в поступление йода в организм человека варьирует от 0% до >100% от рекомендованного ВОЗ ежедневного потребления йода для взрослых и от 0% до 50% для подростков. Авторы исследования подчеркивают, что даже локальные изменения в концентрации микроэлемента необходимо учитывать и отражать при утверждении различных программ по йодированию продуктов питания.

Возникновение эндемического зоба может обуславливаться влиянием других химических элементов. В таком случае возможно отсутствие прямых корреляций между концентрациями йода в природных водах и почвах и распространенностью заболеваний щитовидной железы среди местного населения (Волкотруб и др., 2000). Так, в исследованиях, проводимых на территории Томской области, относящейся к районам с тяжелой степенью йодной эндемии, не было установлено прямых достоверных связей между содержанием йода в почвах и питьевых водах и уровнем патологии ЩЖ, при этом наблюдались положительные корреляции ее патологии с концентрациями в воде брома ( $r=+0.8$ ;  $p=0.04$ ), лантана ( $r=+0.9$ ;  $p=0.04$ ), хрома ( $r=+0.8$ ;  $p=0.04$ ) (Денисова и др., 2011).

С другой стороны, имеется целый ряд исследований, в которых йодный уровень местности оценивается именно по величине содержания этого микроэлемента в природных водах. Такие оценки представлены в работах П.С. Савченко (1961), Г.М. Гильмановой (1964), В.А. Обуховой (1969), В.К. Кашина (1987), Н.Ю. Свириденко (1999) и др. Согласно исследованиям данных авторов, содержание йода в речных водах представляют собой важный критерий, позволяющий выявить степень йодной недостаточности в конкретной местности. Анализ литературных источников выявил варьирование минимальных концентраций йода в

воде, способствующих возникновению эндемического зоба. Так, например, по градации (Савченко, 1961) тяжелая степень эндемии наблюдается в районах, где среднее содержание йода в поверхностных и грунтовых водах составляет 1-2 мкг/л; умеренная – при 2-5 мкг/л; слабая - при 5-10 мкг/л; патология отсутствует – при содержании йода в воде от 10 мкг/л. По (Гильманова, 1964) минимальный уровень йода равен 4 мкг/л. По мнению Н.М. Томсона, на территориях с содержанием йода в питьевой воде более 1 мкг/л зоб не развивается (Матюхин, 1971). В то же время, Г.П. Гуревич (1968) наблюдал эндемический зоб на территории, где содержание йода в воде составляет 4-5 мкг/л.

Приведенные факты свидетельствуют о том, что вопрос о значимости вклада природных вод в обеспеченность йодом живых организмов нуждается в более детальном изучении с привлечением дополнительных сведений о характере местности и химическом составе местных рационов.

В целом многочисленные литературные данные свидетельствуют о большом значении йода в природных, в том числе питьевых водах, в этиологии ЙДЗ, несмотря на то, что концентрации йода в воде не могут рассматриваться в качестве единственной причины данного рода заболеваний (Николаев, 1955), за исключением регионов, в которых питьевые воды являются основным источником этого микроэлемента. Поэтому данный параметр необходимо учитывать при оценке йодного статуса отдельных регионов.

#### **1.2.4 Современное состояние проблемы йодного дефицита в России**

Проблема ЙДЗ в настоящее время не теряет своей актуальности в мировом масштабе. По данным Всемирной организации Здравоохранения (ВОЗ) около 1.9 миллиарда людей проживают в йод-дефицитных районах (Benoist et al., 2003), при этом проявления ЙДЗ отмечают у 740 миллионов, около 50 миллионов человек в разной степени страдают от расстройств умственной деятельности, вызванных йодной недостаточностью.

Для Российской Федерации ЙДЗ, в частности эндемический зоб, представляют важную медико-социальную проблему, поскольку более половины ее территории принадлежит к биогеохимическим провинциям с низким содержанием йода

в объектах окружающей среды (Виноградов, 1935; Вернадский, 1965). Кроме того, для территории страны характерен дефицит селена (Ковальский, 1982; Ермаков, 2001), выражающийся в недостаточном содержании этого ультрамикрорелемента в системе порода-вода-почва-растение. Согласно (Писарская, 1990) в России не существует территорий, на которых население не подвергалось бы риску развития йод-дефицитных заболеваний. Ситуация осложняется отсутствием законодательной базы для обязательного всеобщего йодирования соли, используемой в пищевых целях (WHO..., 2001; Zimmermann, 2013), в связи с чем доля семей, применяющих ее при приготовлении пищи, не превышает 30-40% (Платонова, 2015; Духарева, 2009; Краснов, 2001; Краснов, 2010; Дедов и др., 2005). На сегодняшний день, несмотря на предпринимаемые попытки по предотвращению йодной недостаточности, население страны продолжает проживать в условиях некомпенсированного йодного дефицита (Краснов, 2001; Краснов, 2010).

По данным И.И. Дедова и соавторов (2000) на большей части РФ отмечается зубная эндемия легкой и средней степени тяжести, при этом наиболее распространен дефицит в горных и предгорных районах, в таких регионах, как Северный Кавказ, Урал, Алтай, Дальний Восток, Поволжье (Дедов и др., 2003).

Дефицит йода проявляется наиболее выражено в сельской местности, что связано с социально-экономическими причинами и определенными традициями в питании сельских жителей, большая часть продуктов питания которых, выращивается на приусадебных участках (Шарапова и др., 2004). Распространенность ЙДЗ среди сельского населения России составляет 13-35%, городского- 10-15%. Динамика и характер течения зубной эндемии также зависит от качества медицинской помощи и текущих демографических процессов. Положение с йодным дефицитом усугубляется в результате нерационального, скудного и однообразного питания населения всех возрастных групп, прежде всего детей, подростков и беременных женщин (Назаров и др., 1994; Новиков и др., 2001; Рахманин и др., 2004).

Ряд регионов РФ, пострадавших в результате аварии на Чернобыльской АЭС (1986 г.) (Брянская область, Тульская область, Калужская область, Орлов-

ская область), является эндемичным по зобу. Более 20% из общей совокупности радионуклидов, попавших в окружающую среду в результате атмосферных выбросов, составляли короткоживущие изотопы йода (Бондарев, 2012), главным образом,  $I^{131}$ ,  $I^{132}$ ,  $I^{133}$ ,  $I^{134}$ ,  $I^{135}$  (Василенко, 2004), более 95% из которых были представлены органическими соединениями (Спиридонов и др., 2012). Радиоизотопы йода, поступающие в организм по пищевым цепочкам с молоком и молочными продуктами, водой, а также ингаляционно и через кожные покровы, представляли основную опасность в первоначальный период после аварии. В многочисленных исследованиях установлено, что распространенность заболеваний ЩЖ среди населения загрязненных нуклидами территорий, существенно возросла по сравнению с доаварийным периодом (Абросимов и др., 2001; Шахтарин, 2000; Василенко, 1988). Природный дефицит стабильного йода, определяющий распределение и включение в тиреоидную ткань радиойода, обусловил повышенное накопление йода-131 в фолликулах ЩЖ у значительного числа жителей этих районов, особенно детей, что повысило риск развития онкологических заболеваний (Али-Заде, 1959; Герасимов, Фигге, 2006; Меркулов, 1958; Cardis et al., 2005; Василенко и Василенко, 2003; Маленченко и др., 2007; Дорощенко, 2001; Прошин, 2002; Шахтарин и др., 2003).

Ярким примером территорий со значительной распространенностью патологий ЩЖ, вследствие выраженного йодного дефицита в объектах окружающей среды является Брянская область. Согласно медицинским данным (Прошин, Дорощенко, 2005) в области выявлена легкая степень дефицита йода (медиана экскреции йода 76 мкг/л), в нескольких районах (Жирятинский, Рогнединский, Севский) степень дефицита йода определена как средняя (медиана экскреции йода не превышала 46 мкг/л), распространенность эндемического зоба при этом составляла 12-30% (Свириденко, 1999).

Регион относится к наиболее пострадавшим в результате аварии на Чернобыльской АЭС. В результате инцидента радиоактивными осадками были загрязнены территории 22 административных районов, 2 городов и 1325 населенных пунктов, с населением более 450 тыс. человек (Трошин, 2009). Общая площадь

загрязнения составила 11363 км<sup>2</sup>, примерно 32.6% от всей территории области, при этом больше всего пострадали юго-западные районы Брянской области: Новозыбковский, Гордеевский, Злынковский, Клинцовский, Климовский, Стародубский и др. По данным на 1995 г. 6680 км<sup>2</sup> имели загрязнение по Cs-137 более 1 Ки/км<sup>2</sup>, 2700 км<sup>2</sup> - от 5 до 15 Ки/км<sup>2</sup>, 1900 км<sup>2</sup> - от 15 до 40 Ки/км<sup>2</sup>, 310 км<sup>2</sup> – более 40 Ки/км<sup>2</sup>. Загрязнение территории Sr-90 было на порядок меньше (Атлас..., 1998; Чернобыль..., 1990).

Техногенная катастрофа усилила существующий комплекс неблагоприятных факторов природного и социального характера и привела к увеличению встречаемости тиреоидной патологии в 2.7 раза. Так, в период с 1987 по 1996 гг. заболеваемость местного населения раком ЩЖ составила 6.3 случая, а в период с 1997 по 2006 гг. 16.7 случаев (на 100 тыс. населения) (Трошин, 2009).

## Глава 2. Материалы и методы исследования

В представленной диссертационной работе были использованы различные приемы для оценки содержания химических элементов в водных системах, разделения основных фаз миграции микрокомпонентов, анализа возможных неорганических форм нахождения йода и селена в природных водах, а также статистической обработки полученных данных химического анализа. В качестве основного рабочего материала использованы авторские данные о составе природных вод, полученные в ходе анализа экспедиционного материала.

### 2.1. Объекты исследования

В качестве объекта исследования выбраны источники централизованного и децентрализованного водоснабжения, используемые местным населением для питьевых и хозяйственных нужд, расположенные в 71 населенном пункте (НП) различных районов Брянской области, а также поверхностные водоемы и водотоки, сформированные в геохимически контрастных условиях. За период проведения исследования (2013-2016 гг.) проанализированы 204 водных источника, среди которых колодцы (55), скважины общего пользования (56), частные колонки (41), водопровод (27), реки (10) и озера (15).

Сезонная динамика уровней содержания йода и селена, а также распределение I между фракциями природных вод, содержащими частицы и молекулы разной размерности, изучены на примере 14 тестовых источников, представленных колодцами (3), частными скважинами (6), поверхностными водами (5).

### 2.2. Методы исследования водных проб

#### 2.2.1. Методы полевых исследований

*Методика отбора водных проб.* Отбор водного материала производился сотрудниками лаборатории биогеохимии окружающей среды ГЕОХИ РАН, включая самого автора на протяжении четырех полевых сезонов (2013-2016 гг.) из водных источников, приуроченных к водовмещающим породам разного возраста, используемых для питьевого водоснабжения сельских НП, а также водоемов и водотоков, расположенных в области развития геохимических ландшафтов с разным классом водной миграции (рис.2.1). Опробование осуществлялось по

стандартным методикам (ГОСТ Р 51592-2000; ГОСТ 31861-2012), пробы помещались в две пластиковые емкости, в которые они заливались «под крышку» для исключения окисления воды при хранении. В каждой точке отбора одна из пары проб подвергалась процедуре фильтрации с применением стандартного фильтра (0.45 мкм), вторая оставалась без изменений. Для последующего определения содержания органического вещества (ОВ) и катионов в отдельные пробирки отбирались по 10-50 мл, пробы на ОВ замораживались, на катионы - консервировались 4% азотной кислотой для предотвращения осаждения микроэлементов на стенках посуды. Непосредственно при отборе с помощью портативных приборов (рН-метр типа «рНер» HANNA, ОВП-метр (ORP) HANNA, кондуктометр серии Dist 4 HANNA) измерялись величины рН, Eh, электропроводности и температуры. Отобранный материал хранился в темном месте при низких температурах.

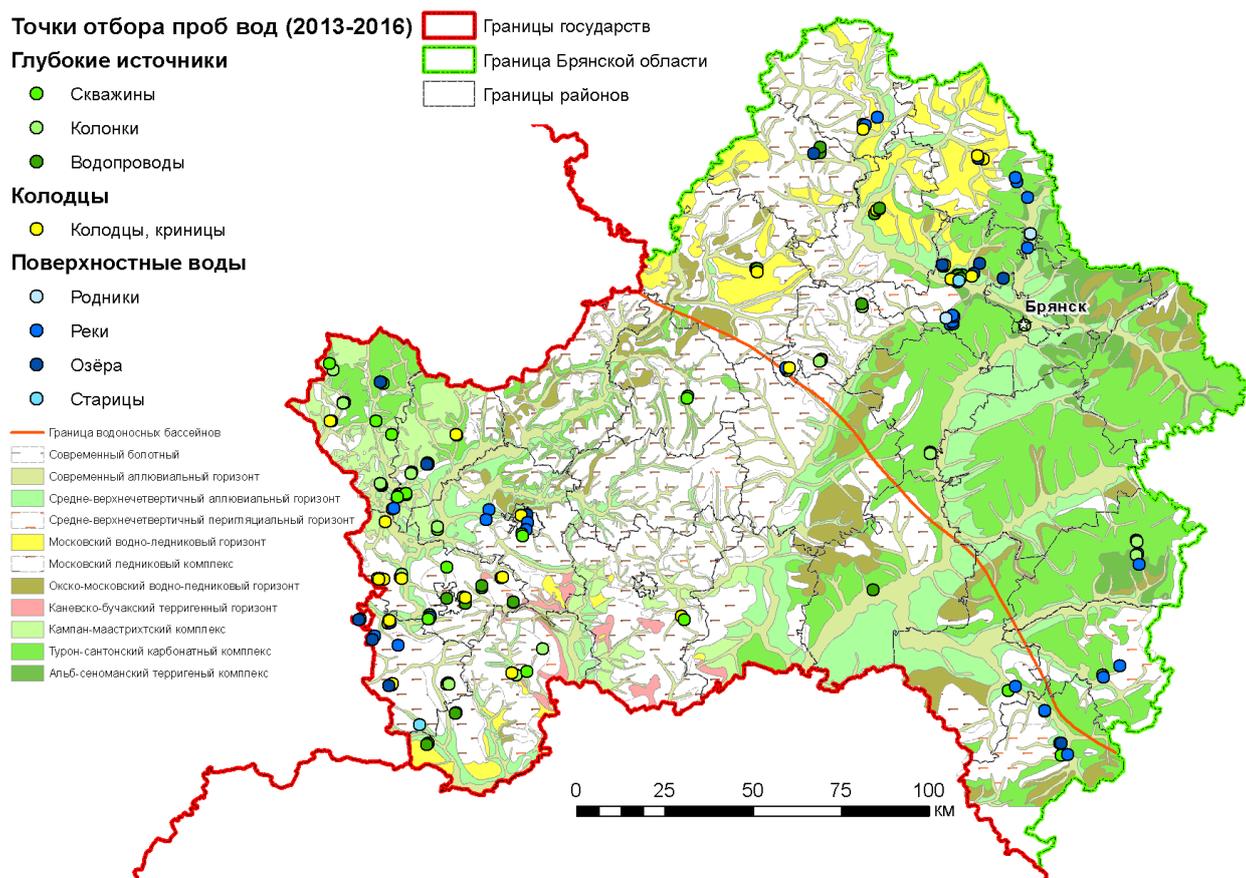


Рисунок 2.1. Карта фактического материала

Отбор проб для изучения сезонной динамики химического состава вод осуществлялся сотрудниками лаборатории биогеохимии окружающей среды, совместно с сотрудниками «Геоцентр-Брянск» филиала ОАО «Московский научно-производственный центр геолого-экологических исследований и использования недр «Геоцентр-Москва» в рамках гранта РФФИ 13-05-00823.

**Метод мембранной фильтрации.** Для детального изучения распределения йода между частицами природных вод разной размерности, применялась методика мембранной фильтрации вод в полевых условиях. Использование данной техники позволяет разделять фракции микроэлементов определенного размера в их неорганической и биоорганической составляющих (Линник, Набиванец, 1986). Несмотря на достаточную условность такой дифференциации, особенно применительно к коллоидным и растворенным фракциям, считается (Линник, Набиванец 1986; Florence, Batley, 1980) что, фильтрование вод через мембранные фильтры с диаметром пор 0.45 мкм обеспечивает отделение растворенных форм от коллоидных и взвешенных. При этом согласно некоторым другим авторам вирусы, оксиды и гидроксиды железа и алюминия способны проникать через поры данного размера, поэтому наиболее подходящим вариантом для их удаления из раствора и изучения предколлоидной фракции являются мембраны с размером пор 0.1 мкм (Arello, Postma, 2005). Таким образом, фильтрация отобранных вод через серию фильтров с уменьшающимся размером пор (0.45, 0.22 и 0.10 мкм) позволила рассчитать доли микроэлемента в составе разноразмерных фракций взвеси.

Фильтрация осуществлялась с помощью фильтродержателя Swinnex (Millipore) через мембранные фильтры из ацетат целлюлозы (Millipore, Владисарт).

### **2.2.2. Методы лабораторных исследований**

В лабораторных условиях был выполнен анализ общего химического состава водных проб. Определение валового содержания катионогенных элементов (Ca, Mg, Sr, K, Na, Mn, Zn, Fe, Al, B, Co, Cu, Ni, Si, Ba) осуществлялось методом ИСП-АЭС на модернизированном полихроматоре ICAP-9000 (Thermo Jarell Ash, США) и плазменном Эшелле-спектрометре высокого разрешения ICAP-6500 Duo

(Thermo Scientific, Англия). Аналитики – Седых И.М. и Громьяк И.Н. (лаборатория методов исследования и анализа вещества и материалов ГЕОХИ РАН). Определение анионов ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) производилось потенциометрическим методом с использованием твердофазных ионоселективных электродов посредством иономера pH meter OP-208/1 (Radelkis, Венгрия) и спектрофотометрическим методом на фотоколориметре КФК-3 (ЗОМЗ, Россия). Аналитик – Корсакова Н.В. (лаборатория геохимии и аналитической химии благородных металлов ГЕОХИ РАН).

Общее содержание органического вещества в природных водах оценивалось с использованием разработанного в лаборатории химических сенсоров и определения газообразующих примесей ГЕОХИ РАН метода окситермографии, основанного на количественном определении молекулярного кислорода, затраченного на окисление органического вещества в потоке бинарного газа (кислород - инертный газ) на экспериментальной установке (Зуев, 1998; Зуев и др., 2004; Зуев, Моржухина, 2009; Филоненко, 2003). Полученный в результате показатель, аналогичный значению химического потребления кислорода, для удобства впоследствии пересчитывался на содержание органического углерода. Аналитик – Сараева А.Е. (лаборатория химических сенсоров и определения газообразующих примесей ГЕОХИ РАН). Часть проб, отобранных в экспедиции 2015 г. (42 пробы), проанализирована на содержание ОВ автором работы лично.

Количественное определение содержания йода в природных водах осуществлялось автором посредством ускоренного варианта высокочувствительного кинетического роданидно-нитридного метода (Проскурякова и др., 1973; 1976; Проскурякова, 1974) на фотоколориметрах КФК-3 и КФК 3-01 (ЗОМЗ, Россия). Выбранный метод отличается быстротой и надежностью (Резников и др., 1970), а также отвечает условиям анализа природных сред, в которых содержание изучаемого элемента чрезвычайно низкое ( $10^{-8}$ - $10^{-6}$  %). В основе применяемой техники лежит протекающая в азотнокислой среде реакция окисления роданида железа нитритом натрия, йодид-ионы в данном случае выступают в качестве катализатора. Важными достоинствами метода являются его высокая чувствительность (1

мкг/л), высокая точность определения (2-4%), а также высокая селективность по отношению к йодид-иону и слабое влияние содержащихся в образцах макрокомпонентов, что позволяет проводить измерения без предварительной обработки. Несмотря на возможность участия в катализе йодат-иона, данная форма галогена в существующих условиях практически не ускоряет реакцию между роданид-ионами и нитрит-нитрат-ионами и не влияет на ее ускорение йодидом (Комракова, Лукашев, 1985).

Содержание селена в отобранных водных пробах определялось флуориметрическим методом (Ермаков, 1987; МУК 4.033.11-95) на спектрофлуориметре MPFS-2A фирмы Hitachi (Япония). Аналитики - Хушвахтова С.Д., Данилова В.Н. (лаборатория биогеохимии окружающей среды ГЕОХИ РАН); Голубкина Н.А. (испытательный центр ФГБНУ Всероссийского НИИ селекции и семеноводства овощных культур). Определение микроэлемента указанным методом требовало предварительного концентрирования исходной водной пробы (150 мл) до минимального объема (5 мл) с добавлением концентрированной азотной кислоты (1 мл) на первоначальном этапе и хлорной кислоты (1 мл) на завершающем, однако без предшествующего отделения мешающих элементов (Назаренко, Ермаков, 1971). Сущность процедуры заключается в восстановлении Se (VI) до Se (IV) действием соляной кислоты и последующем образовании комплекса селенистой кислоты с 2,3-диаминофталином, величина флуоресценции которого пропорциональна величине содержания в пробе селена. Флуориметрический метод обладает высокой чувствительностью (1 нг/мл) и воспроизводимостью (7%).

Для проверки точности полевого определения значений рН природных вод, в лабораторных условиях потенциометрическим методом на иономере экотест-120 (Эконикс, Россия) было осуществлено повторное измерение данного параметра во всех отобранных водах.

### **2.2.3. Метод термодинамического моделирования**

Оценка форм нахождения йода и селена в природных водах Брянской области проводилась теоретически методом термодинамического моделирования (Гричук, 2000; Рыженко, 2008) с использованием оригинальных эксперименталь-

ных данных по 130 водным пробам, отобранным на территории Брянской области в период 2013-2014 гг. Расчет осуществлялся посредством пакета программ HCh (GIBBS) (Шваров, 2008). Моделирование поведения системы вода-порода проводилось для условий:  $T=20^{\circ}\text{C}$  (поверхностные воды) и  $10^{\circ}\text{C}$  (подземные воды), общее давление  $P_{\text{общ}}=1$  атм. Источником величин констант образования растворенных форм и минеральных комплексов химических элементов служила база данных UNITHERM (кафедра геохимии МГУ им. М.В. Ломоносова). Термодинамически открытая по кислороду и углекислому газу многокомпонентная гетерогенная система вода-порода включала в себя водный раствор, индивидуальные твердые фазы и фазы-сорбенты: гидроксид железа ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) и оксид марганца ( $\text{MnO}_2$ ). Последние рассматривались как идеальные твердые растворы. Система состояла из 20 независимых (18 химических элементов и 2 квазиэлемента (гуминовая кислота  $\text{Hu}$  и фульвокислота  $\text{Fu}$  в соотношении 1:10)) и 149 зависимых компонентов (132 частиц раствора и 17 твердых фаз). По йоду рассчитывались концентрации для 14 форм ( $\text{CaI}^+$ ,  $\text{CaI}_2$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{IO}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{MgI}^+$ ,  $\text{MgI}_2$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{SrI}^+$ ,  $\text{SrI}_2$ ), по селену- для 7 форм ( $\text{HSe}^-$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSeO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSeO}_4^-$ ).

Статистическая обработка полученных данных химического анализа выполнялась с помощью стандартных функций программ MS Excel 2010 и STATISTICA 10.0, в том числе были использованы методы непараметрической статистики (ранговая корреляция Спирмена) и многомерный анализ (дискриминантный анализ с расчетом квадратов расстояний Махаланобиса, кластерный анализ методом k-средних, факторный анализ).

### **Глава 3. Природные условия и специфика питьевого водоснабжения Брянской области**

Значительное разнообразие природных условий Брянской области определяет наличие на данной территории геохимической дифференциации ландшафтов по условиям водной миграции химических элементов (Коробова и др., 2014). Наибольшей контрастностью водной миграции по А.И. Перельману (1975) отличаются полесские ландшафты, сформированные на флювиогляциальных отложениях с кислым и кисло-глеевым классами водной миграции ( $H^+$ ,  $H^+ - Fe^{2+}$ ) и опольные ландшафты, развитые на карбонатных породах с кальциевым ( $Ca^{2+}$ ) и переходным классами водной миграции ( $H^+ - Ca^{2+}$ ,  $Ca^{2+} - Fe^{2+}$ ). Ранее уже была обнаружена связь между распределением йода и селена в различных типах почв, картофеля, растительности, приуроченным к опольям и полесьям (Коробова и др., 2011; 2012; 2013; 2014). Концентрации йода и селена в природных водах также могут контролироваться ландшафтно-геохимическими условиями (Коробова и др., 2014), а, значит, поступление в организм необходимых для нормального функционирования эндокринной системы биогенных элементов с питьевыми водами на разных территориях будет отличаться.

#### **3.1. Геологическое строение и почвенный покров района исследований**

*Геологическое строение района исследований.* Брянская область расположена в центральной части Восточно-Европейской платформы, в зоне сочленения Воронежской антеклизы, Московской и Днепровско-Донецкой синеклиз. В строении платформы выделяют кристаллический фундамент, сложенный дислоцированными образованиями архея и раннего протерозоя и осадочный чехол, составленный отложениями позднего протерозоя, палеозоя, мезозоя и кайнозоя.

Кристаллический фундамент залегает на глубине от 140 до 900 м от поверхности. Архейский комплекс представлен, главным образом, гнейсами, реже амфиболитами и железистыми кварцитами с интрузиями гранитов и габбро. Нижнепротерозойский комплекс сложен эффузивно-осадочными породами: базальтами, кварцевыми порфирами, кристаллическими сланцами, железистыми кварцитами, песчаниками с большим количеством различных по составу интрузий. В фунда-

менте выявлены многочисленные глубинные тектонические разломы, по большей части, северо-западного и северо-восточного направлений.

Верхнепротерозойский комплекс осадочного чехла представлен кирпично-красными песчаниками с прослоями кварцевых песков, алевроитов и глин, мощность которых колеблется от нескольких метров на выступах фундамента до 450 м в Унечской впадине.

Палеозойская группа представлена девонской и каменноугольной системами. Мощность пластов отложений возрастает от 61 м на юго-западе до 510 м на северо-востоке. Девонские породы, залегающие на глубине от 60 до 300 м, широко распространены на территории всей области и на дневную поверхность не выходят (рис.3.1). Девонская система представлена средним и верхним отделами. Мощность отложений варьирует от 61 м на юго-западе до 450 м на северо-востоке, в среднем 160-210 м. Среднедевонский отдел представлен живетским ярусом, который распространен по всей области и имеет мощность от 40-77 м на юго-востоке и юге до 166 м на западе. Разрез яруса начинается горизонтом песчаников с гравием и галькой мощностью от 5 до 40 м с прослоями пестроокрашенных глин, выше которого располагается глинисто-карбонатная толща, сложенная неравномерно переслаивающимися доломитами, известняками, мергелями и глинами с прослоями гипса и ангидрита, при мощности от 55 до 120 м. Далее по разрезу выделяется глинистая толща, мощностью от 10 до 50 м. Верхнедевонский отдел представлен франским и фаменским ярусами. Первый при значительном преобладании известняков и доломитов сложен в различном соотношении глинистыми, алевролитовыми и песчаными породами, а также мергелями, с мощностью от 52 до 120 м. Органические остатки в данном случае составляют обломки брахиопод, гастропод, кораллов и др. Толща фаменского яруса представлена неравномерно чередующимися тонкослойными серыми и зеленовато-серыми доломитами и известняками с прослоями глин зеленовато-серых до темно-серых, слоистых, мергелей зеленовато-серых неяснослоистых, в нижней части, которой отмечают пачки песка светло-серого, мелкозернистого, главным образом, кварцевого. Мощность фаменского яруса варьирует от 25 до 150 м. Каменноугольные отложе-

ния залегают на размытой поверхности девонских пород, их мощность изменяется в пределах от 6 до 56 м. Каменноугольная система представлена турнейским и визейским ярусами нижнего отдела. Мезозойские отложения района исследований с угловым и стратиграфическим несогласием залегают на верхнепалеозойских и докембрийских породах. Пласты характеризуются пологим падением в сторону Днепровского - Донецкой синеклизы. Мощность комплекса возрастает с северо-востока на юго-запад от 42 до 455 м.

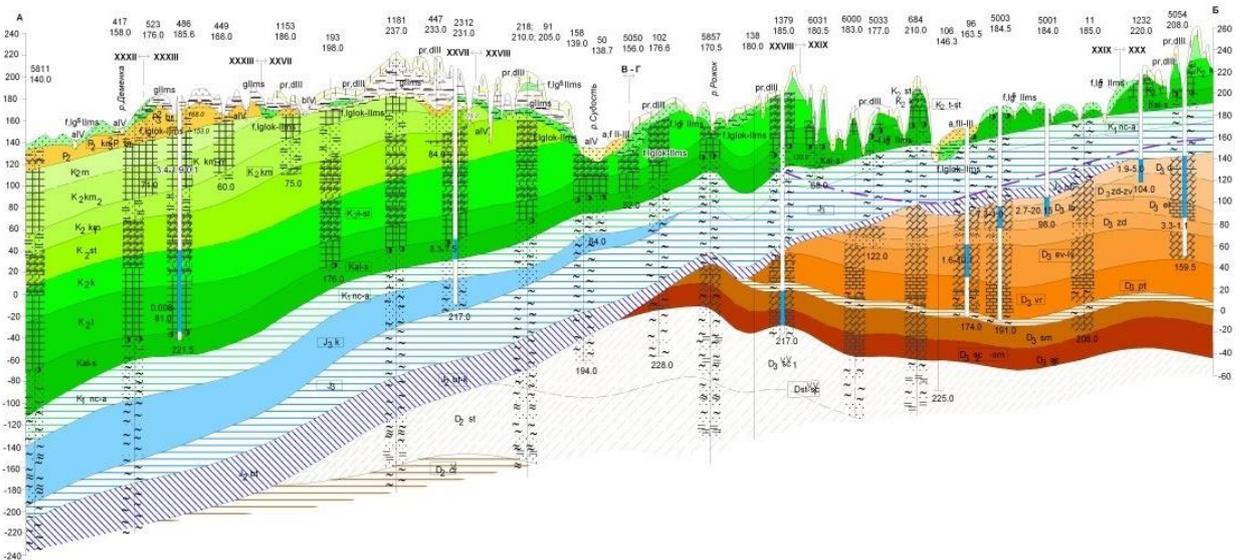
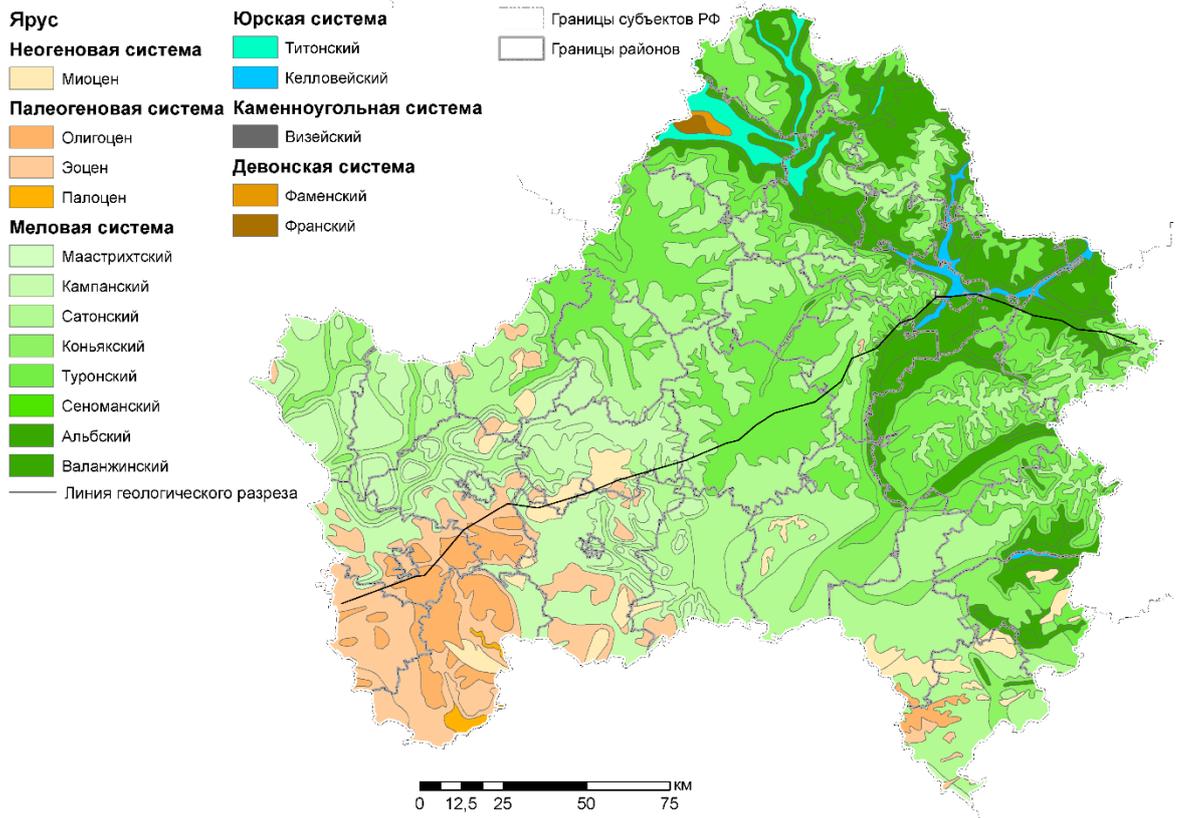


Рисунок 3.1. Геологическая карта территории Брянской области (Государственная..., 2011) и гидрогеологический разрез (Данные Геоцентр-Брянск в рамках гранта РФФИ 13-05-00823)

Мезозойская группа представлена юрской и меловой системами. Юрские отложения распространены на всей территории области, с залеганием на разновозрастных горизонтах среднего и верхнего девона, а на юго-западе и юго-востоке

- на докембрийских отложениях и средней мощностью 60-80 м (рис.2.1). Глубина залегания пород этого комплекса от поверхности составляет от 16 до 305 м. На дневную поверхность они выходят на севере области в долине реки Болва, вскрытыми карьерами. Юрская система представлена средним и верхним отделами. Меловые отложения имеют повсеместное распространение (рис.3.1), располагаясь на келловейских и оксфордских отложениях на глубине от нескольких метров до 40 м от поверхности, выходят на дневную поверхность на склонах долин рек и оврагов, вскрыты многочисленными карьерами. Мощность возрастает с северо-востока на юго-запад и составляет в среднем 60-70 м. Меловая система представлена верхним и нижним отделами. Нижний отдел включает валанжинский, готеривский, барремский, аптский и альбский ярусы, верхний отдел - сеноманский, туронский, сантонский, кампанский, коньякский и маастрихский ярусы.

Кайнозойские отложения на территории региона залегают на породах мезозойского комплекса, их мощность возрастает с северо-востока на юго-запад от 5-10 м до 80 м. Данная группа сложена палеогеновой, неогеновой и четвертичной системами. Палеогеновые отложения, слагающие водораздельные пространства и залегающие трансгрессивно на различных ярусах верхнего мела с мощностью от нескольких метров до 74 м, распространены на юго-западе территории (Стародубский, Климовский, Клинцовский, Новозыбковский, Унечский районы) и в виде небольшого массива на юго-востоке (Севский район) (рис.3.1). В палеогеновой системе выделяются палеоценовый, эоценовый и олигоценовый отделы. Неогеновые отложения распространены ограниченно и залегают в виде разобщенных гидрографической сетью участков с различным литологическим составом и фациальной изменчивостью по площади. Четвертичные отложения на территории Брянской области отличаются значительным разнообразием генетических типов, различной полнотой стратиграфических разрезов, большим варьированием мощности, которая изменяется в соответствии с характером доледникового рельефа и ледниковой аккумуляцией. По литологическим признакам, условиям залегания и, в некоторой степени, по палеонтологическим остаткам выделены все отделы четвертичной системы: нижний, средний и верхний плейстоцен и голоцен. Ниж-

неплейстоценовые отложения, представленные светлыми, зеленовато-серыми, разнозернистыми, преимущественно средне- и мелкозернистыми песками, с прослоями песчаных глин, залегают на сильно размытой поверхности, заполняют днища древних доледниковых долин, покрывают водораздельные поднятия. По происхождению это аллювиальные и озерно-болотные отложения с мощностью до 7.5 м. Среднеплейстоценовые отложения достаточно широко распространены и наиболее разнообразны по литологическим и генетическим признакам (рис.3.2). В основании разреза выделяют аллювиальные и аллювиально-ледниковые образования лихвинского межледниковья, составленные серыми, буровато-серыми и пылеватыми песками, песчаными глинами, выстилающими днища долин и древних балок начального этапа эрозии среднеплейстоценового времени, которые встречаются по ложбинам долин Пра-Судости, Пра-Десны, Пра-Ипути и др. Днепровская морена плащеобразно перекрывает доледниковый рельеф и имеет мощность 2-5 м, только в зонах нарушения залегания рыхлых горных пород и краевых напорных и аккумулятивных гряд в Дубровском районе этот показатель возрастает до десятков метров. Морена сложена валунными суглинками и супесями, обогащенными обломками местных морских пород (мергель, мел, трепел, юрская глина, глауконитовые пески), а на участках, где она перемывалась ледниковыми водами - валунными песками. Водно-ледниковые и озерно-ледниковые отложения широко распространены на левобережье Десны. Они занимают большие территории на водоразделах Снежети-Навли, Навли-Нерусси и на левобережье Сева. Представлены отложения преимущественно песками разнозернистыми, косослоистыми с редкими линзами и прослоями глин. Озерно-ледниковые отложения эпохи днепровского оледенения представлены ленточными глинами, светло-зелеными тонкогоризонтальнослоистыми, с тонкими прослоями от темно-бурых до черных глин. В перигляциальной зоне днепровского ледника (крайняя восточная часть области) распространены эолово-ледниковые отложения - лессовые породы (лесс, лессовидные супеси, лессовидные суглинки). Отложения одинцовского межледниковья на территории области встречаются в разрезах надпойменных террас речных долин и представлены аллювиально-озерными и озерно-

болотными суглинками, темно-бурыми, гумусированными, слоистыми. Отложения эпохи московского оледенения представлены ледниковыми образованиями-краевой мореной, сложенной валунными и гравийными песками, суглинками, глинами и эоловыми лессовидными породами. Краевая морена слагает холмы и гряды на севере области (Рогнединский, Дубровский и Дятьковский районы) и на западной окраине области (Новозыбковский и Красногорский районы). Верхнеплейстоценовые отложения микулинского межледниковья имеют мощность 10-12 м и приурочены к долинам рек. Эти отложения представлены аллювиальными и аллювиально-озерными темно-серыми гумусированными песками, алевритами, суглинками, торфом. Верхнеплейстоценовые отложения эпохи валдайского оледенения слагают аллювиальные и эоловые фации. Аллювиальные отложения-пески, супеси, разнозернистые, плохо сортированные, слагают первую и вторые надпойменные террасы рек, хорошо выраженные на всех крупных реках области. Мощность аллювия в данном случае составляет от нескольких метров до 30 м. Эоловыми отложениями сложены дюны, встречающиеся по левобережным террасам рек Десны, Неруссы, Ипути, Навли. Отложения представлены светло-желтыми, ярко-оранжевыми кварцевыми песками, в механическом составе которых преобладают фракции 0.5-0.22 мм. Верхнеплейстоценовые лессовидные породы также имеют эоловое происхождение. По обрывам и в карьерах видны два горизонта лесса, которые разделены темно-серым слоем погребенных почв. Отложения сформированы в ранневалдайскую и поздневалдайскую ледниковые эпохи. Голоценовые отложения представлены песками, супесями аллювиального и аллювиально-озерного происхождения. Мощность голоценового аллювия от 7 до 15 м. В низинах встречаются озерно-болотные отложения, представленные торфом, гумусированными суглинками, сапропелем. У основания склонов широко развиты делювиальные суглинки и супеси, в устьях балок и оврагов - пролювиальные отложения.

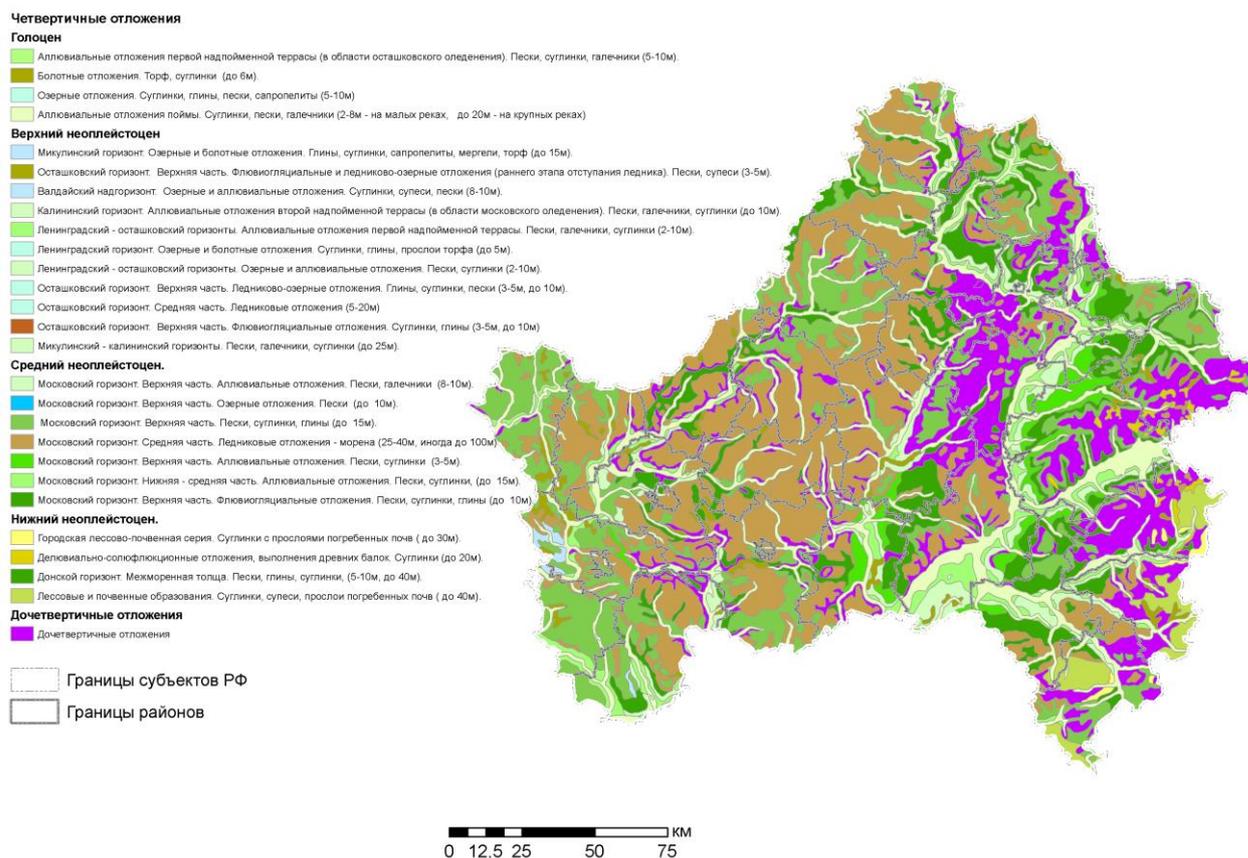


Рисунок 3.2. Четвертичные отложения территории Брянской области (Государственная..., 2011)

**Почвенный покров района исследований.** Брянская область входит в Нечерноземную зону Российской Федерации, почти полностью располагаясь в подзоне дерново-подзолистых почв южной тайги (Добровольский, Урусевская, 1984). На территории региона встречаются: дерново-слабоподзолистые, дерново-подзолистые, светло-серые лесные, темно-серые лесные, серые лесные, дерново-подзолистые глеевые, болотные и пойменные почвы (рис.3.3). Основными почвообразующими породами области являются образования голоценового, верхнечетвертичного и среднечетвертичных возрастов (Просьянников и др., 1989). Из коренных пород непосредственно в почвообразовании участвуют в краевых частях наклонных террас рек Десны и Судости, иногда на отдельных небольших всхолмлениях и некоторых других частях области меловые отложения (мергели, опоки, глауконитовые пески) и палеогеновые глины.

Дерново-подзолистые почвы развиты на разных почвообразующих породах, в том числе на покровных и лессовидных суглинках и приурочены к водораздель-

ным пространствам, террасам, пологим склонам. Общая площадь, занимаемая этим подтипом, составляет 1143.2 тыс. га. По степени подзолистости данный тип почв представлен всеми видами: от слабо до сильноподзолистых. В каждом виде встречаются песчаные, супесчаные и легкосуглинистые разновидности. Дерново-подзолистые песчаные почвы распространены, по большей части, в западных и северо-западных районах области, а на низких террасах долин рек - повсеместно (рис.3.3). Формирование этих почв происходило на водно-ледниковых и древне-аллювиальных отложениях, а в северо-западной части области фрагментами на двучленных почвообразующих породах - водно-ледниковых отложениях, подстилаемых мореной, элювием, опокой и глинистой опокой. Почвы характеризуются слабой гумусированностью, с небольшой мощностью гумусированной толщи. Верхние горизонты в значительной степени обеднены основаниями и имеют повышенную кислотность, при этом гумусово-элювиальная часть профиля более кислая, чем иллювиальная. Дерново-подзолистые супесчаные почвы представлены значительно шире, чем песчаные, встречаясь на всей территории региона (рис.3.3). Они формируются на водно-ледниковых и древнеаллювиальных супесях и занимают плоские, слабоволнистые зандровые равнины и террасы рек. Наибольшее распространение эти почвы получили в Новозыбковском, Климовском, Клинцовском, Красногорском и Клетнянском районах. Содержание гумуса в дерново-подзолистых супесчаных почвах очень низкое. Также как и в предыдущей разновидности, гумусово-элювиальная часть профиля отличается более высокими значениями почвенной кислотности и значительным обеднением поглощенными основаниями, в отличие от иллювиальной части. Дерново-подзолистые легкосуглинистые почвы имеют наиболее широкое распространение на территории области (рис.3.3). Эти почвы, в формировании которых участвуют почти все генетические группы пород, распространенные в регионе, приурочены ко всем положительным формам рельефа. Профиль дерново-подзолистых легкосуглинистых почв четко дифференцирован на элювиальную и иллювиальную части. В гумусовой части профиля обменная и гидролитическая кислотность почв возрастает от слабоподзолистых к сильноподзолистым, а сумма поглощенных основа-

ний и содержание гумуса, наоборот. Дерново-подзолистые оглеенные почвы относятся к болотно-подзолистому типу почвообразования и распространены на сельскохозяйственных территориях области. Эти почвы распространены в понижениях разной формы; основными почвообразовательными процессами в данном случае являются дерновый, подзолистый и глеевый. В классификационном отношении они образуют три подтипа болотно-подзолистых почв. Наиболее благоприятные условия для протекания процессов оглеения и заболачивания создаются на элювии опоки и морене, в наименьшей степени для этого подходят водно-ледниковые отложения. Оглеение приводит к увеличению, на всех генетических уровнях, гидролитической кислотности, суммы поглощенных оснований, общей емкости поглощения и содержания гумуса (Воробьев, 1993). Дерново-карбонатные почвы приурочены к карбонатным породам, в условиях Брянской области представленных мелями и мергелями, реже карбонатной мореной. Встречаются эти почвы во всех районах области, но наибольшие их площади находятся в Дятьковском районе. Наиболее благоприятные условия для роста и развития растений создаются на выщелоченных почвах, которые отличаются большим запасом гумуса и нейтральной реакцией почвенной среды.

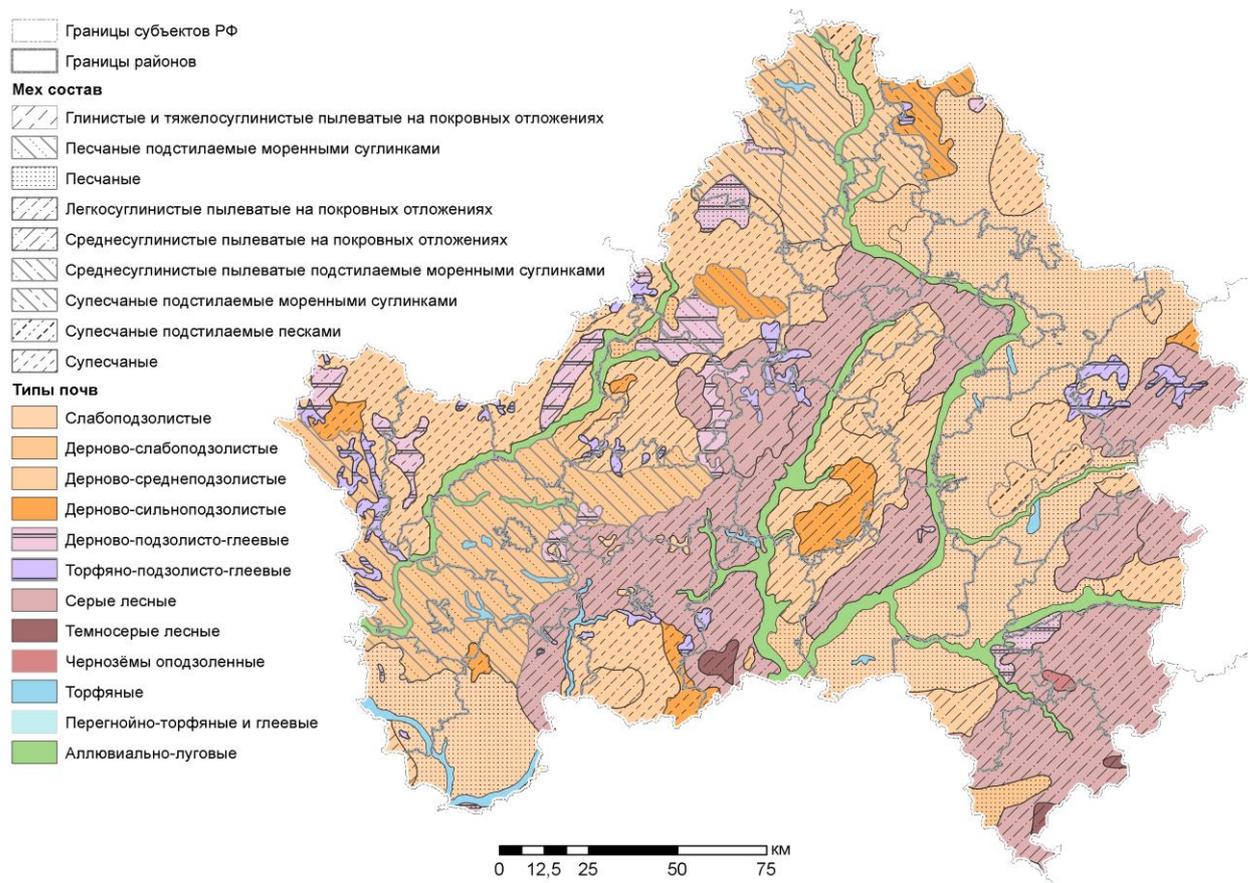


Рисунок 3.3. Почвенная карта территории Брянской области  
 (Государственная..., 1953)

Серые лесные почвы на территории области имеют меньшее распространение, при этом наблюдается четкая приуроченность к восточной части области и правобережью рек Десны и Судости, в центре области на лессовидных карбонатных суглинках (рис.3.3). Светло-серые лесные почвы встречаются, главным образом, в Брянском, Почепском и Жуковском районах. Они распространены на водоразделах с абсолютными высотами от 170 до 210 м, сложенных лессовидными суглинками. По механическому составу профиль почв данного типа хорошо дифференцирован на элювиально - подзолистую часть (верхнюю), обедненную илистыми частицами, и иллювиальную (среднюю), обогащенную этим материалом. Светло-серые почвы характеризуются относительно невысоким количеством гумуса, содержание которого резко уменьшается с глубиной, при этом не в такой степени как у дерново-подзолистых почв. Кислотность этих почв и содержание поглощенных оснований имеют максимальные значения в средней части профиля

и уменьшаются при движении вниз к породе. Серые лесные почвы относительно широко распространены среди данного типа почв. Они занимают хорошо дренированные водораздельные пространства со средними абсолютными отметками 168-203 м., сложенные крупнопылеватыми легкими и средними лессовидными суглинками. Для почв характерен однородный профиль легкосуглинистого механического состава, с преобладанием крупной пылевой фракции, содержание илистой фракции невысокое (Воробьев, 1993). Кислотность почв постепенно уменьшается вниз по профилю, в некоторых случаях в средней части профиля может наблюдаться выраженный минимум. Сумма поглощенных оснований в серых лесных почвах изменяется по профилю, аналогично содержанию илистой фракции, иногда с нарушением этой зависимости в гумусированной части профиля. Темно-серые лесные почвы на территории области встречаются в ее восточной части и по правобережью рек Десны и Судости, в ландшафтах ополей. Эти почвы приурочены к водоразделам с абсолютными высотами 150-190 м, сложенными лессовидными суглинками, имеют морфологически хорошо выраженный профиль, дифференцированный на гумусовый и иллювиальный горизонт. По механическому составу профиль достаточно однороден, с преобладанием крупнопылевой фракции и низким содержанием илистых частиц. Значение рН колеблется в слабокислом интервале, при этом с глубиной происходит увеличение щелочности. Сумма поглощенных оснований значительная и имеет тенденцию к уменьшению с глубиной, с максимальными величинами в верхнем пахотном горизонте. По уровню гумуса почвы неоднородны. Максимальное его содержание наблюдается в пахотном, в некоторых случаях в подпахотном слоях. Серые лесные оглееные почвы являются сопутствующими образованиями и встречаются среди массивов серых лесных почв, занимая пониженные участки с повышенным увлажнением за счет стока с сопредельных территорий. В этих почвах наблюдается возрастание суммы поглощенных оснований и гумуса.

Черноземы оподзоленные на территории Брянской области распространены ограниченно, встречаясь, преимущественно в юго-восточной части области (рис.3.3). Эти почвы характерны для выравненных местоположений, исключая

щих как поверхностный, так и боковой внутрипочвенный снос продуктов почвообразования. В гумусовом горизонте почвы содержат в среднем 5.95% гумуса, сумма поглощенных оснований 25.8 мг-экв/100, при среднем значении кислотности 5.8, степень насыщенности основаниями 89%, гидролитическая кислотность 3.19 мг-экв/100 (Воробьев, 1993).

Пойменные дерновые почвы занимают наиболее высокие местоположения и отличаются относительно крупным механическим составом аллювия и глубоким залеганием грунтовых вод в течение основного периода вегетации растений и почвообразования. Пойменные дерновые слаборазвитые почвы приурочены к прирусловой пойме и формируются на песчаном аллювии. На суглинистом аллювии эти почвы совершенно отсутствуют (Воробьев, 1993). Развитие оподзоленных пойменных почв происходит на некотором удалении от русла, где движение паводковых вод медленное и продукты почвообразования остаются на месте. Содержание гумуса от песчаных разностей до легкосуглинистых возрастает в 2-3 раза. В этом ряду почв увеличивается величина рН и сумма поглощенных оснований.

Образование широко распространенных в Брянской области болотных почв свойственно территориям с постоянным избыточным переувлажнением поверхностными или грунтовыми водами. Следствием избыточного увлажнения и недостатка кислорода является накопление органического вещества, с постоянным ростом торфяной залежи.

### **3.2. Ландшафтно-геохимические условия водной миграции химических элементов**

На территории Брянской области выделяют более 77 природных ландшафтов, которые объединены в 7 наиболее контрастных типологических групп: эрозионно-денудационные, ополья, предополья, моренные ландшафты, предполесья, полесья и ландшафты речных долин (рис.3.4).

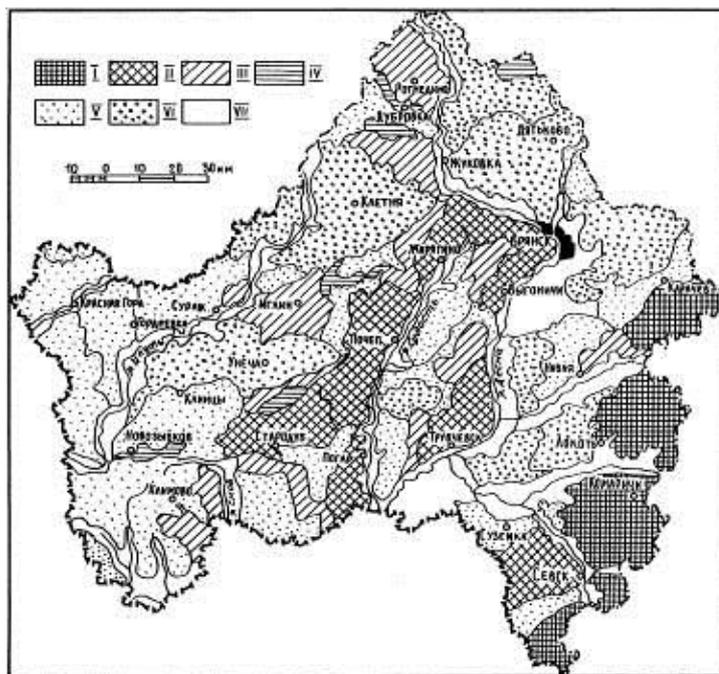


Рисунок 3.4. Карта естественных ландшафтов Брянской области  
(Волкова, 1989)

Типологические группы ландшафтов: I- эрозионно-денудационные; II- ополья; III- предополья; IV- моренные ландшафты; V- предполесья; VI- полесья; VII- ландшафты долин рек.

Эрозионно-денудационные ландшафты представляют собой краевые части Среднерусской возвышенности, которые расположены на плосковолнистых дренированных междуречьях, сложенных лессовыми отложениями с большой мощностью. Для этой группы ландшафтов характерны серые, светло - серые лесные легкосуглинистые почвы с переходными ( $H^+ - Fe^{2+}$ ,  $H^+ - Ca^{2+}$ ) классами водной миграции химических элементов. Территории эрозионно-денудационных ландшафтов заняты суходольными лугами и кустарниками, гораздо реже встречаются участки распаханых междуречий с темно - серыми лесными почвами, при общей низкой лесистости.

Опольные ландшафты приурочены к локальным положительным тектоническим структурам и отличаются относительной возвышенностью. Они представляют собой пологоволнистые дренированные равнины с плодородными, преимущественно, серыми лесными почвами на покровных и лессовидных суглинках, которые залегают непосредственно на коренных верхнемеловых породах. В каче-

стве доминирующих классов водной миграции химических элементов выступают кальциевый ( $\text{Ca}^{2+}$ ), переходный ( $\text{H}^{2+}$  -  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Fe}^{2+}$ ), кальциевый глеевый ( $\text{Ca}^{2+}$ -  $\text{Fe}^{2+}$ ) классы. Для ополей характерно обилие суффозионных впадин, которые, с одной стороны, подвергаются распашке, с другой стороны, заняты небольшими болотами оврагами и балками. Значительные площади занимают сильно эродированные повышенные части водоразделов и краевые наклонные поверхности плато. Все ландшафты данного типа в изучаемом регионе расположены вдоль возвышенных коренных берегов Десны, Судости, Вабли и других рек.

Предопольные ландшафты Брянской области встречаются при переходе от ополей к полесьям. Предополья представлены хорошо дренированными возвышенными полого-выпуклыми равнинами с большим количеством мелких суффозионных западин. Наиболее характерными почвами для этой группы ландшафтов являются серые лесные и дерново-подзолистые легкосуглинистые почвы, формирование которых происходило на покровных, реже флювиогляциальных суглинках, моренных валунных суглинках или флювиогляциальных песках с кислым ( $\text{H}^+$ ) классом водной миграции химических элементов.

Моренные ландшафты - это возвышенные и средневысотные холмистые, холмисто-грядовые, волнистые территории с отдельными моренными холмами и грядами, перекрытыми водно-ледниковыми супесями и песками с дерново-подзолистыми сильно распаханнами, дерново-подзолисто глеевыми и глеевыми почвами с водами кислого ( $\text{H}^{2+}$ ) класса. На выровненных междуречьях встречаются урочища нераспахиваемых западин и лощины с карстовыми воронками, которые встречаются в местах выхода на поверхность карстующихся пород (мел, мергель). Моренные ландшафты имеют наименьшее распространение, при этом основная их часть расположена в пределах напорных Асельской и Кочевской гряд, а также на западе области (Новозыбковский район). Наиболее часто моренные холмы встречаются в бассейнах рек Ипуть и Беседа, по западному склону Стародубской возвышенности, а также в Дубровской, Клетнянском и Рогнединском районах.

Предполесские ландшафты так же, как и ландшафты предополей, являются переходными от ополей или эрозионно - денудационных к полесьям. Они представляют собой средневысотные краевые наклонные равнины междуречий с дерново - слабо- и среднеподзолистыми песчаными и легкосуглинистыми почвами, образовавшимися на валунных моренных суглинках с водами кислого ( $H^+$ ) и кислого глеевого ( $H^+ - Fe^{2+}$ ) классов водной миграции химических элементов. Равнины хорошо дренируются и используются под пашни. Предполесские ландшафты занимают до 20% от всей территории Брянской области и распространены, главным образом, на западе области по левобережью реки Десны.

Полесские ландшафты связаны с локальными отрицательными тектоническими структурами. Они занимают наиболее низкое положение среди остальных (за исключением речных долин). Доминирующими формами рельефа являются низменные плоские и пологоволнистые, преимущественно песчаные равнины с дерново-подзолистыми почвами с большой долей глееватых и глеевых, сформировавшихся на флювиогляциальных и моренных песчано-супесчаных отложениях. Воды данного типа ландшафта, главным образом, кислого ( $H^+$ ) и кислого глеевого ( $H^+ - Fe^{2+}$ ) классов водной миграции химических элементов. Под четвертичными породами залегают меловые кварцево-глауконитовые пески, опоки, мергели и мел, реже- днепровские моренные суглинки. В основном, на территории области полесья приурочены к левобережью рек Ипуть и Десна и составляют около 15% от общей площади. В региональной ландшафтнй катене ландшафты полесий занимают самое низкое положение.

Ландшафты речных долин представлены низменными, ступенчато - террасированными с широко-луговыми, нередко заболоченными, суглинистыми и песчано-супесчаными поймами, с пойменными дерновыми и болотными почвами с боровыми песчаными и суглинисто - супесчаными террасами. Воды ландшафтов принадлежат к кислому глеевому ( $H^+ - Fe^{2+}$ ) классу водной миграции химических элементов. Четвертичные отложения, в данном случае, представлены аллювием. Ландшафты речных долин включают в себя водно-береговой ландшафтнй комплекс, пойменные, надпойменно-террасовые и склоновые местности, тесно свя-

занные между собой эрозионно-аккумулятивной деятельностью постоянного водного потока. Водно-ледниковый ландшафтный комплекс представлен руслом рек с зарослями водно-береговой растительности, с урочищами. Склоновые местности - это урочища крутых придолинных склонов с разнотравной растительностью и комплексом овражно-болотных урочищ. Пойменные местности – это урочища центральных пойм с влажными заболоченными лугами, урочища - озера-старичья. Надпойменные террасовые местности составлены урочищами плоских, относительно слабо дренированных поверхностей террас, сложенных маломощными песками и дренированных междуречий со светло-серыми и дерново-подзолистыми легкосуглинистыми и супесчано - песчаными почвами.

Согласно А.И. Перельману (1975) наибольшими уровнями геохимической контрастности водной миграции характеризуются полесские ( $H^+$ ,  $H^+ - Fe^{2+}$ ) и опольные ( $Ca^{2+}$ ,  $H^{2+} - Ca^{2+} - Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+} - Fe^{2+}$ ) ландшафты. Для полесских ландшафтов с кислым типом вод характерно формирование слабоокислительной обстановки, благоприятной для миграции большинства металлов, особенно в комплексах с органическими лигандами. В почвах этих ландшафтов развивается кислое выщелачивание, следствием которого является обеднение почвенных горизонтов подвижными элементами, которые вследствие становятся дефицитными для растений и животных организмов. В полесских ландшафтах с кислым глеевым типом вод за счет присутствия значительных количеств органического вещества формируются восстановительные условия, в которых легко мигрируют такие элементы как марганец и железо. К типоморфным в данном случае относятся ионы  $H^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , а дефицитными, помимо кислорода, является большинство биофильных элементов. Опольные ландшафты с кальциевым классом водной миграции, развитые на карбонатных породах, отличаются доминированием ионов  $Ca^{2+}$ . Природные воды этих ландшафтов являются наиболее минерализованными, с повышенной жесткостью, нейтральной или слабощелочной реакцией среды и окислительной обстановкой. Присутствие сильного коагулятора ( $Ca^{2+}$ ) обуславливает невысокое содержание коллоидов, включая органические, и низкие уровни  $Fe^{2+}$ . В данных условиях осуществляется активная миграция анионогенных эле-

ментов. Кальциевый глеевый класс вод опольных ландшафтов, так же как и кальциевый класс, характеризуется слабощелочной и щелочной реакцией среды, однако достаточно высоким содержанием органических кислот, соответствующим глеевой обстановке.

В ходе ранее проводимых исследований были обнаружены некоторые закономерности относительно распределения йода и селена в звеньях пищевой цепи Брянской области, приуроченных к опольным и полесским ландшафтам. Выявлено обогащение йодом почв и растительности ополий (Коробова и др., 2011; 2012; 2013; 2014; Березкин и др., 2016), что в значительной степени объясняется относительной обогащенностью серых лесных почв органическим веществом и катионами кальция (Ковда и др., 1959; Лозовский, 1971; Коробова и др., 2014). Содержание селена в почвенном покрове геохимически контрастных территорий отличается незначительно, однако его уровни в пастбищной растительности ландшафтов с кальциевым классом водной миграции заметно выше (Коробова и др., 2011). Окислительная обстановка ополий с щелочной реакцией среды обеспечивает большую растворимость соединений селена и его доступность растениям. В работе (Коробова и др., 2014) показано, что природные воды, преимущественно водопроводные и колодезные, ополий также характеризуются повышенными значениями концентраций йода, распределение селена при этом определяется принадлежностью вод к определенному водоносному горизонту.

### **3.3. Гидрогеологические условия и специфика питьевого водоснабжения населенных пунктов Брянской области**

*Гидрогеологические условия Брянской области.* В гидрогеологическом отношении Брянская область входит в состав Московского и Днепровского артезианских бассейнов (рис.3.5). В разрезе последнего выделяют два гидродинамически изолированных этажа (Оценка..., 2001). Нижний этаж образован водоносными комплексами палеозойских и архей-протерозойских отложений. Для верхнего этажа, который включает четвертичные, неогеновые, палеогеновые и меловые водоносные горизонты, характерно отсутствие водоупоров, активный водообмен и гидравлическая взаимосвязь водоносных горизонтов и комплексов. Четвертич-

ные водоносные горизонты связаны с болотными, озерными, аллювиальными, водно-ледниковыми и ледниковыми образованиями. Подземные воды четвертичных аллювиальных и водно-ледниковых отложений используются для индивидуального децентрализованного водоснабжения населенных пунктов. Эти воды характеризуются как пресные, гидрокарбонатно-кальциевые, с минерализацией от 100 до 600 мг/л. Неогеновые отложения области представлены аллювиальными и озерно-аллювиальными образованиями верхнего миоцена, развитыми отдельными массивами в долинах рек. В разрезе этих отложений выделяют единый водоупорный миоценовый терригенный комплекс, который сложен глинами с прослоями и линзами песков, общей мощностью от 1 до 26 м. Палеогеновые отложения включают слабодоносный киевско-берекский и водоносный каневско-бучакский терригенные горизонты. Первый горизонт представлен глинисто-песчаной толщей с мощностью до 20 м, а второй – песками, алевроитами, песчаниками и глинами общей мощностью до 33 м. Палеогеновые горизонты напорно-безнапорные, с глубиной залегания подземных вод от 2 до 31 м. Подземные воды этого горизонта реализуются для питьевого водоснабжения населенных пунктов (колодцы, скважины). Воды пресные, по химическому составу гидрокарбонатно-кальциевые, с минерализацией в диапазоне от 100 до 700 мг/л. Глубина залегания горизонтов от поверхности земли увеличивается от 15-40 м на северо-востоке до 60-90 м на юго-западе. Меловые отложения, распространенные на всей территории области, включают водоносные горизонты, служащие основным источником централизованного питьевого водоснабжения юго-западных районов области. Верхняя часть комплекса сложена турон-маастрихтской толщей, а нижняя - альб-сеноманским терригенным горизонтом. Эти воды пресные и имеют гидрокарбонатно-кальциевый и сульфатно-гидрокарбонатно магниево-кальциевый состав с минерализацией, варьирующей в пределах 190-750 мг/л. Глубина залегания водоносных горизонтов от 30-150 м (турон - маастрихтская толща) до 200 м (альб-сеноманская толща верхнего мела) (Антипов, 2001), в бортах долин отмечают выход мела на поверхность. Турон-маастрихтская толща включает три гидравлически взаимосвязанных водоносных горизонта: кампан-маастрихтский карбонатный (трещино-

ватые и карстующие мела, мощность 30-83 м), кампанский терригенный (пески и алевриты, мощность 12-24 м), турон-сантонский карбонатный (мергельно-меловые породы, мощность 100-125 м).

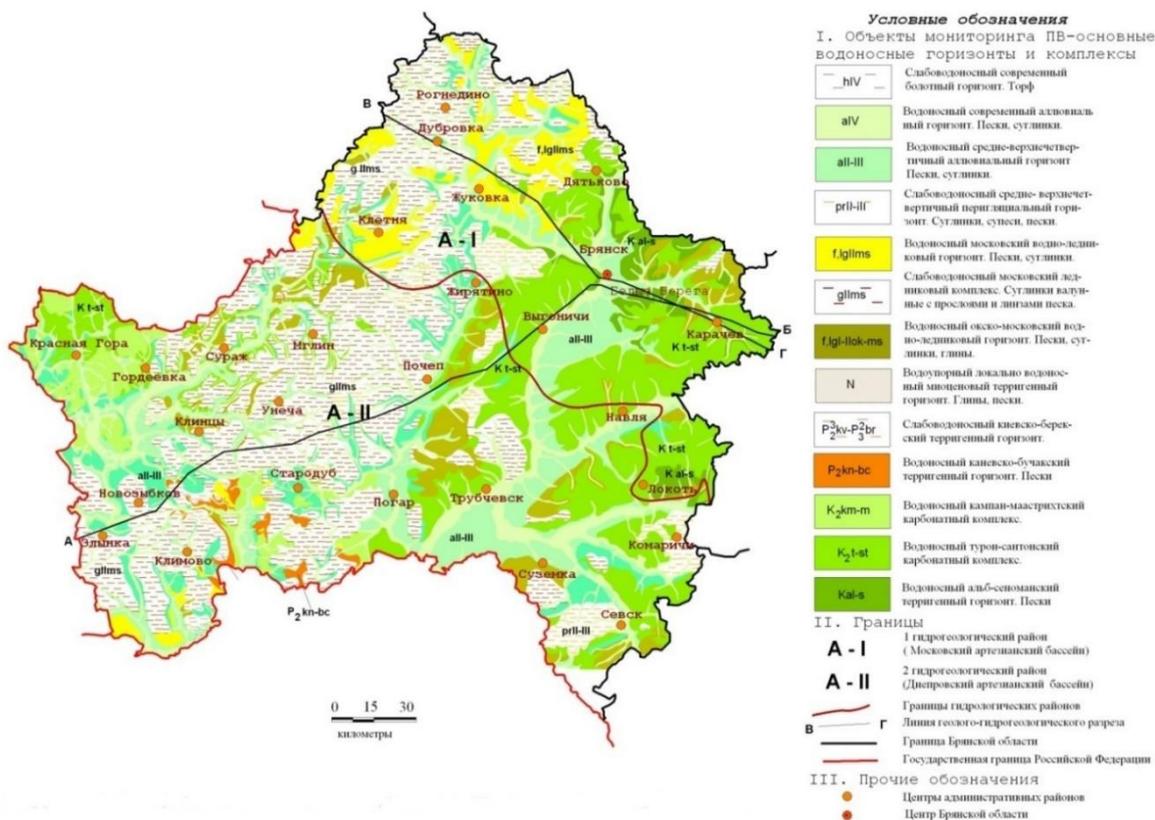


Рисунок 3.5. Схематическая гидрогеологическая карта территории Брянской области (Геоцентр-Брянск, 2000)

Московский гидрогеологический бассейн, к которому приурочены северо-восточные районы Брянской области, характеризуется развитием палеозойских (верхнедевонских) водоносных горизонтов, перекрытых верхнеюрским региональным водоупором. Артезианские воды этих горизонтов являются основным источником хозяйственно-питьевого водоснабжения этой части области. Водоносные горизонты представлены, главным образом, доломитами, известняками, реже песками и песчаниками. Состав вод гидрокарбонатно-кальциевый, кальциево-магниевый, натриево-кальциевый, с варьированием значений минерализации

от 200 до 800 мг/л. Глубина залегания горизонтов этого комплекса - от 100 до 250 м.

**Специфика питьевого водоснабжения Брянской области.** Хозяйственно-питьевое водоснабжение (ХПВ) Брянской области базируется на прогнозных глубоких эксплуатационных подземных скважинах (71.8%) и только в городах Брянске и Клинцы наряду с подземными, для удовлетворения питьевых нужд населения используют поверхностные водные источники (реки Десна и Ипуть). При этом около 63% прогнозных эксплуатационных ресурсов сосредоточено в Днепровском артезианском бассейне (Государственный..., 2012).

Потребность в воде питьевого качества по области составляет 316 тыс. м<sup>3</sup>/сут. или 260 л/сут. на каждого жителя (Постановление..., 2000). В сельских населенных пунктах централизованным водоснабжением обеспечены в среднем 77% населения, в городах и поселках городского типа это значение составляет от 65 до 90%. По отдельно взятым районам и городам обеспеченность централизованным водоснабжением колеблется в пределах от 54 до 100%. Децентрализованными источниками питьевого водоснабжения, представленными шахтными колодцами, родниками, колонками и другими водоисточниками, пользуются 23% сельского и 13,6% городского населения области.

Согласно проводимым органами санитарно-эпидемиологического надзора анализам питьевой воды, установлено, что более половины шахтных колодцев имеют загрязнения различными химическими веществами, главным образом, нитратами, или бактериями. Основными загрязнителями поверхностных и грунтовых вод Брянской области являются органическое вещество, железо, аммонийный и нитритный азот, поступающие в воду в составе сельскохозяйственных, промышленных и бытовых сточных вод (Государственный..., 2012). Максимальные концентрации органических веществ по ХПК и БПК<sub>5</sub> отмечают в реках Унеча, Болва, Снежеть, Сев (Государственный..., 2012).

Артезианские воды региона характеризуются природно-обусловленными повышенными концентрациями бора, кремния, стронция, железа и марганца (рис.3.6). Для северо-восточной части области характерны превышения содержа-

ния стабильного стронция в водах верхнефранско-фаменской терригенно-карбонатной свиты (Государственный..., 2010, 2012), увеличенное содержание железа и бора в подземных водах верхнемеловых горизонтов. Концентрации железа в верхнедевонских горизонтах в северо-восточной и восточной частях области могут превышать значения 10-30 ПДК.

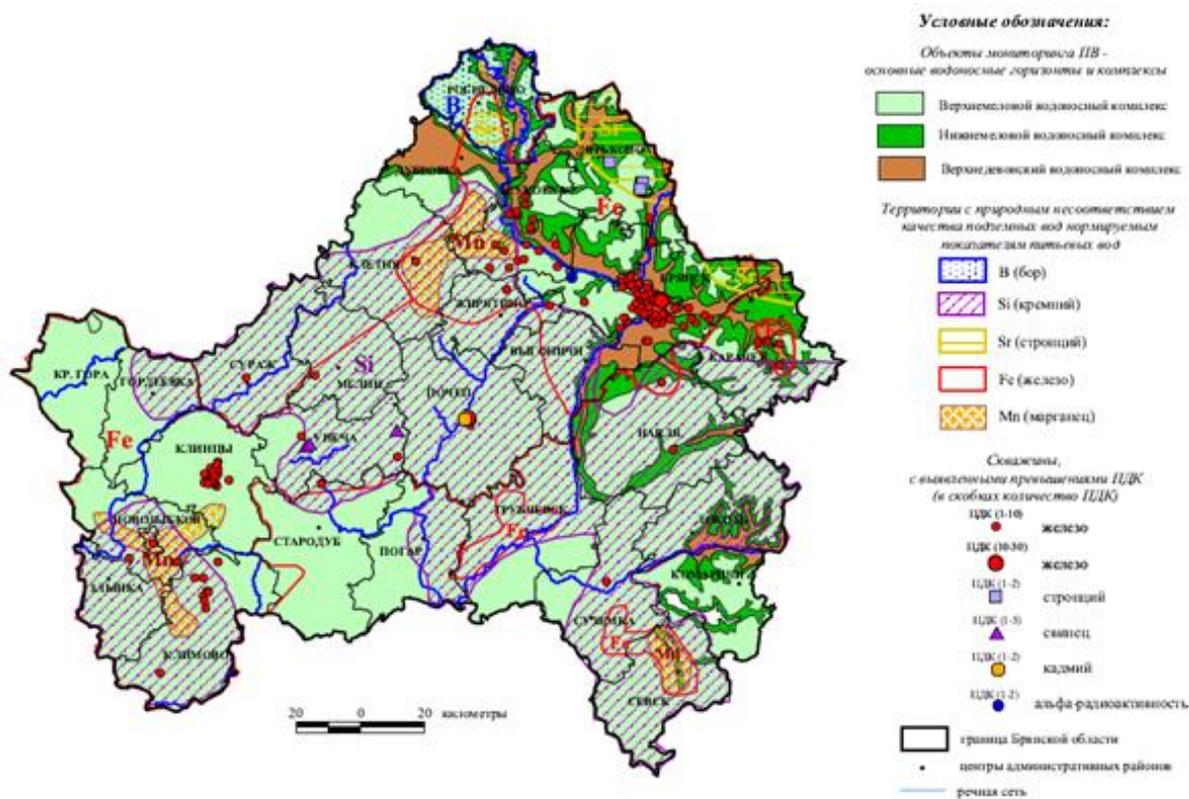


Рисунок 3.6. Районы распространения питьевых вод с повышенным содержанием некоторых химических элементов (Данные Геоцентр-Брянск в рамках гранта РФФИ 13-05-00823)

Почти вся центральная часть района исследований характеризуется увеличением уровней содержания кремния в подземных водах верхнемелового водоносного комплекса, имеющее природный характер, также широкое распространение получили геохимические аномалии бора (рис.2). Для подземных вод этого комплекса характерно превышение ПДК по содержанию железа, что, помимо естественно-природных причин, может быть следствием недостаточно хорошего технического состояния эксплуатационных скважин (бесхозные, нарушение изоляции, несоблюдение технологии бурения и эксплуатации сооружения и др.).

На территории региона локально встречаются местности с несоответствием подземных питьевых вод существующим нормам по марганцу (Новозыбковский, Злынковский, Клетнянский и Севский районы) (рис. 3.6).

В юго-восточном и южном районах в пределах Днепровского артезианского бассейна определены участки техногенного заражения меловых подземных вод нитратами (Каничева, 2012).

#### **Глава 4. Исследование особенностей распределения йода и селена в природных водах Брянской области**

Обеспеченность йодом и селеном природных вод контролируется рядом гидрогеохимических факторов, наибольшее значение среди которых имеют химический состав природных вод и особенно содержание в них главных ионов и органического вещества, а также общая минерализация (Мун и др., 1964; Кудельский, 1976; Питьева, 1978; Комракова, Лукашев, 1985; Кашин, 1987; Jacobs, 1989; Zhang, 2014). Некоторые исследователи указывают на влияние рельефа местности и типа водного источника (Савченко, 1956; Комракова, Лукашев, 1985).

Для исследования особенностей распределения йода и селена в природных водах Брянской области был проведен общий анализ химического состава, минерализации и показателей рН, Eh всех отобранных вод с учетом геохимических условий их формирования. Для оценки дифференциации природных вод разных гидрогеологических комплексов по их химическому составу был применен дискриминантный анализ с расчетом квадратов Махаланобиса, а также кластерный анализ (кластеризация методом *k*-средних). Обеспеченность водных систем обоими микроэлементами изучалась с делением по принадлежности вод к различным водовмещающим породам и геохимически контрастным ландшафтам. Оценена связь между концентрациями микроэлементов и рядом показателей вод. Полученные данные сопоставлены с имеющимися в отечественной и зарубежной литературе сведениями о содержании йода и селена в природных водах различных регионов мира.

Концентрации микроэлементов в водных средах также зависят от сезонной динамики геохимических параметров вод, которые контролируют интенсивность процессов растворения и сорбции/десорбции. Для оценки этого влияния на распределение изучаемых микроэлементов был изучен химический состав природных вод разных типов источников и содержание в них йода и селена на протяжении трех сезонов года (весна, лето, осень).

#### 4.1. Общая характеристика химического состава и геохимических показателей природных вод

Анализ химического состава отобранного гидрохимического материала показал, что все воды имеют гидрокарбонатно-кальциевый состав, за исключением артезианских вод верхнедевонского гидрогеологического комплекса, в катионном составе которых преобладают ионы магния (табл.4.1). Окислительно-восстановительные условия речных и озерных вод характеризовались положительными значениями Eh от 27 до 308 мВ, показатель pH при этом находился в диапазоне от 6.5 до 9.2. Редокс-потенциал подземных вод варьировал от -129 до 295 мВ, величина pH этих вод изменялась в интервале от 6.1 до 9.4. (табл. 4.2, 4.3). Среднее содержание растворенного органического вещества для всех типов вод составляло  $21.5 \pm 3$  мгО/л (диапазон варьирования от 7 до 120.3 мгО/л), максимальные значения этого показателя (102 и 120 мгО/л) отмечены в запруженных сегментах рек. Средняя минерализация вод составила  $414.8 \pm 21$  мг/л (диапазон варьирования от 41.2 до 1466 мг/л), при этом относительно повышенное среднее содержание растворенных солей было обнаружено в подземных водах четвертичных ( $508 \pm 36$  мг/л) и верхнедевонских ( $463 \pm 42$  мг/л) отложений, а минимальное среднее значение для озерных вод ( $189 \pm 15$  мг/л) (табл.4.2, 4.3).

Таблица 4.1. Характеристика химического состава природных вод Брянской области (по формуле Курлова, 1928)

Тип водного источника	Формула основных компонентов химического состава воды (%экв)
Реки (n=30)	$M_{0.41} \frac{HCO_3 79}{Ca 73 Mg 20}$
Озера (n=19)	$M_{0.19} \frac{HCO_3 69 Cl 119 SO_4 11}{Ca 66 Na 13 Mg 12}$
Подземные воды четвертичных отложений (грунтовые воды) (n=81)	$M_{0.51} \frac{HCO_3 62 Cl 20 SO_4 14}{Ca 60 Mg 17 Na 17}$

Глубокие подземные воды:	
Палеогеновые отложения (n=13)	$M_{0.27} \quad \frac{HCO_3 65 Cl 14 SO_4 13}{Ca 69 Mg 17}$
Верхнемеловые отложения (n=88)	$M_{0.39} \quad \frac{HCO_3 82}{Ca 73 Mg 16}$
Верхнедевонские отложения (n=13)	$M_{0.46} \quad \frac{HCO_3 76 SO_4 12}{Mg 51 Ca 38}$

Примечания: 1. В формулах указаны ионы, содержание которых превышает 10 %экв. 2. Значение общей минерализации указано в г/л.

Таблица. 4.2. Средний химический состав и основные геохимические показатели речных и озерных вод на территории Брянской области

Компонент	Единицы измерения	Предел обнаружения	Тип водного источника	
			Реки (n=30)	Озера (n=19)
1	2	3	4	5
pH	-	0-12*	$\frac{7.2-8.9}{7.8}$	$\frac{6.5-9.2}{8.2}$
Eh	мВ	$\pm 1000^*$	$\frac{27-280}{219}$	$\frac{80-308}{153}$
Минерализация	мг/л	5	$\frac{43.4-695}{410}$	$\frac{39.8-276}{189}$
ХПК	мгО/л	7	$\frac{7-120}{38.1}$	$\frac{13.3-98.6}{39.4}$
$HCO_3^-$	мг/л	5	$\frac{18.3-458}{267}$	$\frac{36.6-268}{115}$

Cl <sup>-</sup>	мг/л	0.02	$\frac{3.7-74.2}{15.7}$	$\frac{7.1-30.9}{16.9}$
F <sup>-</sup>	мг/л	0.02	$\frac{0.1-1.3}{0.5}$	$\frac{0.04-0.5}{0.3}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	мг/л	0.05	$\frac{3.4-103}{18.2}$	$\frac{3.6-43.2}{13.9}$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	мг/л	0.01	$\frac{0.7-29.1}{9.3}$	$\frac{1.4-21.7}{6.4}$
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	мг/л	0.01	$\frac{0.04-23}{5}$	$\frac{0.04-7.1}{0.7}$
Ca	мг/л	0.011	$\frac{32.7-156}{81.7}$	$\frac{10.8-71.8}{34}$
Sr	мг/л	0.001	$\frac{0.1-1.1}{0.4}$	$\frac{0.1-0.4}{0.2}$
Mg	мг/л	0.009	$\frac{2.4-28.1}{13.2}$	$\frac{1.3-16}{6.4}$
K	мг/л	0.01	$\frac{0.8-10.3}{3.4}$	$\frac{0.3-14}{4.8}$
Na	мг/л	0.02	$\frac{1.6-53.5}{7.6}$	$\frac{0.5-15.1}{6.6}$
Mn	мг/л	0.001	$\frac{0.001-1.0}{0.3}$	$\frac{0.02-0.4}{0.08}$
Zn	мг/л	0.002	$\frac{0.002-0.03}{0.002}$	$\frac{0.002-0.03}{0.007}$
Fe	мг/л	0.01	$\frac{0.01-3.4}{0.6}$	$\frac{0.01-1.2}{0.3}$
Al	мг/л	0.001	$\frac{0.001-0.7}{0.06}$	$\frac{0.001-0.2}{0.04}$
Si	мг/л	0.005	$\frac{1.2-13.1}{6.8}$	$\frac{0.005-5.6}{1.9}$

Примечания: 1. Числитель - интервал концентрации, знаменатель - среднее арифметическое значение. 2. \*-указан диапазон измерений.

Таблица 4.3. Средний химический состав и основные геохимические показатели подземных вод на территории Брянской области

Компонент	Единицы измерения	Предел обнаружения	Тип водного источника	
			Подземные воды четвертичных отложений (n=60)	Подземные воды дочетвертичных отложений (n=107)
1	2	3	4	5
pH	-	0-12*	<u>6.1-9.4</u> 7.1	<u>6.1-8.02</u> 7.4
Eh	мВ	±1000*	<u>-58-+295</u> 190	<u>-129-+269</u> 45.3
Минерализация	мг/л	5	<u>56.4-1466</u> 508	<u>73.7-1001</u> 386
XПК	мгО/л	7	<u>7-117</u> 15.5	<u>7-30.6</u> 8.2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	мг/л	5	<u>24.4-641</u> 261	<u>6.1-597</u> 253
Cl <sup>-</sup>	мг/л	0.02	<u>3.9-360</u> 49.3	<u>1.07-186</u> 17.5
F <sup>-</sup>	мг/л	0.02	<u>0.04-1.1</u> 0.3	<u>0.04-4.2</u> 0.4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	мг/л	0.05	<u>0.3-144</u> 45.4	<u>0.19-226</u> 20
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	мг/л	0.01	<u>0.1-252</u> 19.5	<u>0.12-171</u> 9.5
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	мг/л	0.01	<u>0.04-39</u> 2.41	<u>0.03-17.4</u> 0.7
Ca	мг/л	0.011	<u>15.6-212.4</u> 82	<u>13.2-256</u> 72
Sr	мг/л	0.001	<u>0.1-2.3</u> 0.4	<u>0.09-12.4</u> 0.8

Mg	мг/л	0.009	$\frac{1.1-60.1}{14}$	$\frac{0.9-51.3}{13.6}$
K	мг/л	0.01	$\frac{0.4-151}{18.3}$	$\frac{0.7-149}{9.8}$
Na	мг/л	0.02	$\frac{1.8-193}{27}$	$\frac{1.32-240}{11.5}$
Mn	мг/л	0.001	$\frac{0.001-0.5}{0.06}$	$\frac{0.001-0.8}{0.08}$
Zn	мг/л	0.002	$\frac{0.001-0.72}{0.07}$	$\frac{0.001-1.01}{0.03}$
Fe	мг/л	0.01	$\frac{0.01-6.87}{0.3}$	$\frac{0.01-7.9}{0.8}$
Al	мг/л	0.001	$\frac{0.001-0.6}{0.05}$	$\frac{0.001-0.4}{0.02}$
Si	мг/л	0.005	$\frac{0.3-22}{8.4}$	$\frac{0.3-19.2}{8.4}$

Примечания: 1. Числитель – интервал концентрации, знаменатель - среднее арифметическое значение. 2. \*-указан диапазон измерений.

Как видно из приведенных выше данных, в разных условиях формирования природных вод наблюдаются различия в содержании макрокомпонентов. Для оценки значимости различия химического состава природных вод, приуроченных к разным гидрогеологическим комплексам, был проведен дискриминантный анализ и расчет квадратов расстояний Махаланобиса. В качестве дискриминирующего параметра использована принадлежность природных вод к отложениям разного возраста. Согласно значениям квадратов расстояний Махаланобиса (табл.4.4) наиболее существенные различия в химическом составе отмечены для подземных вод палеогеновых и девонских отложений, при этом в наименьшей степени различаются подземные воды первого от поверхности водоносного горизонта и воды меловых отложений (табл.4.4; рис.4.1). Решающее значение в дифференциации вод по химическому составу имеет варьирование концентраций таких элементов как Ca, Mg, Sr, Fe, Mn.

Таблица 4.4. Оценка дифференциации вод по возрасту и типу вмещающих пород (квадраты расстояний Махаланобиса, рассчитанные на основании 29 параметров химического состава)

Тип вмещающих пород	<i>K</i>	<i>D</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>	<i>S</i>
<i>K</i>	0				
<i>D</i>	24.6	0			
<i>P</i>	6.1	34.4	0		
<i>Q</i>	3.3	23.8	8.3	0	
<i>S</i>	8.6	23.4	16.3	8.5	0

Примечание: *K*-меловые отложения, *D*-девонские отложения, *P*-палеогеновые отложения, *Q*-четвертичные отложения, *S*-поверхностные воды.

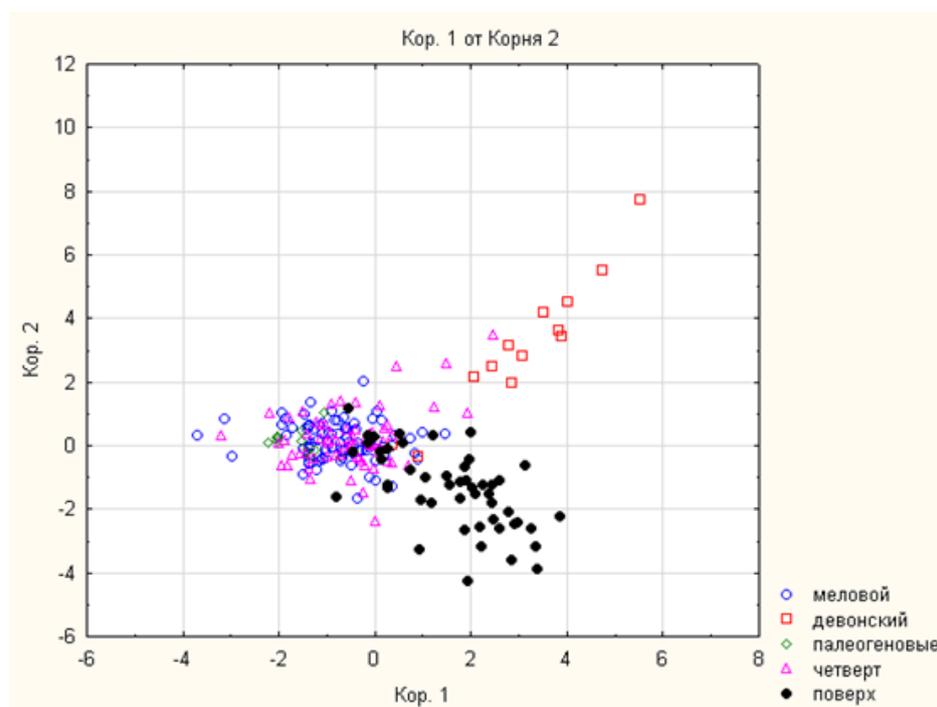


Рисунок 4.1. Дифференциация химического состава вод по глубине залегания и водовмещающим породам

Дальнейшее исследование химической дифференциации природных вод посредством кластерного анализа (метод *k*-средних), выявило их значительную неоднородность в пределах одного гидрогеологического горизонта. В ходе

анализа, произведенного на основании данных по 16 элементам и ионам, а также значениям 4 основных показателей вод (рН, Eh, ХПК, общая минерализация), было выделено 4 кластера (табл.4.5).

Таблица 4.5. Результаты кластерного анализа химического состава вод всех типов

Параметры	Кластер 1	Кластер 2	Кластер 3	Кластер 4
рН	7.3	7.4	7.5	6.9
Eh, мВ	187	171	-48	150
ХПК, мгО/л	22	28	29	29
Минерализация, мг/л	848	449	322	212
НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	421	279	253	120
F <sup>-</sup> , мг/л	0.3	0.5	0.5	0.3
Сl <sup>-</sup> , мг/л	75	20	8.9	19
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	67	23	15	18
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	36	11	5.4	7.9
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л	5.8	2	0.2	1.4
Ca, мг/л	127	78	73	39
Sr, мг/л	0.5	0.7	0.7	0.3
Mg, мг/л	23	15	11	6.7
K, мг/л	35	8.1	5.7	6.4
Na, мг/л	45	11	5.6	6.9
Mn, мг/л	0.1	0.1	0.04	0.09
Zn, мг/л	0.08	0.03	0.003	0.03
Fe, мг/л	0.4	0.7	0.9	1.1
Al, мг/л	0.04	0.03	0.004	0.06
Si, мг/л	9.3	7.9	9.4	6.2

Кластерный анализ подтвердил, что химическая дифференциация природных вод региона обусловлена различием в содержании, главным образом, макрокомпонентов (Ca, Mg, Na, K,  $\text{HCO}_3^-$ ), при этом значимые отличия были выявлены внутри одного гидрогеологического комплекса и являлись следствием условий формирования вод. Результаты кластерного анализа по каждому типу вод приведены в Приложении 3.

Содержание кальция и магния в проанализированных водах изменялось в диапазоне 10.8-256 мг/л и 0.9-60.1 мг/л соответственно (табл. 4.2, 4.3). Наиболее обогащенными этими элементами оказались речные воды (средние значения 81.7 и 13.2 мг/л) и подземные воды четвертичных отложений (средние значения 82 и 14 мг/л) воды. В отличие от глубоких артезианских вод, для которых источником щелочноземельных металлов и других элементов являются, главным образом, осадочные породы, поступление кальция и магния в эти водные объекты может осуществляться за счет интенсивного выщелачивания растворимых солей элементов из поверхностных слоев почв. Определяющую роль в данном случае играет тип почв и геохимические условия их образования, включая химический состав почвообразующих пород. Наличие в серых лесных почвах опольных ландшафтов значительного количества углекислого кальция в большой степени определяет состав почвенных растворов и их слабощелочную реакцию. Средние концентрации кальция и магния в поверхностных водоемах и водотоках данных территорий составили 84.1 и 18.1 мг/л, а в неглубоких подземных водах 124.1 и 25.6 мг/л, тогда как в этих же типах вод полесских ландшафтов, для которых характерны в основном дерново-подзолистые почвы, уровни кальция и магния составили 50.7 и 7.2 мг/л, 76.1 и 12.3 мг/л соответственно (рис. 4.2).

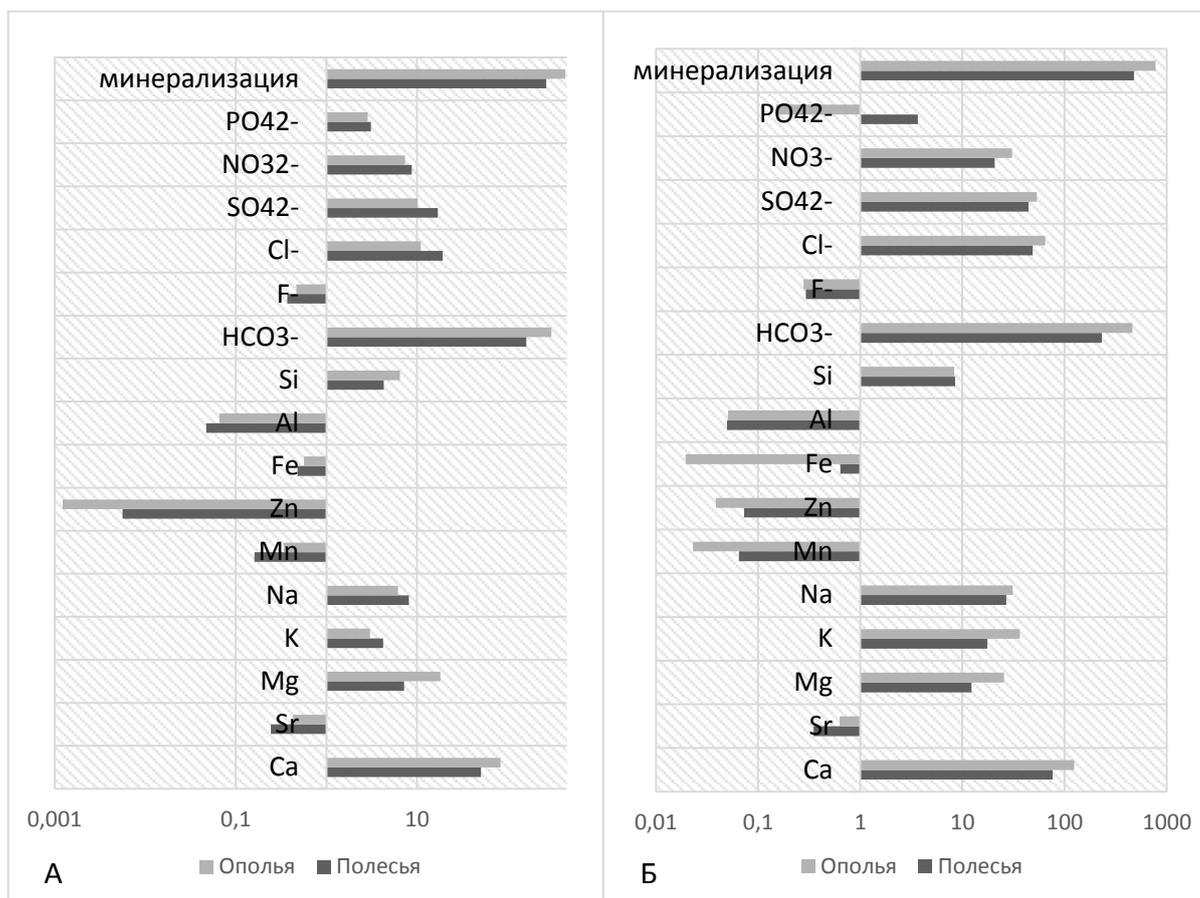


Рисунок 4.2. Средний химический состав и значения общей минерализации поверхностных (А) и неглубоких подземных (Б) вод опольных и полесских ландшафтов на территории Брянской области

Содержание калия и натрия в природных водах изучаемого региона невысокое и варьирует в диапазоне 0.3-151 мг/л и 0.5-240 мг/л (табл. 4.2, 4.3). Так же, как и в случае с щелочноземельными металлами, наиболее высокие значения средних концентраций этих металлов отмечены в подземных водах четвертичных отложений (18.3 и 27 мг/л). Общее низкое содержание калия во всех типах вод может быть связано с его высокой биологической активностью и интенсивной сорбцией горными породами и почвенным поглощающим комплексом. Наибольшие значения К и Na наблюдались в водах первых от поверхности водоносных горизонтов ополей (36.4 и 31 мг/л). Обогащенность этого типа вод ионами кальция и магния обеспечивает протекание процесса обменной адсорбции, в результате которой из раствора удаляются ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , а эквивалентные количества  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  освобождаются из структуры горных пород и поступают в раствор.

Общее содержание марганца незначительно и, в зависимости от типа отложений, изменялось в широких пределах от 0.001 до 1 мг/л (табл. 4.2, 4.3). Наиболее высокие средние концентрации этого химического элемента (0.3 мг/л) установлены для речных вод опольных ландшафтов (рис.4.2), куда он поступает за счет выщелачивания пород и почв, с терригенным стоком, а также при отмирании и разложении остатков водных животных, высших водных растительных организмов и водорослей. Максимальные концентрации марганца в пробах этого типа вод (0.9 и 1 мг/л) обнаружены в пробах, отобранных в юго-западной и северо-восточной частях Брянской области (вблизи НП Титовка и Клиницы).

Концентрация общего железа в отобранных водах находилась в диапазоне значений от 0.01 до 7.9 мг/л. Среднее содержание элемента в глубоких подземных водах превышало эту величину по сравнению с остальными типами вод (0.8 мг/л против 0.6 мг/л в речных водах и 0.3 мг/л в озерных и грунтовых водах) (табл. 4.2, 4.3). Обогащение артезианских вод, вероятно, происходит за счет их перенасыщенности такими минералами, как сидерит, а также активного восстановления окисленного железа в бескислородных условиях. Как было показано в главе 3, для глубоких подземных вод области характерны геохимические аномалии железа. Наши данные подтверждают эту закономерность. Помимо естественно-геохимических факторов, на повышение концентраций железа в подземных водах может оказывать влияние неудовлетворительное состояние труб водопроводных систем. Содержание железа в поверхностных и неглубоких грунтовых водах зависит от ландшафтно-геохимических условий их формирования. Так, грунтовые воды полесских ландшафтов с кислым и кислым глеевым классами миграции химических элементов, как и следовало ожидать, отличаются наибольшим содержанием железа (рис.4.2). Обеднение железом данного типа вод в условиях опольных ландшафтов связано с присутствием сильного коагулянта ( $\text{Ca}^{2+}$ ), в то время, как слабоокислительная и часто восстановительная обстановка полесий обеспечивает благоприятные условия для активной водной миграции многих металлов, включая железо, в том числе в комплексах с органическими лигандами.

Уровни содержания алюминия в отобранных водных пробах варьировали в диапазоне от 0.001 до 0.7 мг/л (табл. 4.2, 4.3). Наибольшие концентрации элемента обнаружены в речных (0.06 мг/л) и неглубоких подземных (0.05 мг/л) водах, в которые он поступает за счет выветривания различных алюмосиликатов. Содержание алюминия практически не различалось в водах, сформированных в разных типах ландшафтов (рис. 4.2).

Концентрация кремния в изученных водах варьировала в широком диапазоне - от 0.005 до 22 мг/л (табл. 4.2, 4.3). Наиболее высокие уровни содержания элемента характерны для подземных вод региона (в среднем 8.4 мг/л). В первую очередь, это может быть связано с длительным выщелачиванием кремнесодержащих пород (кварц, силикаты). Неглубокие подземные воды характеризуются значительным содержанием остатков растительного и животного происхождения, которые могут выступать другим важным источником кремния. Максимальные содержания элемента (22.0 и 20.8 мг/л) установлены для неглубоких подземных вод, вмещающие породы которых представлены четвертичными отложениями. В обоих случаях для водных проб были характерны высокие значения общей минерализации. Существенного различия в концентрации кремния в водах геохимически контрастных ландшафтов не обнаружено, однако отмечено некоторое обогащение этим элементом поверхностных вод ополей, по сравнению с таким же типом вод полесий (рис. 4.2).

Содержание стронция в отобранных водах находилось в диапазоне значений от 0.09 до 12.4 мг/л (табл. 4.2, 4.3). Подземные водные источники, как и следовало ожидать, оказались наиболее обогащенными этим элементом (среднее значение 0.8 мг/л), по сравнению с поверхностными водоемами (среднее значение 0.2 мг/л) и водотоками (среднее значение 0.4 мг/л). Особенно высокое содержание Sr отмечено в водах, вмещающие породы которых представлены верхнедевонскими известняками, мергелями, доломитами и песками (среднее значение 3.1 мг/л) (табл. 4.4). Аналогично кальцию и магнию, уровень содержания стронция в поверхностных водах ландшафтов, сформированных на лессовидных суглинках, выше, чем в водах полесий (рис. 4.2).

Содержание гидрокарбонат - иона, доминирующего в анионном составе всех отобранных вод, варьировало в пределах 2 порядков - от 6.1 до 641 мг/л. Наибольшие уровни концентрации отмечены в поверхностных (среднее значение 304 мг/л) и неглубоких подземных (среднее значение 460 мг/л) водах ополей (рис.4.2), что отражает обогащенность горных пород и почв этого типа ландшафтов карбонатами. Поступление гидрокарбонат-ионов из этих источников обеспечивается за счет химического выветривания и растворения карбоната кальция, цементирующего эти отложения.

При достаточно широком варьировании, хлорид - ион в большинстве отобранных проб присутствовал в небольших количествах (табл. 4.2, 4.3). Средняя концентрация составляла 15.7 мг/л в речных, 16.9 мг/л в озерных, 49.3 мг/л в неглубоких подземных и 17.5 мг/л в артезианских водах. В ряде водных проб из горизонтов, сформированных флювиогляциальными и аллювиальными вмещающими породами, выявлены наибольшие уровни концентрации ионов  $Cl^-$ , достигающие значений свыше 200 мг/л (Яловка-1, Рогов-84/13, Замищево-3). Основными источниками хлора в природных водах региона выступают хлорсодержащие минералы, а повышенные содержания хлоридов в неглубоких подземных водах может быть связано с их поступлением в составе сточных вод. При сопоставлении содержания хлорид-иона в пробах поверхностных и неглубоких подземных вод, отобранных в геохимически контрастных ландшафтных условиях, значительных различий между ними не обнаружено.

Содержание фторид-иона в пробах природных вод было очень низким и изменялось от 0.04 до 4.2 мг/л, незначительно изменяясь в зависимости от типа водных источников. Наибольшие концентрации фторидов относились к речным водам (среднее значение 0.5 мг/л). Поступление фторид-иона в гидрохимические системы обеспечивается за счет их выщелачивания и частичного растворения минералов почв и горных пород, главным образом флюорита. Активная водная миграция фторидов в значительной степени определяется содержанием кальция в водной фазе, поскольку с этим элементом фторид образует слаборастворимые соли.

Концентрация сульфат-иона в проанализированных водах колебалась от 0.3 до 103 мг/л. Наибольшие уровни содержания сульфатов установлены в неглубоких грунтовых водах (среднее значение 45.4 мг/л), в остальных источниках средние содержания не превышают 20 мг/л (табл. 4.2, 4.3), при этом максимальные величины (до 400 мг/л) установлены в подземных водах верхнемелового водоносного комплекса. Некоторое влияние на распределение в водах ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  оказывают ландшафтно-геохимические условия. Показано несколько большее содержание этих ионов в поверхностных водах полесий (рис. 4.2).

Исследованные воды характеризовались значительным варьированием содержания нитрат-иона от 0.1 до 252 мг/л (табл. 4.2, 4.3). Среди всех проанализированных водоисточников, наиболее высокими концентрациями нитратов отличались неглубокие подземные воды (среднее 19.5 мг/л), что превышало средние значения по остальным типам вод в два раза. Повышение уровней нитратов в водах первого от поверхности водоносного горизонта может быть вызвано поступлением нитратов из азотных удобрений, отходов коммунально-бытовых и животноводческих комплексов, вместе со сточными водами. Кроме того, в отличие от поверхностных, в подземных водах отсутствуют естественные потребители нитратов, что в свою очередь, также может приводить к их относительному накоплению (Квашнин, Кощеева, 2006). Анализ содержания ионов  $\text{NO}_3^{2-}$  в поверхностных и грунтовых водах, показал некоторое обогащение ими речных и озерных вод полесий относительно ополей. Для неглубоких подземных вод наблюдалась обратная картина, что требует дальнейшего изучения.

Значительное варьирование содержания характерно и для фосфат – иона (диапазон варьирования 0.04-39 мг/л). В поверхностных водах концентрация фосфатов оказалась наибольшей (среднее значение 5 мг/л), для остальных источников этот показатель не превышал 2.5 мг/л (табл. 4.2, 4.3). Основной вклад в поступление фосфатов в природные воды вносят процессы выветривания и растворения горных пород, содержащих фосфор, в частности, апатитов и фосфоритов, а также вымывание солей из почвенно-растительного слоя. Часть фосфатов поступает в водоемы благодаря разложению органических остатков, как в самих

водоемах, так и на водосборной площади. Более высокие концентрации ионов  $\text{PO}_4^{2-}$  в речных водах отражают возможное дополнительное поступление соединений фосфора с сельскохозяйственными и бытовыми стоками.

## **4.2. Содержание и закономерности распределения йода и селена в природных водах в зависимости от водовмещающих пород**

### **4.2.1. Йод и селен в поверхностных водах**

*Йод.* Содержание йодид-ионов в исследованных поверхностных водоемах и водотоках изменялось в пределах двух порядков: от 0.74 до 44.1 мкг/л (медиана 6.98 мкг/л), в том числе в речных водах - от 0.74 до 42.2 мкг/л (медиана 8.9 мкг/л), в озерных - от 2.23 до 44.1 мкг/л (медиана 6.3 мкг/л) (табл. 4.6). Полученные данные отвечают литературным, согласно которым, концентрация йода в речных и озерных водах гумидных областей может варьировать в диапазоне 0.5 – 20 мкг/л (USNRC, 1979). Сходные данные были получены в ходе более ранних наших исследований, в которых медианное значение уровня йода в водах открытых водоемов и водотоков не превышало 7 мкг/л (Коробова, 2014; Колмыкова и др., 2014). Максимальные концентрации микроэлемента (44.1 и 42.1 мкг/л) (Приложение 1), которые увеличивают разброс значений по выборкам для каждого типа вод, установлены в двух пробах речной и озерной воды (Севск-2 и Антоновка-1), могут быть следствием техногенного поступления микроэлемента в эти источники в составе поверхностного стока. Учитывая достаточно широкую вариабельность концентраций йода, характер распределения микроэлемента в пробах и наличие нетипичных для совокупности в целом крайних значений концентраций, для характеристики содержания микроэлемента в природных водах используется показатель медианы.

Таблица 4.6. Некоторые статистические характеристики содержания йода в пробах речных и озерных вод Брянской области

Тип поверхностного водного источника	Число проб	Содержание йода, мкг/л					
		мин	макс	сред	ст. откл.	коэф. вар., %	Me
Реки	33	0.74	42.2	11.4	8.47	12.8	8.9
Озера	19	2.23	44.1	9	10.2	25.5	6.3

Рассмотрение распределений йода в исследованных пробах речных вод показало, что больше чем в 30% случаев концентрация микроэлемента находилась в интервале от 4.8 до 9 мкг/л, при этом в большинстве проб озерных вод (53%) уровни йода составляли от 2.2 до 6.4 мкг/л (рис.4.3).

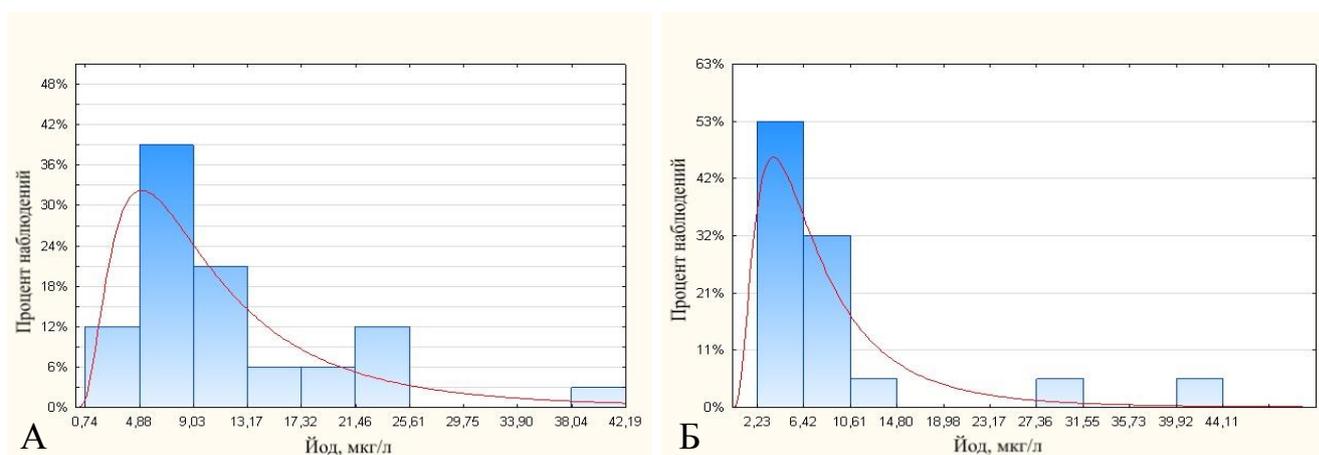


Рисунок 4.3. Распределение йода в речных (А) и озерных (Б) водах (красным цветом показано логнормальное распределение)

Анализ общей совокупности данных по речным и озерным водам выявил тенденции связи между рядом гидрохимических факторов поверхностных вод и концентрацией в них йодид-иона. Стоит отметить, что эти связи не имели яркого проявления ввиду отсутствия выраженных колебаний значений основных пара-

метров вод гумидных областей, таких как минерализация, и относительного постоянства химического состава вод, отобранных на изучаемой территории. Тем не менее, прослеживалась некоторая зависимость содержания йода в речных водах от величины их общей минерализации ( $r_{0.05}=0.41$ ). Отметим, что невысокие значения коэффициентов корреляции между содержанием йода и величиной общей минерализации для поверхностных вод были установлены в работе С.Г. Комраковой и К.И. Лукашева (1985) в природных водах Белорусского Поозерья (коэффициент корреляции для речных и поверхностных вод указывал на очень слабую связь между параметрами и не превышал значения 0.22).

В ходе исследования было рассмотрено влияние основных макрокомпонентов природных вод на формирование их йодного статуса. Как уже говорилось ранее в 1 главе, наличие в воде повышенных концентраций катионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  способствует удержанию йода и его накоплению в растворе; такая зависимость наилучшим образом проявляется в сильно минерализованных водах (Кашин, 1987). В исследованных пробах отмечена статистически значимая корреляция йода с преобладающими катионами, характерными для данного типа вод, наиболее выраженная для магния ( $r_{0.05}=0.36$  для поверхностных вод в целом и  $r_{0.05}=0.49$  для речных вод). Полученные данные согласуются с закономерностями, ранее установленными в исследованиях К.Е. Питьевой (1978), согласно которым для йода характерны слабые связи со степенью минерализации и основными макроионами вод, наиболее отчетливо проявляющиеся по отношению к величине минерализации, а также уровням содержания кальция и магния. В отношении основных анионов обнаружены достоверные прямые зависимости между концентрациями йода и гидрокарбонат ионами в речных водах ( $r_{0.05}=0.39$ ), а также концентрациями йода и сульфат-ионов в озерных водах ( $r_{0.05}=0.46$ ). О наличии прямой зависимости между йодид- и сульфат-ионами в природных водах с малой минерализацией говорится в работе А.В. Кудельского (1976). Четкого влияния со стороны органического вещества на содержание йода в водах не обнаружено, при этом наибольшая статистически значимая величина коэффициента корреляции установлена для озерных вод ( $r_{0.05}=0.31$ ), что закономерно, поскольку в отличие от

речных, воды данного типа отличаются замедленным водообменом и большим вкладом ОБ в их состав (Алекин, 1970).

Содержание йода в поверхностных водах имеет некоторую связь с кислотно-щелочными условиями, что наиболее четко проявляется также в озерных водах ( $r_{0.05}=0.51$ ).

**Селен.** Содержание селена в поверхностных водах варьировало в диапазоне от 0.03 до 1.89 мкг/л, при медианном значении 0.24 мкг/л. Полученные данные согласуются с литературными (Ермаков, 2004), согласно которым среднее содержание химического элемента в водах открытых водоемов мира составляет 0.04-1.6 мкг/л, а также с данными наших более ранних исследований, в которых медианное значения уровня селена для данного типа вод не превышает 0.6 мкг/л (Коробова и др., 2014; Колмыкова и др., 2014). Исследованные речные и озерные воды практически не различаются по концентрации селена (табл.4.7), хотя имеются данные о некотором обогащении этим элементом речных вод (Бахматова, Кузовлева, 2012). В двух пробах (одна отобрана из реки в районе НП Клиницы, а вторая – из озера в районе НП Денисковичи) обнаружены наибольшие концентрации элемента, превышающие значение, равное 1 мкг/л (Приложение 1).

Таблица 4.7. Некоторые статистические характеристики содержания селена в пробах речных и озерных вод Брянской области

Тип поверхностного водного источника	Число проб	Содержание селена, мкг/л					
		мин	макс	сред	ст. откл.	коэф. вар., %	Me
Реки	25	0.03	1.26	0.31	0.26	17	0.24
Озера	13	0.04	1.89	0.42	0.52	34	0.21

Частотное распределение концентраций селена в речных и озерных водах имело сходный характер, в обоих случаях в большей части проб, содержание микроэлемента не превышало 0.22-0.28 мкг/л (рис.4.4).

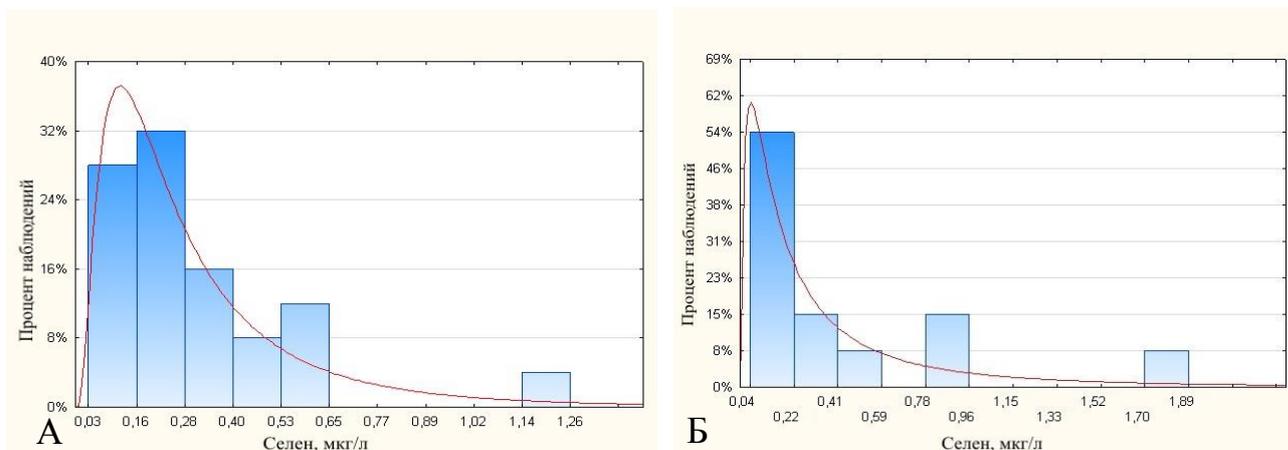


Рисунок 4.4. Распределение селена в речных (А) и озерных (Б) водах (красным цветом показано логнормальное распределение)

Для речных и озерных вод района исследований обнаружена слабая обратная зависимость между уровнями селена и железа в озерных водах ( $r_{0.05}=-0.4$ ). Увеличение содержания растворенного железа закономерно приводит к уменьшению концентраций селена в водной фазе за счет образования малорастворимого селенида железа. Данный процесс контролируется рН-Eh условиями. Природные воды, характеризующиеся преобладанием  $\text{OH}^+$  ионов, содержат значительно больше растворенного селена вследствие окисления селенита в более растворимый селенат (Lakin, 1973). Существование корреляции между содержанием селена в воде и величиной кислотности среды подтверждается в недавних исследованиях Zhang (2014). Наши данные позволили выявить слабую связь между величиной рН и уровнями микроэлемента в озерных водах ( $r_{0.05}=0.4$ ). Прямой корреляции между величиной окислительно-восстановительного потенциала вод открытых водоемов и водотоков, содержанием ОВ и содержанием в них селена установлено не было.

#### 4.2.2. Йод и селен в подземных водах

Пресные питьевые подземные воды района исследований приурочены к породам широкого возрастного диапазона и формируются под воздействием как гидрометеорологических, так и гидрогеохимических факторов, при этом, в отличие от поверхностных, они отличаются более постоянным химическим составом.

**Йод.** Концентрация йода в изученных подземных водах района исследований варьировала в диапазоне от 0.07 до 41.2 мкг/л, при медианном значении равном 5.32 мкг/л, что отвечает ранее полученным данным (Коробова и др., 2014; Колмыкова и др., 2014). Выявлено относительное обогащение микроэлементом подземных вод, вмещающие породы которых представлены верхнедевонскими отложениями (медиана 8.15 мкг/л, при варьировании от 2.94 до 28.7 мкг/л), по сравнению с водами других водоносных горизонтов (породы четвертичных отложений - 5.38 мкг/л, при варьировании от 0.07 до 41.2 мкг/л; породы палеогена - 4.73 мкг/л, при варьировании от 2.49 до 8.65 мкг/л; породы верхнего мела - 5.49 мкг/л, при варьировании от 0.18 до 18.5 мкг/л) (табл.4.8). Наиболее широким интервалом содержания йода характеризуются подземные воды первого от поверхности постоянного водоносного горизонта, что согласуется с имеющимися литературными данными (Комракова, Лукашев, 1985). Самым узким диапазоном варьирования отличаются воды палеогеновых отложений. Наибольшие уровни микроэлемента обнаружены в нескольких пробах грунтовых вод, вскрытых колодцами, где концентрации йода достигали 18-40 мкг/л (Приложение 1), что может быть связано с техногенным поступлением микроэлемента в составе минеральных и органических удобрений. Анализ содержания йода в природных водах, используемых для частного децентрализованного и централизованного водоснабжения области, а также соответствие их химического состава гигиеническим нормативам на уровне отдельных районов и населенных пунктов представлен в главе 6.

Таблица 4.8. Некоторые статистические характеристики содержания йода в пробах подземных вод разных гидрогеологических горизонтов Брянской области

Гидрогеологический горизонт	Число проб	Содержание йода, мкг/л					
		мин	макс	сред	ст. откл	коэф. вар.,%	Me
Четвертичный (озерно-аллювиальный, московско-днепровский ярусы)	81	0.07	41.2	7.78	7.15	10.1	5.38
Палеогеновый (бучакско-сумский ярус)	13	2.49	8.65	4.86	1.74	9.7	4.73
Верхнемеловой (альбский, маастрихтский и туронский ярусы)	88	0.18	18.5	5.49	3.41	6.73	4.85
Верхнедевонский (франский и фаменский ярусы)	13	2.9	28.7	11.4	7.79	18.2	8.15

В половине отобранных проб подземных вод девонского возраста, содержание йода находилось в интервале концентраций от 5.5 до 10.6 мкг/л, в то время как, в водах, вмещающие породы которых представлены отложениями более позднего возраста, в большей части проб концентрация йода не превышала 8.3 мкг/л (рис.4.5).

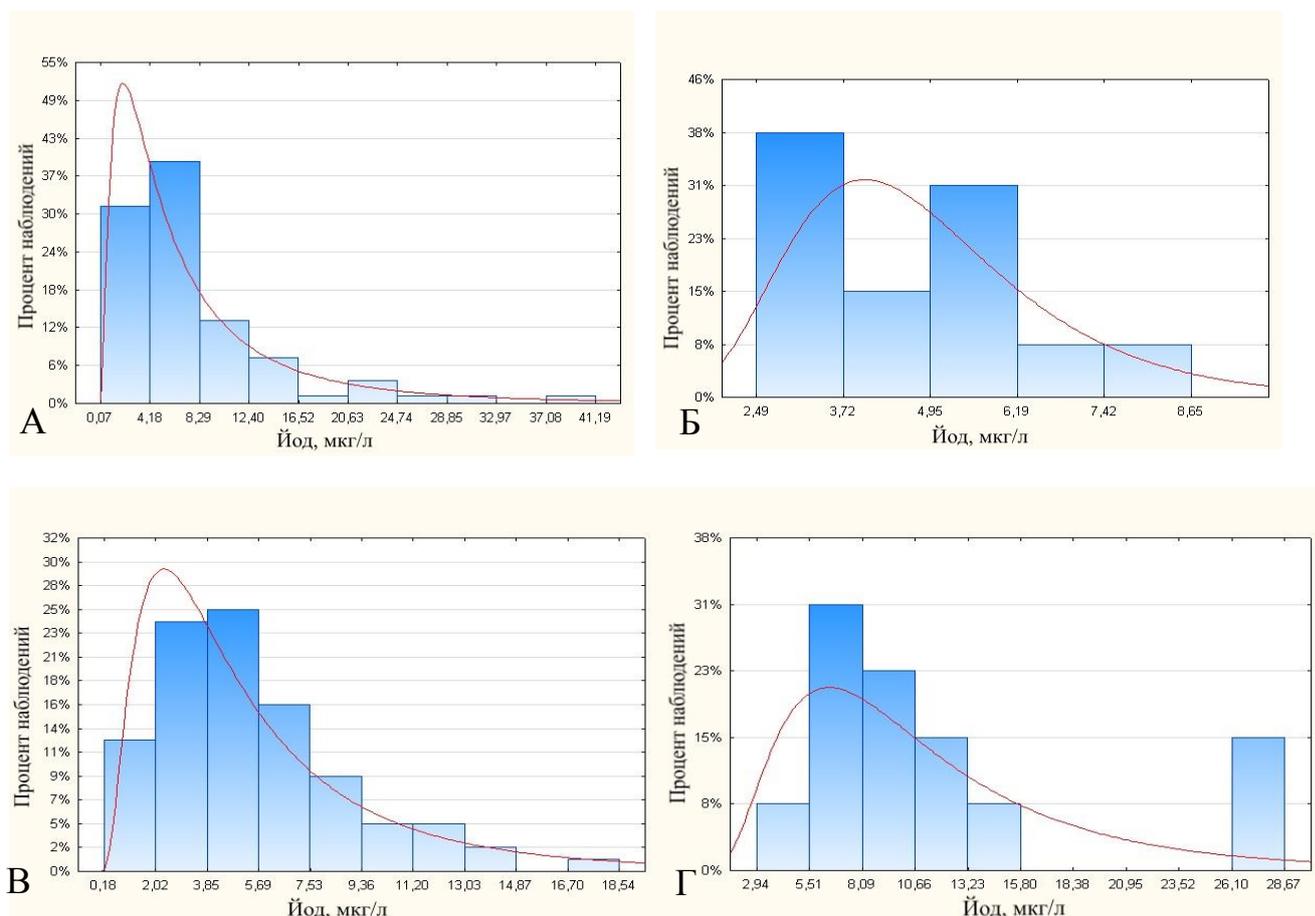


Рисунок 4.5. Распределение йода в подземных водах четвертичных (А), палеогеновых (Б), верхнемеловых (В) и верхнедевонских (Г) отложений (красным цветом показано логнормальное распределение)

Распространенность йода в подземных водах определяется историей их формирования (характером изменения палеогидрогеологических условий, термо-метаморфизмом водовмещающих пород и содержанием в них рассеянного органического вещества). Кроме того, поступление микроэлемента в раствор может обеспечиваться за счет инфильтрации с водами фундамента по трещинным и поровым пространствам в осадочный чехол. В ходе анализа данных содержания йода в подземных водах, характеризующих разные гидрогеологические горизонты, обнаружены слабые прямые связи между концентрациями микроэлемента и величиной минерализации в подземных водах в целом ( $r_{0,05}=0.41$ ), в том числе в грунтовых водах ( $r_{0,05}=0.51$ ). Кроме того, так же, как и в случае с поверхностными источниками, в подземных водах установлена слабая зависимость концентрации йода от содержания магния ( $r_{0,05}=0.41$ ) и гидрокарбонат-иона ( $r_{0,05}=0.42$ ), которая

более отчетливо проявляется в водах четвертичных отложений ( $r_{0.05}=0.45$  и  $r_{0.05}=0.48$  соответственно) (рис.4.6, 4.7).

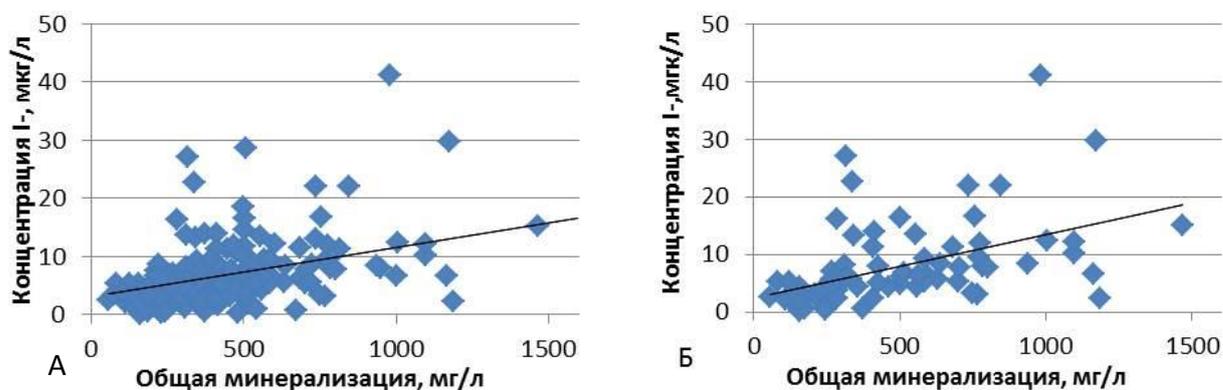


Рисунок 4.6. Зависимость между содержанием йода и величиной минерализации в подземных водах (А), в водах первого от поверхности водоносного горизонта (Б)

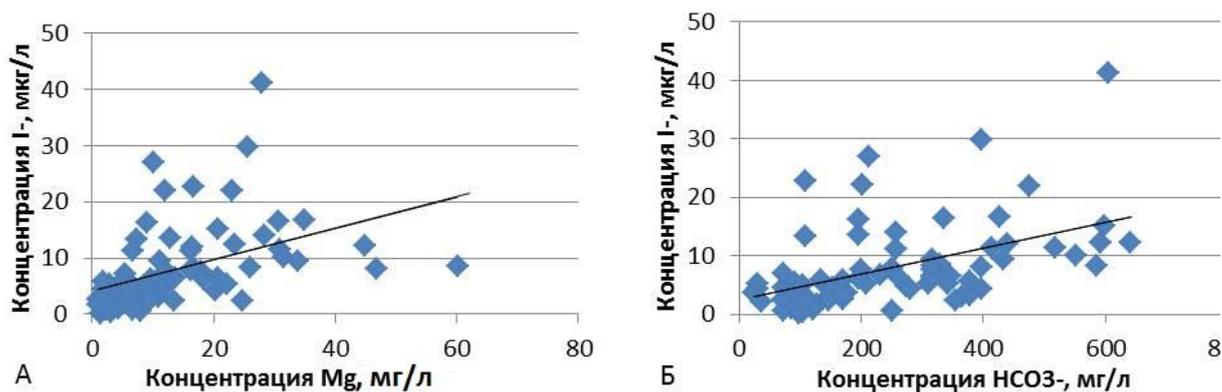


Рисунок 4.7. Зависимость между уровнями йода в грунтовых водах и содержанием в них магния (А) и гидрокарбонат-иона (Б)

Повышенные концентрации йода в водах отложений верхнедевонского возраста, по-видимому, связаны с генезисом вмещающих пород. Обводненные породы верхнедевонского водоносного комплекса представлены карбонатными отложениями морского происхождения (известняки, доломиты, мергели и песчаники) с высоким содержанием органических остатков, являющихся основными источниками элемента в подземной гидросфере. Согласно исследованиям А.В. Кудельского (1976) на йодный состав природных вод может оказывать влияние и мощность осадочного чехла. Общая средняя мощность верхнедевонских образований на территории района исследований (160-210м) значительно превышает мощность

верхнемеловых (60-70м). Для централизованного питьевого водоснабжения северо-востока области, в равной степени используются фаменский (задонский горизонт) и франский ярусы верхнедевонского комплекса, среднее содержание йода в водах которых составило 8.12 и 9.06 мкг/л соответственно.

Данные по содержанию 8 главных компонентов, включая йод (Ca, Mg, Na,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), а также значения некоторых основных показателей (общая минерализация, pH) по 247 водным пробам, дифференцированные по типу водовмещающих отложений, были оценены посредством факторного анализа. Выбор компонентов основывался на ранее полученных корреляционных зависимостях между содержанием йода и другими элементами. По результатам анализа были выделены три основных фактора, объясняющие от 73% до 92% общей дисперсии выборок (Приложение 2). Для вод палеогеновых отложений наибольшие факторные нагрузки по йоду (-0.96) отмечены в первом факторе наряду с такими элементами, как Ca (-0.72), Mg (-0.75), Na (-0.96), Cl (-0.86). Содержание йода в данном факторе ассоциировано с показателем щелочности (0.76) и общей минерализации (0.74), процент объясняемой дисперсии по данному фактору составил 51%. Сходные результаты получены для вод четвертичных отложений, где наибольшая факторная нагрузка по йоду также была обнаружена по первому фактору и составила значение -0.57 (процент объясняемой дисперсии 50%) в ассоциации с Ca (-0.91), Na (-0.77),  $\text{HCO}_3^-$  (-0.88). Согласно расчетам влияние данного фактора обусловлено параметром общей минерализации (-0.98). Для подземных вод меловых отложений наибольшая факторная нагрузка по йоду (0.57) наблюдалась во втором факторе, процент объясняемой дисперсии при этом составил 16%. Основное влияние на формирование химического состава вод, согласно полученным данным, в рассматриваемом типе вод оказывает щелочность среды (0.64). Наибольшая факторная нагрузка по йоду (0.67) в водах девонских отложений была отмечена во втором факторе (процент объясняемой дисперсии 23%), в котором значимо высокие нагрузки имели также Mg (0.77), F (0.71),  $\text{SO}_4^{2-}$  (0.50). Таким образом, факторный анализ подтвердил, что варьирование

содержания йода связано с содержанием в них основных макроионов, определяющих общую минерализацию и щелочность вод.

**Селен.** Содержание селена в исследованных подземных водах находилось в пределах от 0.001 до 6.21 мкг/л, при значении медианы концентрации 0.24 мкг/л, что соответствует литературным данным, указывающим на низкую обеспеченность этим химическим элементом природных вод многих регионов мира (Селен..., 1989; Бородулина и др., 2015 и др.). Сходные величины получены при изучении подземных вод Норвегии, для которых медианная концентрация селена составила 0.29 мкг/л, при диапазоне от менее 0.01 до 4.82 мкг/л (Reimann et al., 1998). Наибольшие средние уровни элемента наблюдались в подземных водах четвертичного гидрогеологического комплекса (медиана 0.49 мкг/л) (табл. 4.9), максимальные-отмечены в нескольких пробах, приуроченных к четвертичным и верхнемеловым вмещающим породам (Глаженка-1, Денисковичи-2, Петрова Буда-1, Сельцо-10, Тростань-3, Сельцо-4, Севск-1, Селец-1, Тростань-1) (Приложение 1).

Таблица 4.9. Некоторые статистические характеристики содержания селена в пробах подземных вод разных гидрогеологических горизонтов Брянской области

Гидрогеологический горизонт	Число проб	Содержание селена, мкг/л					
		мин	макс	сред	ст. откл	коэф. вар.,%	Ме
Четвертичный (озерно-аллювиальный, московско-днепровский ярусы)	36	0.03	6.21	0.71	1.04	24	0.49
Верхнемеловой (альбский, маастрихтский и туронский)	44	0.001	3.44	0.39	0.63	19	0.15

ярусы)							
Верхнедевонский (франский и фамен- ский ярусы)	7	0.09	0.46	0.18	0.14	22	0.09

Уровни содержания селена в большей части проб подземных вод первого от поверхности горизонта (более 60%) находились в интервале концентраций от 0.03 до 0.64 мкг/л, тогда как содержание элемента в водных пробах более глубоких горизонтов в основном (более 60% проб) изменялось в диапазоне значений от 0.001 до 0.34 мкг/л (рис. 4.8).

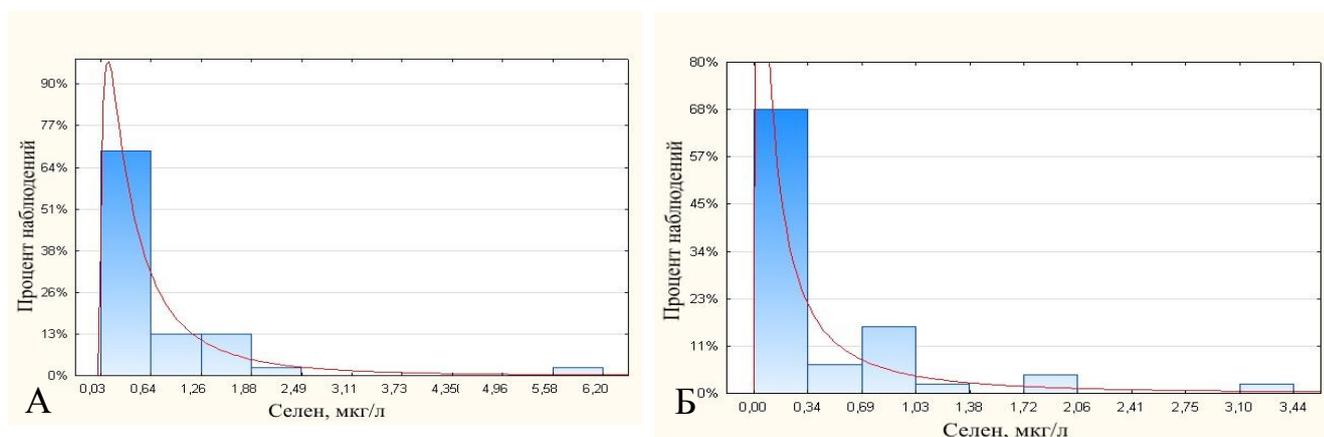


Рисунок 4.8. Распределение селена в водах четвертичных (А) и верхнемеловых (Б) отложений (красным цветом показано логнормальное распределение)

Общая низкая обеспеченность селеном подземных вод Брянской области связана с невысокими концентрациями этого элемента во вмещающих породах и его прочной фиксацией в восстановительных условиях, особенно в присутствии железа, наличие которого в этих условиях способствует выведению микроэлемента из раствора, за счет образования малорастворимого селенида железа, что обсуждается в главе 5. Обеднение селеном глубоких артезианских вод, по видимому, также связано именно с этим процессом, поскольку содержание в них железа повышено, по сравнению с менее глубокими водоносными горизонтами (рис.4.9).

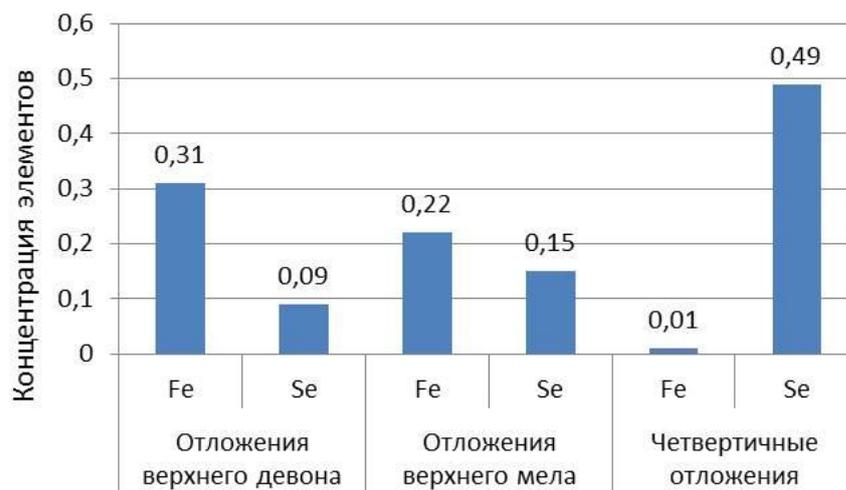


Рисунок 4.9. Зависимость между средними концентрациями селена (мкг/л) и железа (мг/л) в подземных водах различных вмещающих пород

Поступление селена в грунтовые воды также может обеспечиваться за счет поверхностного стока с водосбора. Значимых положительных корреляций между уровнями селена и основными гидрогеохимическими показателями подземных вод (минерализация, редокс-потенциал, кислотно-щелочные условия), а также содержанием в них органического вещества или макроионов.

### 4.3. Йод и селен в водах геохимически контрастных ландшафтов

#### 4.3.1. Йод в природных водах опольных и полесских ландшафтов

При сопоставлении данных по содержанию йода в водах, приуроченных к территориям, характеризующимся различными ландшафтно-геохимическими условиями (опольные и полесские), выявлено значительное обогащение микроэлементом природных вод ополей (табл.4.10; рис.4.10). Наибольшие уровни микроэлемента на данных территориях, как было показано ранее (Коробова и др., 2014; Колмыкова и др., 2016), установлены для поверхностных вод, а также вод первого от поверхности постоянного водного горизонта, где медиана содержания галогена равна 16.6 и 10.1 мкг/л соответственно (табл. 4.10). Обращает на себя внимание более узкий диапазон варьирования концентраций йода в пределах ополей, что может свидетельствовать об относительной однородности условий, обеспечивающих миграцию или осаждение йода на геохимических барьерах.

Таблица 4.10. Основные статистические характеристики содержания йода в природных водах опольных и полесских ландшафтов Брянской области

Тип источника	Число проб	Содержание микроэлемента, мкг/л					
		мин	макс	сред	ст.откл	коэф.вар, %	Me
Ополя							
Реки и озера	17	5.53	42.2	16.9	8.9	12	16.6
Грунтовые воды	7	4.28	41.2	13.3	12.7	36	10.1
Глубокие подземные воды	18	1.98	26.4	7.38	5.3	17	5.96
Полесья							
Реки и озера	37	0.74	44.1	7.73	7.56	16	6.28
Грунтовые воды	68	0.07	29.8	7.44	6.38	10	5.37
Глубокие подземные воды	92	0.18	28.7	5.81	4.24	8	4.87

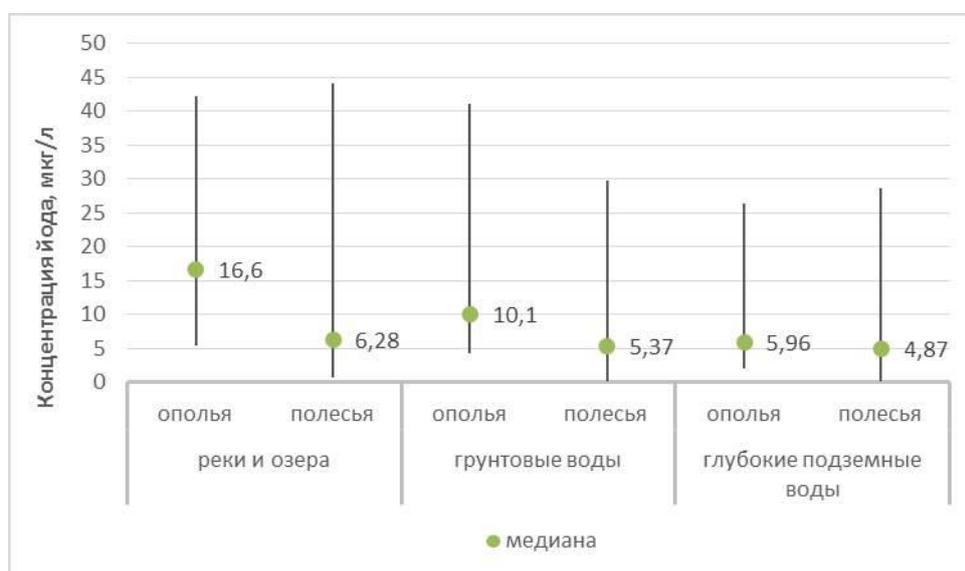


Рисунок 4.10. Распределение йода в природных водах геохимически контрастных ландшафтов

Обогащенность природных вод, приуроченных к областям распространения лессовидных и покровных суглинков, что отвечает большей обеспеченности йодом серых лесных почв ополей, что, в свою очередь, связано с их относительной

насыщенностью органическим веществом и кальцием. Это подтверждается ранее полученной корреляцией содержания йода в почвах с содержанием в них органического вещества (Коробова и др., 2014). Другой причиной повышенного содержания йода в поверхностных и грунтовых водах опольных ландшафтов может быть его мобилизация в растворе в виде комплексов с кальцием и магнием. Анализ имеющихся экспериментальных данных позволил выявить тенденции связи между общей концентрацией йодида в воде и содержанием ионов кальция и магния ( $r_{0.05}=0.35$  и  $r_{0.05}=0.41$ ). Учитывая неглубокое залегание грунтовых вод, питающих колодцы, можно предположить, что почвенные горизонты, относительно обогащенные йодом и кальцием, могут служить дополнительным источником его поступления в воды данного типа.

Различие подземных вод ополей и полесий по уровню содержания в них йода не выражено в силу того, что, в отличие от поверхностных источников, воды этого типа не являются открытыми гидрохимическими системами и их химический состав, главным образом, зависит от внутренних гидрогеохимических условий.

#### **4.3.2. Селен в природных водах опольных и полесских ландшафтов**

Содержание селена в природных водах как ополей, так и полесий, было чрезвычайно низким, для первого типа ландшафтов диапазон варьирования составил от 0.1 до 2.05 мкг/л, для второго значения концентраций изменялись от 0.03 до 6.21 мкг/л (табл.4.11; рис.4.11). Наибольшими медианными значениями селена характеризуются природные воды возвышенных дренированных участков ландшафтов, сложенные лессовидными и покровными суглинками, максимальные значения отмечены для грунтовых вод (0.72 мкг/л) (табл. 4.11).

Таблица 4.11. Основные статистические характеристики содержания селена в природных водах опольных и полесских ландшафтов Брянской области

Тип источника	Число проб	Содержание микроэлемента, мкг/л					
		мин	макс	сред	ст.откл	коэф.вар., %	Ме
Ополя							
Реки и озера	10	0.1	0.39	0.26	0.08	10	0.25
Грунтовые воды	4	0.49	0.98	0.73	0.22	15	0.72
Глубокие подземные воды	12	0.04	2.05	0.34	0.55	40	0.14
Полесья							
Реки и озера	29	0.03	1.89	0.37	0.42	21	0.24
Грунтовые воды	35	0.03	6.21	0.71	1.1	27	0.46
Глубокие подземные воды	41	0.001	3.44	0.36	0.6	26	0.09

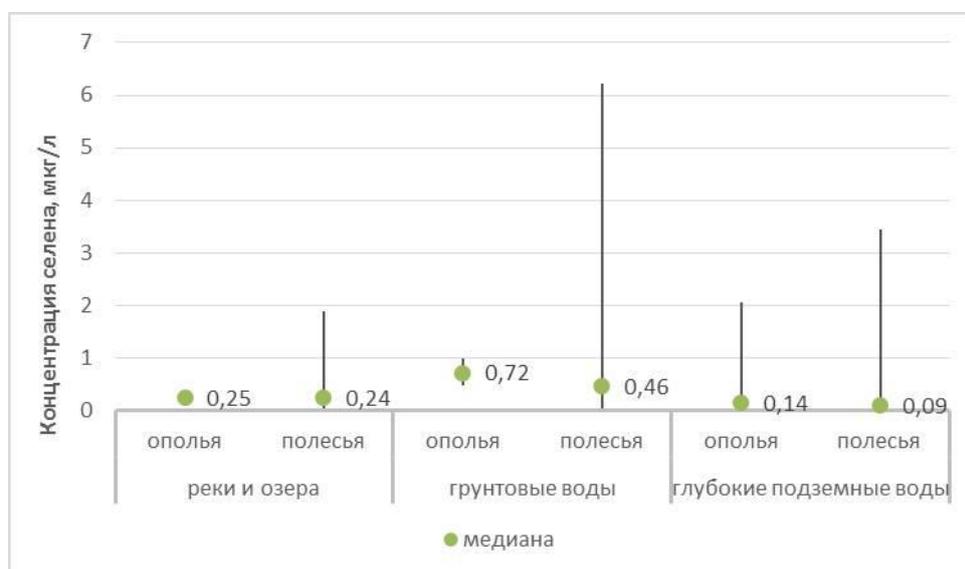


Рисунок 4.11. Распределение селена в природных водах геохимически контрастных ландшафтов Брянской области

Относительная обогащенность селеном поверхностных и грунтовых вод опольных ландшафтов объясняется, по-видимому, большим содержанием микроэлемента в почвах, почвообразующих породах и растительности, а также наибо-

лее благоприятной обстановкой для его водной миграции или перехода его соединений в водную фазу.

#### **4.4. Сезонная динамика йода и селена в природных водах разных зон формирования**

Исследование сезонной дифференциации йода и селена в природных водах производилось на примере специально выбранных 14 мониторинговых водозаборов, характеризующих открытые водоемы и водотоки, а также подземные воды разной глубины залегания. Характер сезонной изменчивости концентраций изучаемых микроэлементов в природных водах на протяжении периода исследований (май-июль-октябрь 2014-2015 гг.) неодинаков, что обусловлено, прежде всего, сложной комбинацией контролирующих данные процессы факторов. Многие исследователи связывают сезонные изменения концентраций микроэлементов с динамикой физико-химических параметров вод, таких как pH, Eh (Ahlf, 1985) и колебаниями концентраций растворенного органического вещества (Ozimek, 1988).

*Йод.* Анализ полученных данных выявил, что наибольшие сезонные колебания йода наблюдались в зоне активного водообмена, вскрываемой колодцами (размах варьирования 5.10-8.07 мкг/л), в то время как для подземных вод более глубоких горизонтов, отобранных из частных скважин и колонок, характерен более узкий диапазон сезонной изменчивости (размах варьирования 4.31-5.64 мкг/л) (рис. 4.20 А). В водах открытых водоемов и водах первого от поверхности постоянного водоносного горизонта наибольшая концентрация йода наблюдается в октябре (медиана 5.12 мкг/л, n=10 для рек и озер и медиана 8.07 мкг/л, n=6 для грунтовых вод, среднее по сезону за 2 года) (рис. 2А). Очевидно, это обусловлено активным выщелачиванием микроэлемента атмосферными осадками из почв, обогащенных органическими остатками, накопленными за период вегетации, поскольку органически связанный йод легче высвобождается из органо-минеральных комплексов на более поздних сроках их разложения, которые соответствуют концу вегетационного периода. В этот же сезон года, согласно нашим данным, наблюдались более высокие показатели общей минерализации в поверх-

ностных (295 мг/л) и грунтовых (591 мг/л) водах. В подземных водах более глубокого залегания при общем слабом варьировании содержания йода его максимальная величина отмечена в летний период (медиана 5.6 мкг/л, n=12) (рис.4.12А), тогда же отмечено повышение общего уровня содержания растворенных солей (261 мг/л).

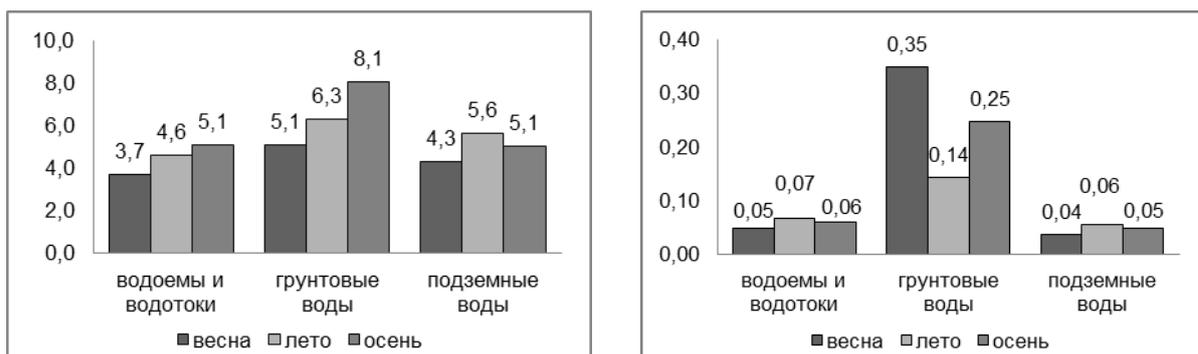


Рисунок 4.12. Концентрации йода (А) и селена (Б) (мкг/л) в природных водах из разных типов источников в течение нескольких сезонов (Коробова и др., 2016)

**Селен.** Концентрация селена также подвержена заметным сезонным колебаниям и наиболее ярко проявлена в неглубоких подземных водах (0.143-0.350 мкг/л). При этом, в отличие от йода, максимум концентрации селена в водах этого типа приходится на весенний период (рис.4.12 Б), что может быть связано с известной относительной насыщенностью весенних вод кислородом и железом, способствующих окислению и переносу элемента с весенним стоком, на фоне некоторого увеличения показателя щелочности вод (7.5 против 7.1 летом и 7.3 осенью). В пробах поверхностных и глубоких подземных вод (скважины) концентрация селена варьировала в небольшом диапазоне, незначительно повышаясь в летний период: в июле - до 0.067 мкг/л в скважинных водах (n=12) и до 0.056 мкг/л в речных и озерных водах (n=10) (Коробова и др., 2016). Неглубокие подземные воды могут обогащаться селеном за счет его выщелачивания из почв и пород. Наиболее эффективно этот процесс происходит в окислительной обстановке в период обильных дождей. Например, при исследовании уровней селена в

подземных водах Индии до и после сезона муссонных дождей, отмечено увеличение значений концентрации после обильных осадков (Kumar, Riyazuddin, 2011). В районе исследований поступление селена в речные и озерные воды в весенние и летние месяцы также может обеспечиваться за счет выщелачивания его растворимых соединений дождевыми паводками.

**Выводы:**

1. Содержание I и Se в природных водах Брянской области варьирует в широких пределах и определяется типом водовмещающих пород, химическим составом и геохимической обстановкой. Наиболее обогащены йодом природные воды верхнедевонского гидрогеологического комплекса ( $Me=9.18$  мкг/л), водовмещающие породы которого представлены морскими карбонатными и лагунными терригенными отложениями; эти воды отличаются повышенной минерализацией, а в их катионном составе преобладают ионы магния. Относительное накопление селена в подземных водах четвертичных отложений ( $Me=0.49$  мкг/л), ввиду низкой обеспеченности этим химическим элементом всех встречающихся на данной территории вмещающих пород, происходит, вероятно, за счет дополнительного поступления элемента за счет выщелачивания с площадей водосбора.

2. Существенную роль в водной миграции йода и селена играют ландшафтно-геохимические условия: поверхностные и грунтовые воды опольных ландшафтов Брянской области отличаются более высоким содержанием этих микроэлементов, по сравнению с водами полесских ландшафтов.

3. Содержание йода и селена в природных водах подвержено сезонной динамике. В осенние месяцы происходит активное выщелачивание йода из почв атмосферными осадками, содержание I в грунтовых водах в этот период может достигать 8.1 мкг/л (медиана). Наиболее высокие концентрации селена ( $Me=0.35$  мкг/л) наблюдаются в первых водоносных горизонтах в весенний период.

## **Глава 5. Изучение форм нахождения йода и селена в природных водах Брянской области**

Йод и селен в природных водах могут находиться как в форме простых ионов и молекул, так и в виде сложных комплексов с органическим веществом (Вернадский, 1967; Kaplan et al., 2014; Cutter, 1982; Cutter, Bruland, 1984). Кроме того, как и другие химические элементы, они способны ассоциироваться с частицами природных вод разного размера, образуя коллоидную и взвешенную фракции, отделяемые от растворенной посредством фильтрации (Florence, Batley, 1980). Соотношение растворенных и сорбированных на органических и минеральных частицах форм зависит от характера протекания процессов сорбции, гидролиза, комплексообразования и др. Вследствие этого воды, формирующиеся в геохимически различных условиях, определяемых составом водовмещающих пород и типом ландшафта, могут существенно различаться по формам нахождения и миграции рассматриваемых микроэлементов.

Одним из современных методов теоретической оценки возможных форм нахождения элементов в водных растворах является метод термодинамического моделирования, который успешно применяется для решения подобного рода задач в геохимических исследованиях (Липатникова, Гричук, 2011). Учитывая влияние гидрогеохимических факторов на соотношение форм йода и селена было оценено их содержание в водах источников, принадлежащих к различным гидрогеологическим комплексам. Для йода оценен вклад гетита и пирролюзита, обладающих наибольшей сорбционной способностью по отношению к его удалению из раствора. Кроме того, экспериментально исследовано распределение йода между разноразмерными фракциями взвеси в природных водах разных типов методом последовательной мембранной фильтрации через серию фильтров с последующим определением концентраций микроэлемента в полученных фильтратах. Наряду с этим была изучена сезонная динамика распределения йода между частицами природных вод разной размерности.

## 5.1. Термодинамическое моделирование форм нахождения йода и селена в различных типах вод

### 5.1.1. Характеристика используемой термодинамической модели

Оценка форм нахождения йода и селена в природных водах района исследований проводилась методом термодинамического моделирования (Гричук, 2000; Рыженко, 2008) с использованием оригинальных экспериментальных данных по 130 водным пробам, отобраным на территории Брянской области в период 2013-2014 гг. Расчет осуществлялся посредством программного комплекса HCh (GIBBS) (разработчик к.г.-м.н. Шваров Ю.В., МГУ). В отличие от расчетов, проведенных ранее (2009-2012 гг.) (Коробова и др., 2014), в которых учитывался основной макросостав и Eh-pH условия каждой водной пробы, новым в наших исследованиях было использование других исходных данных и включение в модель реального показателя содержания органического вещества в природных водах, оцененного по измеренным величинам ХПК, а также дополнительный учет сорбционной активности потенциальных природных сорбентов (гётита и пиролюзита).

Моделирование системы вода-порода проводилось для условий:  $T=20^{\circ}\text{C}$  (поверхностные воды) и  $10^{\circ}\text{C}$  (подземные воды), общее давление  $P_{\text{общ}}=1$  атм. Источником величин свободных энергий базисных и комплексных ионов служила база данных UNITHERM (кафедра геохимии МГУ). Валовый состав был рассчитан, исходя из данных анализа химического состава отобранных вод. Преимуществом используемой БД является лежащий в ее основе комбинированный метод получения термодинамических данных для растворенных веществ (Борисов, Шваров, 1992), сочетающий модели НКФ (Хельгесона-Киркхама-Флауерса) и модифицированное уравнение Рыженко (Рыженко, 1981; Брызгалин, 1989), что позволяет напрямую определять значения свободных энергий компонентов. Созданная равновесная многокомпонентная гетерогенная система вода-порода была термодинамически открыта по кислороду и углекислому газу и включала водный раствор, индивидуальные твердые фазы и фазы-сорбенты: гидроксид железа ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) и диоксид марганца ( $\text{MnO}_2$ ). Гидрохимическая модель состояла из 20

независимых элементов (H, O, C, N, Ca, Sr, Mg, K, Na, Zn, Fe, F, Cl, S, P, I, Se, Si, Al, Mn), 2 квазиэлементов (гуминовая кислота Hu и фульвокислота Fu в соотношении 1:10)) и 149 зависимых компонентов (132 частицы раствора (10-органических и 122-неорганических) и 17 твердых минеральных фаз, включая сорбенты, рассматриваемые как идеальные твердые растворы) (табл.5.1, 5.2). Модельный водный раствор содержал 14 форм йода и 7 - селена (табл.5.3).

Таблица 5.1. Заданный состав водного раствора равновесной гидрохимической модели

Элемент	Зависимые компоненты раствора
<i>H</i>	$H^+$ , $OH^-$ , $H_2$
<i>Al</i>	$AlO^+$ , $AlOOH$ , $AlO_2^-$
<i>C</i>	$CO_3^{2-}$ , $HCO_3^-$ , $CO_2$
<i>Ca</i>	$Ca^{2+}$ , $CaOH^+$ , $CaF^+$ , $CaCl^+$ , $CaI^+$ , $CaI_2$ , $CaSO_4$ , $CaHSO_4^+$ , $CaHPO_4$ , $CaH_2PO_4^+$ , $CaCO_3$ , $CaHCO_3^+$ , $Ca(HCO_3)_2$ ,
<i>Cl</i>	$Cl^-$ , $HCl$
<i>F</i>	$F^-$ , $HF$ , $HF_2^-$ ,
<i>Fe</i>	$FeOH^+$ , $Fe(OH)_2$ , $Fe(OH)_3^-$ , $FeCl^+$ , $FeHSO_4^+$ , $FeHPO_4$ , $FeH_2PO_4^+$ , $FeCO_3$ , $FeHCO_3^+$ , $FeO^+$ , $HFeO_2$ , $FeO_2^-$
<i>I</i>	$I^-$ , $I_3^-$ , $HI$ , $IO^-$ , $IO_3^-$ , $HIO_3$ ,
<i>K</i>	$K^+$ , $KCl$ , $KI$ , $KSO_4^-$ , $KHPO_4^-$ , $KH_2PO_4$ , $KCO_3^-$ , $KHCO_3$ ,
<i>Mg</i>	$Mg^{2+}$ , $MgOH^+$ , $MgF^+$ , $MgCl^+$ , $MgI^+$ , $MgI_2$ , $MgSO_4$ , $MgHSO_4^+$ , $MgHPO_4$ , $MgH_2PO_4^+$ , $MgCO_3$ , $MgHCO_3^+$ , $Mg(HCO_3)_2$ ,
<i>Mn</i>	$Mn^{2+}$ , $MnOH^+$ , $MnO$ , $HMnO_2^-$ , $MnCl^+$ , $MnSO_4$ , $MnCO_3$ , $MnHCO_3^+$
<i>N</i>	$NH_4^+$ , $NH_3$ , $NO_2^-$ , $NO_3^-$
<i>Na</i>	$Na^+$ , $NaCl$ , $NaI$ , $NaSO_4^-$ , $NaHSO_4$ , $NaHPO_4^-$ , $NaH_2PO_4$ , $NaCO_3^-$ , $NaHCO_3$
<i>P</i>	$H_3PO_4$

<i>S</i>	$\text{HS}^-, \text{H}_2\text{S}, \text{SO}_4^{2-}, \text{HSO}_4^-$
<i>Se</i>	$\text{HSe}^-, \text{H}_2\text{Se}, \text{SeO}_3^{2-}, \text{HSeO}_3^-, \text{H}_2\text{SeO}_3, \text{SeO}_4^{2-}, \text{HSeO}_4^-$
<i>Si</i>	$\text{SiO}_2$
<i>Sr</i>	$\text{Sr}^{2+}, \text{SrOH}^+, \text{SrF}^+, \text{SrF}_2, \text{SrCl}^+, \text{SrI}^+, \text{SrI}_2, \text{SrSO}_4, \text{SrHSO}_4^+,$ $\text{SrHPO}_4, \text{SrH}_2\text{PO}_4^+, \text{SrCO}_3, \text{SrHCO}_3^+$
<i>Zn</i>	$\text{Zn}^{2+}, \text{ZnOH}^+, \text{ZnO}, \text{ZnCl}^+, \text{ZnCl}_2, \text{ZnHS}^+, \text{ZnSO}_4, \text{ZnCO}_3,$ $\text{ZnHCO}_3^+$
<i>Hk*</i>	$\text{Hk}^{2+}, \text{HkH}^-, \text{HkH}_2, \text{HkCa}, \text{HkMg}, \text{HkFe}, (\text{Hk})_2\text{Fe}^-, \text{HkFe}^+,$ $\text{FeHkOH}, \text{HkAl}^+$

Примечание: \* квазиэлемент, образующие органические растворенные формы

Таблица 5.2. Заданный состав твердых минеральных фаз гидрохимической модели

Название	Состав	Название	Состав
<i>Ankerite</i>	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{CO}_3]_2$	<i>Kaolinite</i>	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
<i>Apatite F/OH</i>	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	<i>Quartz</i>	$\text{SiO}_2$
<i>Calcite</i>	$\text{CaCO}_3$	<i>Stilbite</i>	$(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Si}, \text{Al})_{18}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
<i>Diaspore</i>	$\text{AlO}(\text{OH})$	<i>Strontianit</i>	$\text{SrCO}_3$
<i>Dolomite</i>	$\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$	<i>Muscovite</i>	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$
<i>Siderite</i>	$\text{FeCO}_3$	<i>Saponite-Ca</i>	$(\text{Ca}, \text{Na})_{0.3}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Si}, \text{Al})_4$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<i>Pyrolusite</i>	$\text{MnO}_2$	<i>Talc</i>	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
<i>Chlorite</i>	$\text{H}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{SiO}_9$	<i>Goethite</i>	$\text{FeO}(\text{OH})$

Таблица 5.3. Внесенные в равновесную гидрохимическую систему формы йода и селена

Элемент		Ca	H	O	K	Mg	Na	Sr
I	I, I <sup>3-</sup>	CaI <sup>+</sup> , CaI <sub>2</sub>	HI	IO <sup>-</sup> , IO <sup>3-</sup> , HIO <sub>3</sub>	KI	MgI <sup>+</sup> , MgI <sub>2</sub>	NaI	SrI <sup>+</sup> , SrI <sub>2</sub>
Se	-	-	HSe <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> Se,	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HSeO <sup>3-</sup> , H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> , SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HSeO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-	-	-	-

### 5.1.2. Оценка форм существования йода и селена в природных водах, сформированных в области распространения разных типов водовмещающих пород

Термодинамическое моделирование форм нахождения йода в природных водах района исследований показало, что преобладающей формой миграции этого микроэлемента в данных условиях является йодид-ион, доля которого может достигать 97.2 % (рис. 5.1) (Колмыкова и др., 2016). Согласно полученным в ходе расчетов данным на новом экспериментальном материале подтверждено предположение о том, что высокая подвижность йода в исследованных природных водах может обуславливаться миграцией не только в форме простых ионов (I, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>), но и комплексных соединений, как органических, так и минеральных в виде CaI<sup>+</sup> и MgI<sup>+</sup> (Коробова и др., 2014; Korobova et al., 2017). Содержание комплексных ионов йода с кальцием, магнием и натрием в исследованных водах составило 1.7%, 0.93% и 0.1% соответственно, на остальные формы (исключая йодид), согласно расчетам, приходилось не более 0.07% (рис.5.1) (Колмыкова и др., 2016).

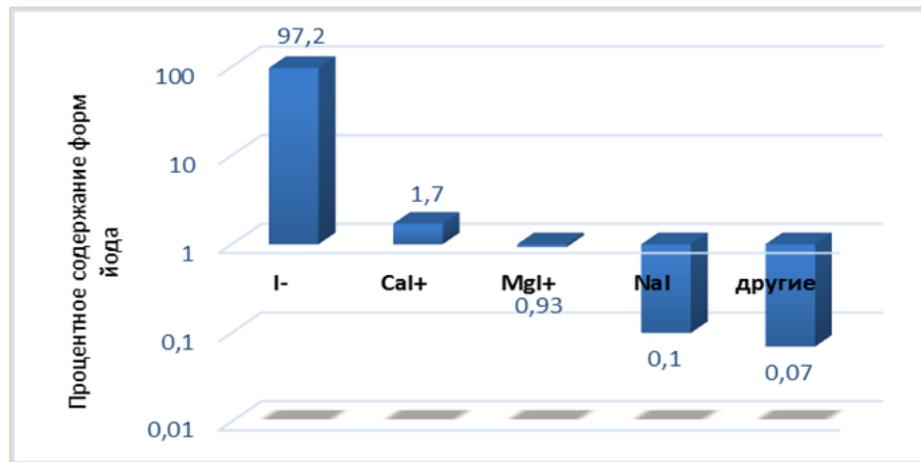


Рисунок 5.1. Процентное содержание рассчитанных неорганических форм йода в природных водах

Соотношение форм йода в природных водах в зависимости от типа водного источника менялось пропорционально изменению общего содержания йодида, при этом преобладающей формой во всех случаях оставался йодид-ион, доля которого, варьировала в очень узком диапазоне от 96.9 до 97.2% (рис. 5.2). Обращает на себя внимание некоторое увеличение содержания минеральных комплексов  $MgI^+$  (до 2.15%) в подземных водах района исследований (рис.5.2), что отвечает обогащению данного типа вод ионами магния, по сравнению с поверхностными и грунтовыми водными источниками.



Рисунок 5.2. Процентное содержание рассчитанных неорганических форм йода в природных водах различных вмещающих пород

Моделирование также показало, что большинство рассмотренных вод равновесны с карбонатными минералами, кварцем, апатитом и некоторыми другими, что соответствует минеральному составу вмещающих пород (Колмыкова и др., 2016; Korobova et al., 2017) (табл 5.4).

Таблица 5.4. Рассчитанные твердые фазы для некоторых водных проб ( $\lg P_{O_2}$  для всех проб = -63 бар)

Индекс пробы	Тип отложения	$\lg P_{CO_2}$	pH	Eh (В)	Доминирующие минеральные фазы
Гло-4	$aQ_4$	-1.8	7.21	-0.11	кальцит, доломит, стилбит
Дем-1	$K_2m$	-3.3	8.11	-0.09	кальцит, кварц
Дуб-3/2	$D_3f$	-2.1	7.42	-0.06	кварц, стронтианит, стилбит
Жук-1	$D_3zd$	-2.35	7.59	-0.07	доломит, стронтианит, кварц
Ивот-4	$fgQ_4$	-1.8	7.22	-0.05	кальцит, кварц, апатит
Кож-1	$fgQ_4$	-6	9.69	-0.18	апатит, доломит, хлорит
Нор-2	$K_2t$	-1.78	7.21	-0.05	кварц, стилбит, апатит
Сел-4	$D_3f$	-2.67	7.83	-0.08	доломит, кальцит, стилбит
Угр-1	$K_1a$	-4.6	9.09	-0.15	кварц, хлорит, доломит
Ден-1	$K_2t$	-1.72	7.23	-0.05	кварц, анкерит, апатит

Примечание: современные четвертичные отложения-  $Q_4$  ( $fg$ -флювиогляциальные,  $a$ -аллювиальные,  $g$ -ледниковые), отложения верхнего мела-  $K_2$  ( $m$ -маастрихтский,  $t$ -туронский), отложения нижнего мела-  $K_1$  ( $a$ -альбский), отложения верхнего девона- $D_3$  ( $zd$ -задонский,  $f$ -франский,  $fm$ -фаменский).

В 2014 г. в моделируемую систему были дополнительно включены потенциальные сорбенты йода - гетит и пиролюзит, которые имеют широкое распространение в почвенных и грунтовых горизонтах и обладают высокой сорбционной активностью. В ходе расчетов обнаружено, что гидроксид железа играет большую роль в удалении ионов йода из раствора, чем двуокись марганца (Колмыкова и др., 2016; Korobova et al., 2017). По сравнению с сорбцией на органических сорбентах (гумусовые кислоты), где преобладающей сорбируемой формой являются йодаты (Karlan et al., 2000), в изученной обстановке больший процент сорбированного микроэлемента представлен йодид- ионами (Колмыкова и др., 2016). Было показано, что содержание гидроокиси железа, лимитирующей уровни микроэлемента в разных типах питьевых вод, различно, что обусловлено разнообразием

ным составом вмещающих пород. Количество природного сорбента уменьшается в ряду: водопроводные воды > колонки и скважины > колодцы (Колмыкова и др., 2015; Korobova et al., 2017) (рис. 5.3).

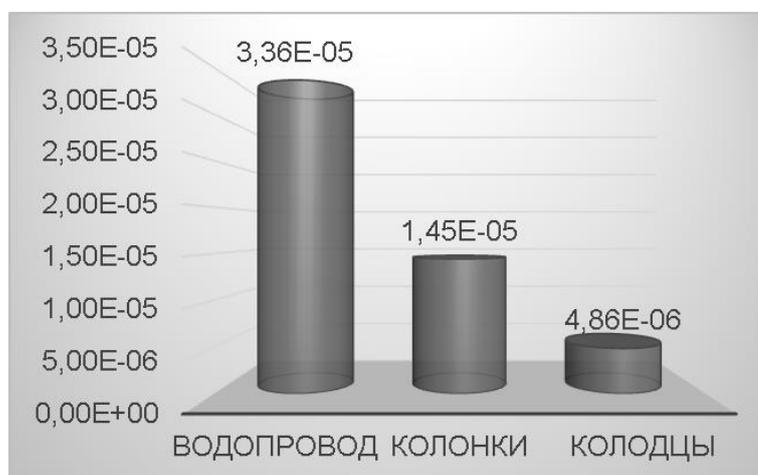


Рисунок 5.3. Содержание гексита (моль) в питьевых водах из разных типов водных источников (Korobova et al., 2017)

Селен в исследованных водах, согласно расчетам, присутствует, главным образом, в виде гидроселенид-аниона ( $\text{HSe}^-$ ), продукта первой стадии диссоциации селеносодержащих кислот. Содержание данной формы ультрамикроэлемента в среднем для всех вод достигало 99,8% (рис.5.4). Полученные результаты согласуются с данными (Кривовичев и др., 2007) о преобладании  $\text{HSe}^-$  в природных водах с восстановительной обстановкой.

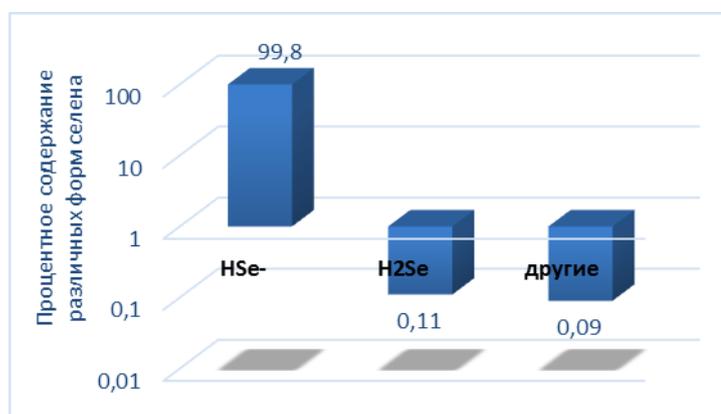


Рисунок 5.4. Процентное содержание рассчитанных неорганических форм селена в природных водах

### 5.1.3. Оценка форм нахождения йода и селена в природных водах геохимически контрастных районов

Анализ расчетных данных форм существования йода в природных водах Брянской области, сгруппированных по принадлежности к области распространения опольных или полесских ландшафтов, подтвердил общее доминирование йодида в ландшафтах обоих типов, при некотором различии вод по содержанию минеральных комплексов галогена с щелочноземельными металлами (рис. 5.5). Как и следовало ожидать, доля йода в форме неорганических комплексных соединений относительно повышена в автономных ландшафтах с кальциевым и кальциево-глеевыми классом водной миграции (рис.5.5). Комплексообразование йода с ионами кальция и магния в восстановительных нейтрально-слабощелочных условиях может способствовать, с одной стороны, миграции микроэлемента по вертикальному профилю почв и пород, а с другой стороны - его осаждению на карбонатном барьере (при наличии такового).

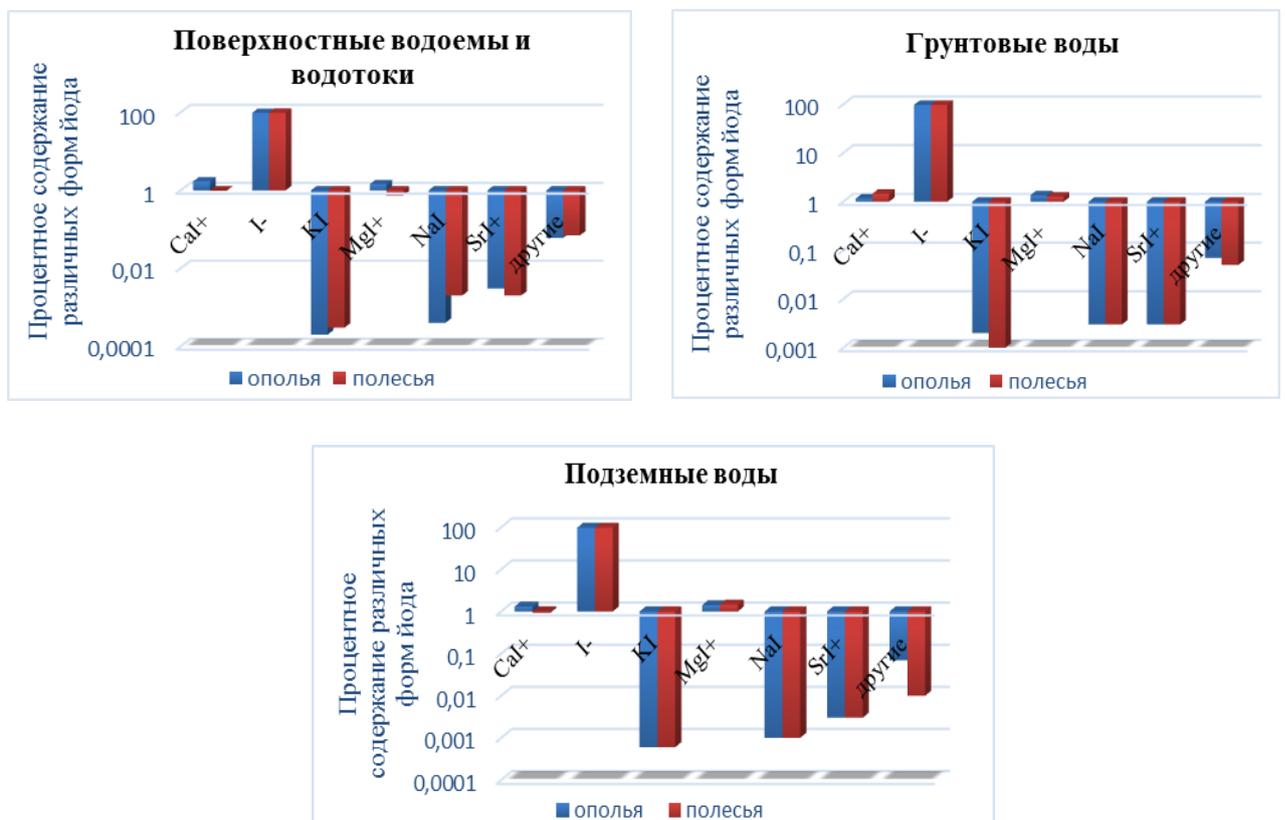


Рисунок 5.5. Распределение различных форм йода в природных водах геохимически контрастных типов ландшафтов (модельный расчет)

В ходе дальнейшего анализа результатов моделирования было установлено, что меньшие концентрации йода в подчиненных гидроморфных ландшафтах могут объясняться значительным содержанием природного сорбента (гётита), выполняющего роль естественного сорбционного барьера (рис 5.6).

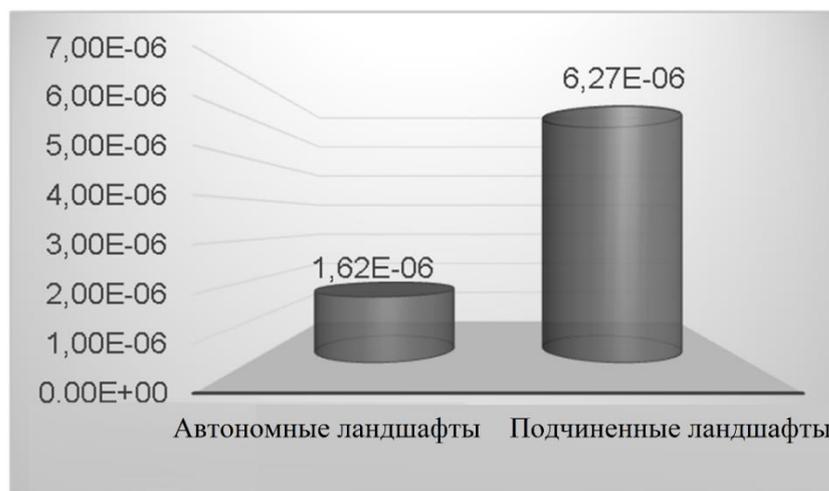


Рисунок 5.6. Расчетное содержание гётита в природных водах автономных и подчиненных ландшафтов

В тех же условиях доминирующей водорастворимой формой селена является гидроселенид, который в присутствии значительного количества железа может трансформироваться в минеральную фазу FeSe и т.о. фиксироваться в почвах на восстановительном барьере.

## 5.2. Экспериментальное изучение форм миграции йода в природных водах

### 5.2.1. Распределение йода между фракциями взвеси разной размерности

#### в природных водах из различных типов источников

Согласно данным, полученным в ходе анализа микрокомпонентного состава 88 фильтрованных и нефильтрованных природных вод, отобранных в период 2014-2015 гг., содержание йода в воде после процедуры фильтрации через стандартный мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм уменьшается, но незначительно (разница между концентрациями йода в исходном растворе и фильтрате составила в абсолютном выражении 1.25 мкг/л). Таким образом, большая часть йода в природных водах находится в растворе, содержащем частицы, диаметр которых менее 0.45 мкм, доля элемента в этой фракции может составлять до 90%

от суммарного содержания йодида (Колмыкова и др., 2017) (рис. 5.7). В изученных условиях, помимо растворенных минеральных комплексов, галоген может быть связан с коллоидами органической и органо-минеральной природы, размер которых не превышает 0.45 мкм. Главными комплексообразующими агентами в данном случае могут выступать органические вещества гуминовой природы, оксиды и гидроксиды металлов, органо-минеральные ассоциации. Благодаря наличию в своем составе положительно заряженных частиц, эти группы веществ обладают хорошей способностью к поглощению анионов, в том числе йода (Корренс, 1958). Многие исследователи указывают на главную роль фульвокислот в образовании йодорганических комплексов (Крайнов, Швец, 1980). Кроме того, имеются данные о значительном преобладании (70-85%) в природных водах йода, связанного с органическим коллоидным материалом (Kaplan et al., 2014; Stumm, Morgan, 1996).

Увеличение доли йода, ассоциированного с грубодисперсным взвешенным веществом (>0.45 мкм) в поверхностных водах района исследований (до 26%) (рис. 5.7), может объясняться регулярным поступлением с площади водосбора как крупных глинистых минеральных частиц, так и органического детрита, способствующих образованию прочных йодорганических соединений.

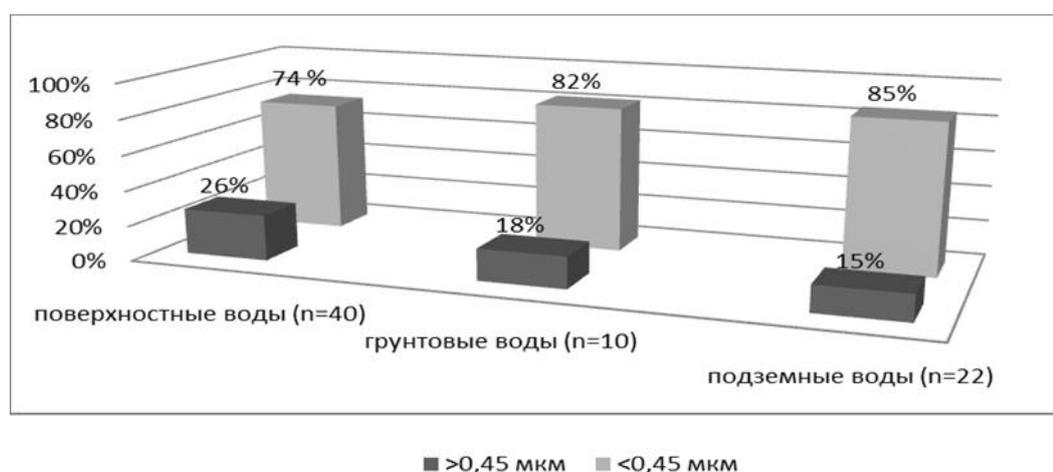


Рисунок 5.7. Соотношение содержания йода в составе разноразмерных фракций взвеси (Колмыкова и др., 2017)

Частицы природных вод, размеры которых не превышают 0.22 мкм, включают, главным образом, минеральные и органические коллоиды, а так же бактерии; частицы, размеры которых менее 0.1 мкм, представлены в основном неорганическими коллоидами, такими как гидроксиды железа и марганца, комплексами элементов с высокомолекулярными лигандами, а также вирусами. Присутствие органической составляющей в этих фракциях при известном сродстве йода к органическому веществу дает основание предполагать, что некоторая доля микроэлемента в природных водах может быть связана с частицами данной размерности.

При последовательном пропускании исходного раствора через серию мембранных фильтров (0.45, 0.22 и 0.10 мкм от наибольшего диаметра пор к наименьшему) общее содержание йода закономерно уменьшалось. Несколько иная ситуация наблюдалась в случае с тремя пробами, характеризующими поверхностные и грунтовые воды (2014 г.), в которых отмечались значительные превышения уровней йода в фильтрате по сравнению с нативной пробой (Рогов-1; Глаженка-1; Глаженка-2), что требует дальнейшего изучения.

Наибольший процент йода практически во всех проанализированных пробах задерживался мембранами, размер пор которых составлял 0.45 мкм (29%) и 0.10 мкм (23%) (рис. 5.8). При этом от 71% до 90% микроэлемента переходило в последующие фильтраты, что свидетельствует о незначительном содержании йода, ассоциированного в природных водах с частицами размером менее 0.1 мкм. Поверхностные и подземные воды различались по соотношению долей йода, связанных с тонкодисперсными частицами. Так, для вторых характерно увеличение доли йода во фракции менее 0.1 мкм (до 80%), что объясняется отсутствием в их составе грубодисперсных сорбентов, способных выводить элемент из раствора.

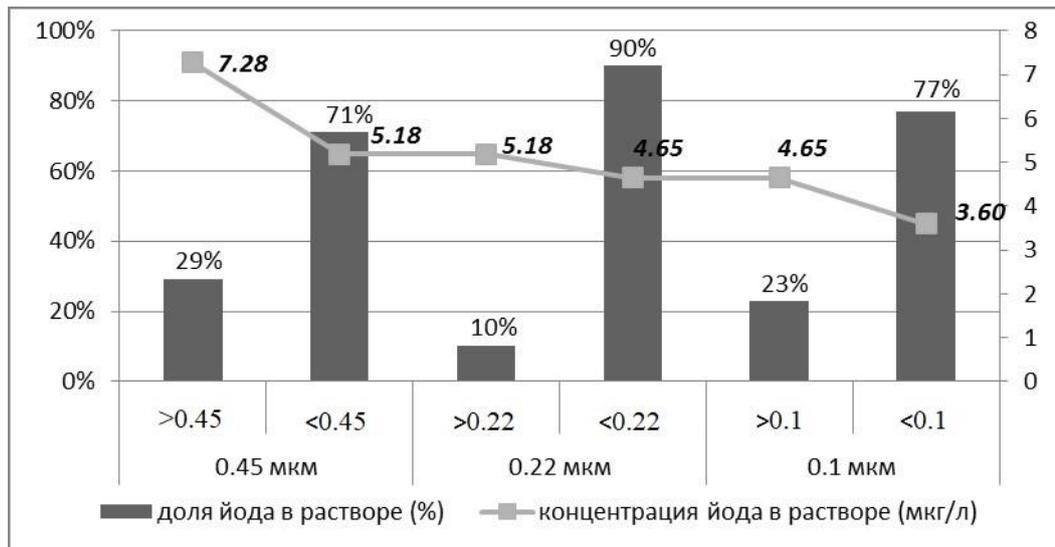


Рисунок 5.8. Доля йода в растворе до и после процедуры последовательной фильтрации (в расчете за 100% принимался уровень йода в фильтруемом растворе) (Колмыкова и др., 2017)

### 5.2.2. Распределение йода между фракциями взвеси разной размерности в природных водах опольных и полесских ландшафтов

Анализ распределения йода между разноразмерными фракциями взвеси в пробах природных вод, приуроченных к ландшафтам опольного и полесского типа, показал незначительное различие содержания микроэлемента в исходном растворе и в фильтрате, полученном при использовании фильтра с размером пор 0.45 мкм (рис. 5.9). При этом отмечено некоторое увеличение йода, ассоциированного с более крупными взвешенными частицами (>0.45 мкм), в водах с кальциевым классом водной миграции. Формирующиеся здесь воды относительно обогащены грубодисперсными минеральными и органическими частицами, источниками которых являются лессовидные и покровные суглинки, а также сформированные на них серые лесные почвы.

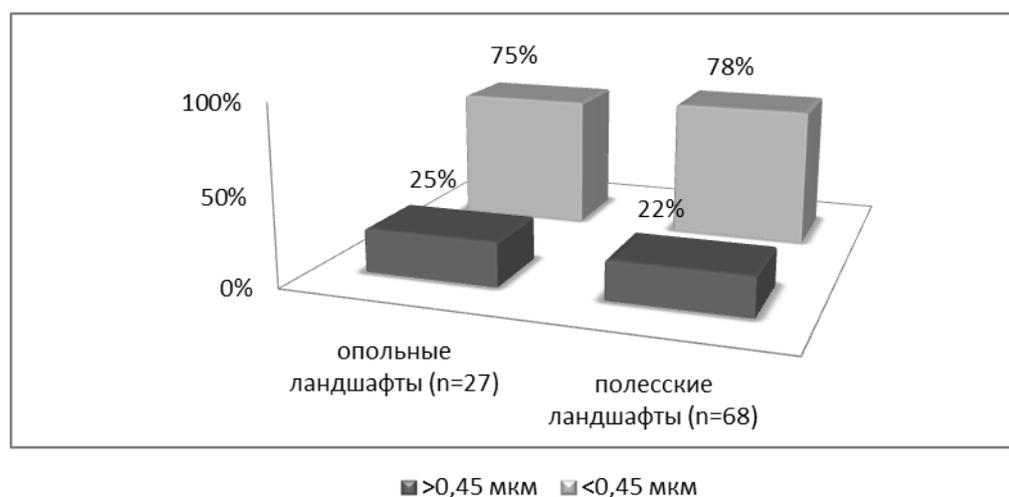


Рисунок 5.9. Соотношение содержания йода в составе фракций взвеси разного размера в природных водах геохимически контрастных ландшафтов (Колмыкова и др., 2017)

### 5.2.3. Сезонная динамика распределения йода по разноразмерным фракциям взвеси

Анализ химического состава фильтратов, полученных до и после пропускания исходных водных проб через мембрану с размером пор 0.45 мкм, подтвердил значительное преобладание доли йода в растворенном состоянии или в составе взвешенных частицы, размеры которых менее 0.45 мкм, независимо от сезона года (от 75% до 84%) (рис. 5.10). Наибольшее содержание элемента в истинно-растворенном состоянии (фракция <0.45 мкм), наблюдалось в осенний период (октябрь) (84%) и соответствовало максимальной общей концентрации йода в этот период (8.1 мкг/л).

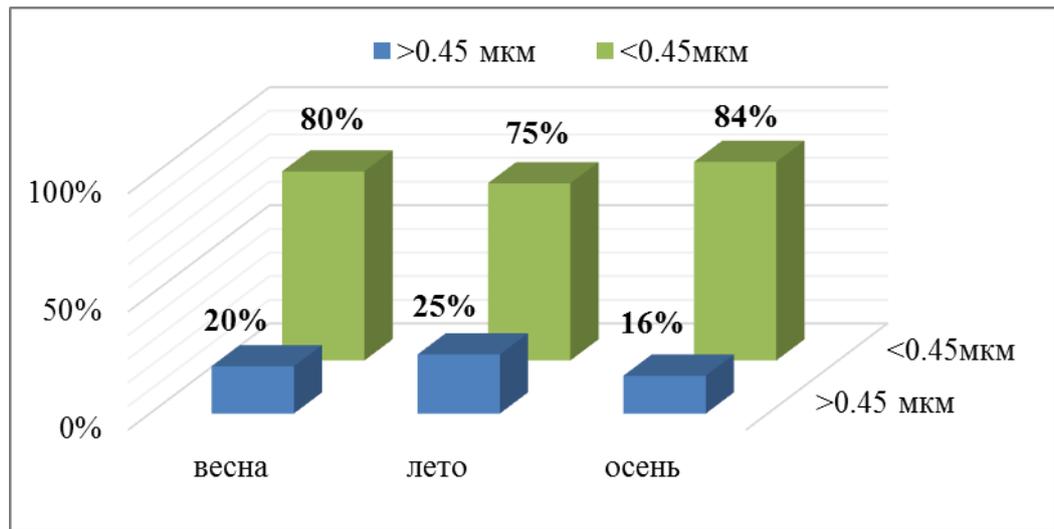


Рисунок 5.10. Сезонное соотношение содержания йода в составе разноразмерных фракций взвеси

Более детальное рассмотрение распределения йода между разноразмерными фракциями взвеси в водах из различных типов источников позволило установить, что для подземных вод, очевидно, в силу отсутствия динамики поступления крупно- и среднедисперсного органического и минерального материала, характерно постоянство распределения йода между фракциями в разные сезоны года (рис. 5.11 В).

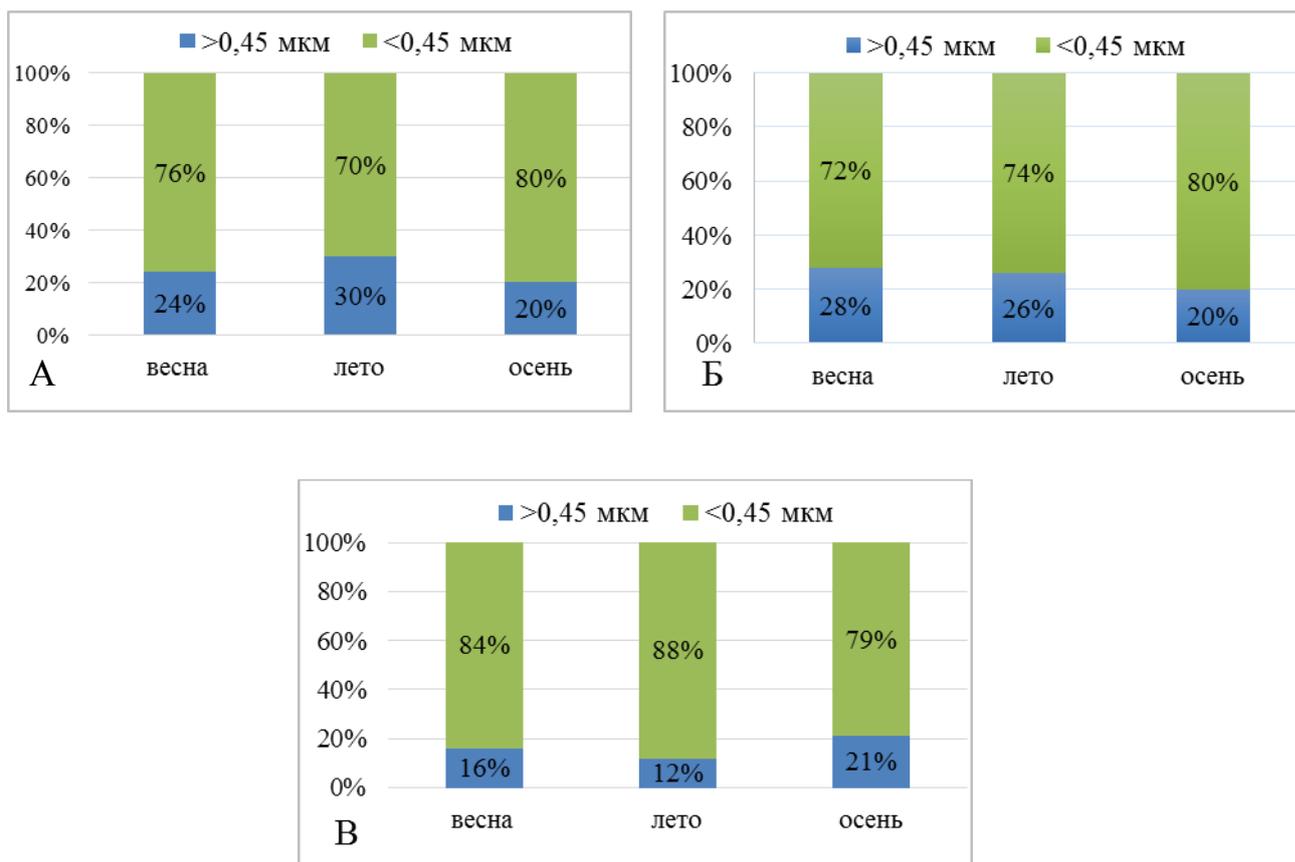


Рисунок 5.11. Сезонное соотношение содержания йода в составе разноразмерных фракций взвеси в поверхностных водоемах и водотоках (А), грунтовых (Б) и подземных (В) водах

**Выводы:**

1. Термодинамическое моделирование показало, что водная миграция I в поверхностных и подземных водах осуществляется главным образом в форме йодид-иона, доля которого достигает 97% от общего содержания всех рассмотренных форм. Образование водорастворимых комплексов  $\text{CaI}^+$  (до 1.43 % от общего содержания) и  $\text{MgI}^+$  (до 2.15% от общего содержания), может способствовать удержанию элемента в водной фазе, при высоком содержании соответствующих макроэлементов, а также провоцировать осаждение йода на карбонатном барьере. Основной формой нахождения селена в природных водах района исследований является гидроселенид-анион (до 99.8%). Существенную роль в водной миграции йода и селена играет уровень содержания железа в водном растворе. При его повышенном количестве образуется гетит, сорбирующий йод, а также селенид железа, что может приводить к выведению микроэлементов из водной фазы в минеральную. Подобная ситуация характерна для гидроморфных условий подчиненных элементарных ландшафтов полесских территорий.

2. До 90% йода в природных водах Брянской области присутствует во взвешенной фракции с диаметром частиц менее 0.45 мкм, при этом до 49% микроэлемента переходит в раствор, содержащий частицы <0.1 мкм. В поверхностных водоемах и водотоках наблюдается увеличение доли йода, ассоциированного с более крупным взвешенным веществом (>0.46 мкм) (до 26%). Особенно это проявляется в весенне-летний период, за счет условий, благоприятствующих процессам комплексообразования и сорбции.

## Глава 6. Эколого-геохимическая оценка качества питьевых вод Брянской области

Содержание йода и селена в питьевых водах централизованного и нецентрализованного водоснабжения Российской Федерации не регламентируется (СанПиН 2.1.4. 1074-01; СанПиН 2.1.4.1175-02), однако в гигиенических требованиях к качеству воды, расфасованной в емкости (СанПиН 2.1.4.1116-02), установлены нормативы физиологической полноценности питьевых вод, согласно которым оптимальной считается концентрация йода, находящаяся в пределах от 10 до 125 мкг/л. В случае с расфасованной водой первой категории, норматив содержания йода составляет 125 мкг/л (при отсутствии профилактики йод-дефицита за счет йодированной соли и при условии соблюдения допустимой суточной дозы йодид-иона, поступающего суммарно из всех объектов окружающей среды в организм), высшей категории - 40-60 мкг/л (как способ массовой профилактики йод-дефицита при использовании иных мер профилактики). Стоит отметить, что обзор литературных данных, содержащих сведения о минимальных концентрациях йода, наблюдаемых в свободных от йод-дефицитных заболеваний регионах, несмотря на их противоречивость, показал, что наименьшей встречаемости заболеваний данного типа соответствует содержание йода в питьевых водах не менее 4-10 мкг/л (Турецкая, Данилейченко, 1965; Савченко, 1961).

Содержания селена в питьевых водах нормируется также в случае с расфасованными водами и только по максимально допустимой величине. Общее содержание селена, в соответствии со стандартом (СанПиН 2.1.4. 1116-02), вне зависимости от категории расфасованных вод не должно превышать значение, равное 10 мкг/л, нижнего предела диапазона варьирования при этом не установлено. Однако в литературных источниках имеются сведения об оптимальном содержании селена в питьевых водах, находящемся в диапазоне 2.5-3.3 мкг/л (Никитина и др., 1995).

Оценка обеспеченности питьевых вод региона, используемых для централизованного и частного нецентрализованного водоснабжения, йодом и селеном проводилась в соответствие с указанными гигиеническими нормативами на

уровне отдельных населенных пунктов и районов, с учетом геохимических условий формирования вод и их приуроченности к Московскому или Днепровскому артезианскому бассейну. Одновременно был проведен анализ качества отобранных питьевых вод на их соответствие существующим гигиеническим нормативам по содержанию некоторых других химических элементов и ионов.

### **6.1. Оценка обеспеченности йодом и селеном питьевых вод населенных пунктов Брянской области**

*Йод.* Как было показано в главе 3, наиболее обеспеченными йодом, согласно экспериментальным данным, оказались природные воды верхнедевонского гидрогеологического комплекса, используемого для обеспечения централизованного водоснабжения (медиана 8.15 мкг/л). Данный факт позволяет сделать вывод о большей обеспеченности микроэлементом жителей районов, расположенных в северной и северо-восточной части изучаемого региона, подземные воды которых формируются в пределах Московского артезианского бассейна. В ходе анализа экспериментальных данных обнаружилось, что относительно повышенное содержание йода характерно не только для артезианских вод девонских отложений, наиболее распространенных на севере (Жуковский р-н, Рогнединский р-н), северо-востоке (Брасовский р-н) области, но и для питьевых вод меловых отложений юго-западной (Гордеевский р-н) и северной частей региона (Клетнянский р-н) (табл.6.1). Анализ частотной гистограммы распределения микроэлемента показал, что только в 19% из обследованных НП концентрация йода в воде была равна и несколько превышала установленную нижнюю границу физиологической полноценности питьевых вод (10 мкг/л).

Обращает на себя внимание значительный диапазон содержания йода в питьевых водах, отобранных в пределах не только отдельных районов, но и НП. Максимальное варьирование концентраций микроэлемента обнаружено в пробах питьевых вод четвертичных отложений, отобранных на территории Злынковского района, где диапазон варьирования содержаний микроэлемента составил 1.7-21.7 мкг/л (табл. 6.1). Наибольшее варьирование йода в питьевых водах, водовмещающие породы которых представлены одним типом отложений, на уровне отдель-

ных НП выявлено в Жуковке (верхнедевонский комплекс), Петровой Буде (верхнемеловой комплекс), Воробейне (четвертичный комплекс), Вышкове (четвертичный комплекс) (рис.6.1). Относительно обеспеченными микроэлементом ( $\geq 10$  мкг/л) оказались питьевые воды следующих НП: Глоднево (17.3 мкг/л), Сельцо (17.9 мкг/л), Кожаны (11.1 мкг/л), Каташин (13.7 мкг/л).

Таблица 6.1. Среднее содержание йода (мкг/л) и селена (мкг/л) в питьевых водах централизованных и децентрализованных источников на уровне районов и отдельных НП

Район, НП	Централизованное питье- вое водоснабжение			Децентрализованное пи- тьеое водоснабжение		
	n	I, мкг/л	Se, мкг/л	n	I, мкг/л	Se, мкг/л
<b>Брасовский</b>	<b>2</b>	<b>17.3</b>	<b>0.09</b>	-	-	-
Глоднево	2	17.3	0.09	-	-	-
<b>Брянский</b>	<b>4</b>	<b>4.66</b>	<b>0.17</b>	<b>11</b>	<b>4.66</b>	<b>0.77</b>
Глаженка	-	-	-	4	3.51	1.21
Брянск	1	2.94	0.24	-	-	-
Первомай	-	-	-	3	4.36	-
Сельцо	3	17.9	0.09	4	5.91	0.39
<b>Выгоничский</b>	<b>2</b>	<b>5.66</b>	<b>0.88</b>	-	-	-
Уручьё	2	5.66	0.88	-	-	-
<b>Гордеевский</b>	<b>9</b>	<b>8.08</b>	<b>0.51</b>	<b>6</b>	<b>10.8</b>	<b>0.57</b>
Гордеевка	1	4.21	0.05	1	6.71	0.40
Кожаны	3	11.1	0.43	2	17.3	0.43
Перетин	2	7.78	0.01	2	10.3	0.56
Петрова Буда	3	6.60	1.07	1	3.04	0.91
<b>Дубровский</b>	<b>2</b>	<b>6.40</b>	<b>0.09</b>	<b>2</b>	<b>5.45</b>	<b>0.21</b>
Дубровка	2	6.40	0.09	2	5.45	0.21
<b>Дятьковский</b>	<b>1</b>	<b>5.62</b>	<b>0.09</b>	<b>2</b>	<b>6.95</b>	<b>0.42</b>
Ивот	1	5.62	0.09	2	6.95	0.42
<b>Жирятинский</b>	<b>7</b>	<b>5.80</b>	<b>0.29</b>	<b>5</b>	<b>16.9</b>	<b>0.72</b>
Воробейня	2	-	0.32	3	20.9	0.60
Княвичи	2	5.78	0.27	-	-	-
Мехово	1	4.28	0.49	-	-	-
Норино	2	5.00	0.08	2	10.8	0.85
<b>Жуковский</b>	<b>3</b>	<b>9.85</b>	<b>0.46</b>	<b>1</b>	<b>3.08</b>	<b>0.10</b>
Жуковка	3	9.85	0.46	1	3.08	0.10
<b>Злынковский</b>	<b>4</b>	<b>5.10</b>	<b>0.08</b>	<b>9</b>	<b>8.74</b>	<b>0.42</b>
Вышков	1	1.80	-	3	6.76	0.50
Денисковичи	1	8.61	0.004	2	21.7	1.33

Медвежье	-	-	-	1	5.78	
Рогов	2	4.36	0.07	2	7.09	0.25
Саньково	-	-	-	1	1.73	-
<b>Клетнянский</b>	<b>3</b>	<b>8.51</b>	<b>0.61</b>	<b>1</b>	<b>22.7</b>	<b>0.53</b>
Клетня	3	8.51	0.61	1	22.7	0.53
<b>Климовский</b>	<b>6</b>	<b>5.08</b>	<b>0.15</b>	-	<b>5.97</b>	-
Лобановка	1	5.82	0.15	-	-	-
Сачковичи	1	8.22	-	-	-	-
Старые Юрковичи	3	4.27	-	-	-	-
Фоевичи	1	3.62	-	1	5.97	-
<b>Клинцовский</b>	<b>1</b>	<b>6.27</b>	<b>0.04</b>	<b>1</b>	<b>4.51</b>	<b>0.46</b>
Клинцы	-	-	-	1	6.26	0.46
Ущерпье	1	6.27	0.04	-	-	-
<b>Комаричский</b>	<b>1</b>	<b>4.82</b>	<b>0.04</b>	-	-	-
Угревище	1	4.82	0.04	-	-	-
<b>Красногорский</b>	<b>7</b>	<b>5.66</b>	<b>0.07</b>	-	<b>8.89</b>	<b>0.69</b>
Кургановка	1	8.99	-	1	6.97	-
Летяхи	1	9.38	0.15	1	13.5	0.61
Макаричи	1	5.82	-	-	-	-
Перелазы	2	3.84	-	1	2.43	-
Яловка	2	3.88	0.04	2	11.8	0.76
<b>Новозыбковский</b>	<b>14</b>	<b>5.04</b>	<b>0.40</b>	<b>10</b>	<b>10.1</b>	<b>0.58</b>
Замишево	1	4.21	0.30	2	14.9	0.55
Каташин	1	13.7	-	1	7.94	-
Манюки	3	4.36	-	-	-	-
Новозыбков	1	5.32	0.76	-	-	-
Старые Бобовичи	2	2.53	0.09	3	4.97	0.03
Старый Вышков	2	5.76	0.08	2	13.8	0.60
Старый Кривец	2	5.11	-	-	-	-
Тростань	2	3.78	0.58	2	10.3	0.89
<b>Рогнединский</b>	<b>1</b>	<b>9.06</b>	<b>0.22</b>	<b>1</b>	<b>6.29</b>	<b>2.13</b>
Вороново	1	9.06	0.22	-	-	-
Троицкое	-	-	-	1	6.29	2.13
<b>Стародубский</b>	<b>1</b>	<b>3.18</b>	-	<b>1</b>	<b>4.42</b>	<b>0.98</b>
Мишковка	1	3.18	-	1	4.42	0.98
<b>Трубчевский</b>	<b>2</b>	<b>4.47</b>	<b>0.07</b>	-	-	-
Красное	2	4.47	0.07	-	-	-

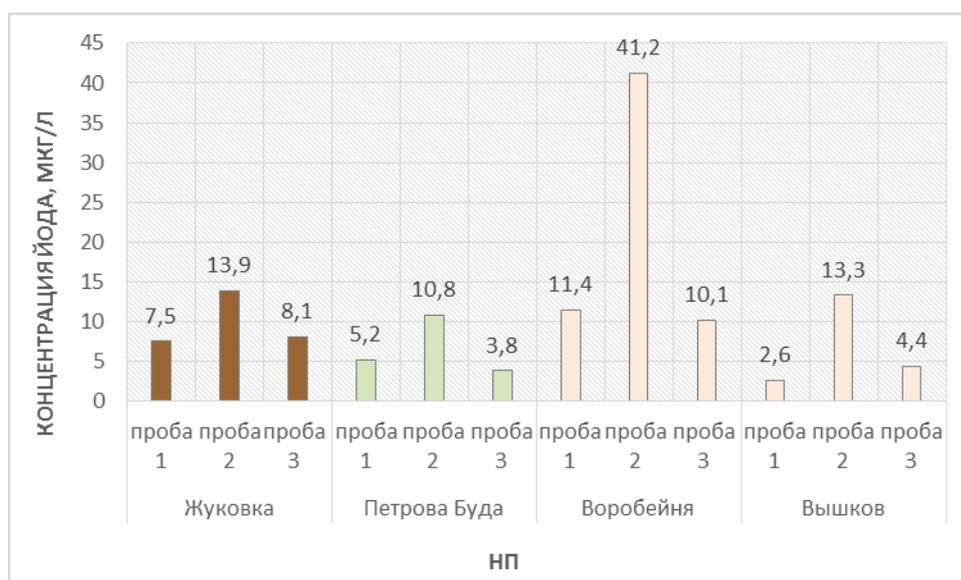


Рисунок 6.1. Варьирование содержаний йода в питьевых водах из верхнедевонских отложений (коричневый цвет), верхнемеловых (салатовый цвет) и четвертичных (светло-оранжевый цвет) отложений в пределах отдельных НП

**Селен.** Как было показано в главе 3, более обеспечены селеном исследованные воды четвертичных отложений, медианная концентрация микроэлемента в которых составила 0.49 мкг/л, а наименее - артезианские воды верхнедевонских отложений с медианной концентрацией 0.09 мкг/л. Таким образом, более значимым источником микроэлемента могут выступать подземные питьевые воды четвертичных отложений. Расчет среднего содержания селена в питьевых водах отдельных районов показал, что наиболее высокие концентрации селена в питьевых водах характерны для НП Выгонического (0.88 мкг/л), Клетнянского (0.61 мкг/л), Брянского (0.77 мкг/л) и Красногорского (0.69 мкг/л) районов (табл.6.1).

В целом содержание селена в питьевых водах как централизованного, так и нецентрализованного водоснабжения, ни в одном из общего числа обследованных источников не достигает оптимального значения (2.5-3.3 мкг/л).

Диапазон варьирования селена в питьевых водах отдельных районов и НП более узкий, чем йода. Максимальный интервал концентраций селена обнаружен в питьевых водах НП Новозыбковского района (табл. 6.1).

## 6.2. Анализ соответствия качества питьевых вод Брянской области гигиеническим нормативам по содержанию некоторых других химических элементов и ионов

**Кальций и магний.** Содержание щелочноземельных металлов в исследованных питьевых водах, включающих источники как централизованного, так и децентрализованного питьевого водоснабжения, находились в пределах норм физиологической полноценности воды (25-130 мг/л) (СанПиН 2.1.4.1116-02) (табл. 6.2), за исключением нескольких проб подземных вод четвертичных (5), меловых отложений (3), в которых уровни металлов несколько превышали установленные значения (до 2 раз).

Таблица 6.2. Соответствие питьевых вод из разных вмещающих пород показателям физиологической полноценности вод по содержанию в них щелочноземельных металлов

Показатель	Гигиенический норматив (СанПиН 2.1.4.1116-02) (мг/л)	Подземные воды			
		Тип водовмещающих пород			
		D	K	P	Q
Ca	<b>25-130</b>	$\frac{28-83}{47}$	$\frac{36-140}{75}$	$\frac{56-88}{66}$	$\frac{19-212}{74}$
Mg	<b>5-65</b>	$\frac{9-49}{38}$	$\frac{3-37}{14}$	$\frac{6-18}{9}$	$\frac{0.9-60}{14}$

Примечания: 1. D-девонские отложения, K-меловые отложения, P-палеогеновые отложения, Q-четвертичные отложения. 2. Числитель - минимальные и максимальные концентрации, знаменатель - средние значения.

**Марганец.** Анализ содержания общего марганца в питьевых водах централизованного и децентрализованного водоснабжения выявил превышение существующего гигиенического норматива (0.1 мг/л) хотя бы по одному водному источнику в 23% из общего числа обследованных НП, расположенных в южных (Красногорский р-н, Гордеевский р-н), юго-западных (Новозыбковский р-н, Злынковский р-н), северо-восточных (Брянский р-н) и центральных (Жирятин-

ский р-н) частях области, что согласуется с литературными данными (рис.3.6). Таким образом, установлена приуроченность повышенных концентраций общего марганца в водах к областям распространения верхнемеловых, палеогеновых и четвертичных отложений (табл. 6.2). Максимальное содержание общего марганца, обнаруженное в водопродных водах меловых отложений Жирятинского района (НП Мехово), превышало ПДК в 7 раз.

При детальной оценке качества вод источников децентрализованного питьевого водоснабжения по данному показателю установлено превышение содержания суммарного марганца в 8 из 60 проб колодезных вод (1-5 ПДК). По марганцу превышение гигиенического норматива в водопродных водах обнаружено в 5 из 27 водных проб (2-8 ПДК), в водах, отобранных из частных колонок, в 7 из 38 водных проб (1.4-4 ПДК).

Таблица 6.2. Содержание марганца, железа, кремния и стабильного стронция в питьевых водах из разных водовмещающих пород (мг/л)

Показатель	Гигиенический норматив (СанПиН 2.1.4.1074-01) (мг/л)	Подземные воды			
		Тип водовмещающих пород			
		D	K	P	Q
Mn	<b>0.1</b>	$\frac{0.001-0.2}{0.03}$	$\frac{0.0009-0.4}{0.07}$	$\frac{0.001-0.5}{0.1}$	$\frac{0.0009-0.8}{0.1}$
Fe	<b>0.3</b>	$\frac{0.009-2.6}{0.4}$	$\frac{0.009-8}{0.8}$	$\frac{0.01-1.3}{0.4}$	$\frac{0.009-2.7}{0.7}$
Sr	<b>7.0</b>	$\frac{0.2-12}{3.1}$	$\frac{0.1-2}{0.6}$	$\frac{0.2-0.9}{0.3}$	$\frac{0.1-2.3}{0.4}$
Si	<b>10</b>	$\frac{0.8-4.8}{3.3}$	$\frac{6-14}{9.9}$	$\frac{7-19}{12}$	$\frac{2.2-21}{9.6}$

Примечания: 1. D-девонские отложения, K-меловые отложения, P-палеогеновые отложения, Q-четвертичные отложения. 2. Числитель - минимальные и максимальные концентрации, знаменатель - средние значения.

**Железо.** В ходе дальнейшей оценки качества химического состава питьевых вод выявлено, что в 52% НП рассредоточенных по всей области обнаружено превышение гигиенического норматива по содержанию в питьевых водах общего железа (0.3 мг/л). Наибольшее обогащение химическим элементом отмечено в водах НП юго-западных (Новозыбковский р-н, Климовский р-н, Злынковский р-н), центральных (Жирятинский р-н) и северо-восточных (Брянский р-н) частях области, что согласуется с данными о проявлении на этих территориях естественных геохимических аномалий железа в природных водах (рис.3.6). Высокими уровнями элемента характеризуются пробы питьевых вод меловых и четвертичных отложений (табл. 6.2). Максимальная концентрация общего железа отмечена в подземных водах меловых отложений Клетнянского (НП Клетня) и Жирятинского (НП Воробейня) районов, где кратность превышения гигиенического норматива составила 26 и 25 ПДК соответственно.

Обращает на себя внимание значительный диапазон варьирования железа в пробах питьевых вод из одного типа вмещающих пород отдельных НП (рис.6.2). Так, наиболее широким разбросом концентраций общего железа характеризовались подземные воды маастрихт - туронской толщи меловых водоносных горизонтов в районе НП Воробейня (0.3-7.7 мг/л) и НП Клетня (0.3-7.9 мг/л) (рис. 6.2), что может быть связано с разным техническим состоянием систем подачи воды.

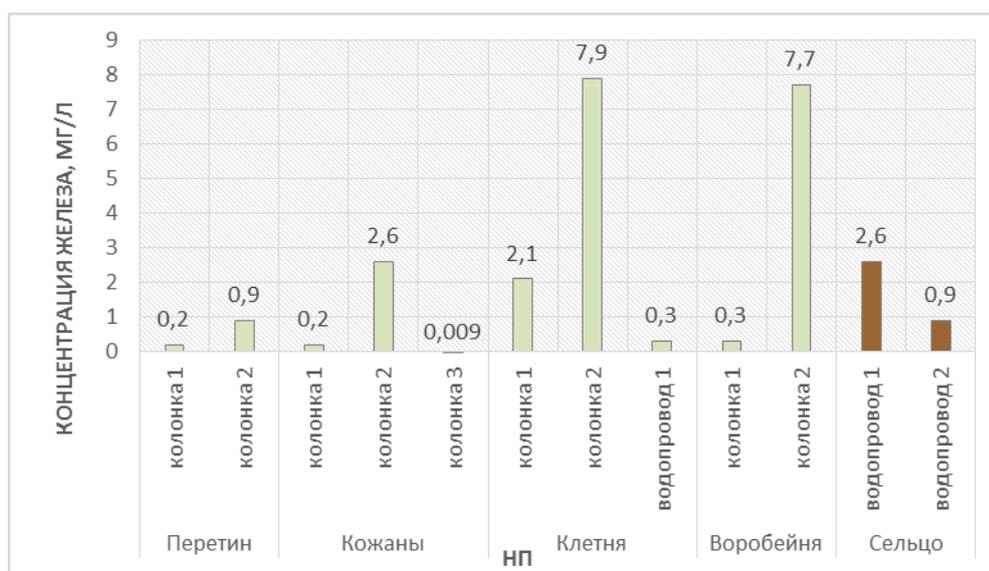


Рисунок 6.2. Распределение железа в подземных водах, приуроченных к верхнемеловым (салатовый цвет) и верхнедевонским (коричневый цвет) вмещающим породам в пределах одного НП

Оценка соответствия качества химического состава питьевых вод по содержанию железа отдельно в водах централизованного и нецентрализованного водоснабжения показала, что в 12 из 26 проб водопроводных вод, в 22 из 40 проб, отобранных из частных колонок, и в 9 из 54 проб колодезных вод уровни железа превышают гигиенический норматив (2-26 ПДК, 1-25 ПДК и 1-9 ПДК соответственно).

**Кремний.** Анализ качества химического состава питьевых вод из различных источников централизованного и децентрализованного водоснабжения показал превышение уровня гигиенического норматива (10 мг/л) (СанПиН 2.1.4.1074-01) в 56% из общего числа обследованных НП. Стоит отметить, что в большинстве случаев эти превышения были незначительными и не достигали 2 ПДК. Районы, питьевые воды которых оказались в наибольшей степени обогащены кремнием, расположены, преимущественно, в юго-западной (Злынковский р-н, Новозыбковский р-н, Климовский р-н) и центральной (Жуковский р-н, Клетнянский р-н, Жирятинский р-н) частях области, что не противоречит литературным данным о распространении природных геохимических аномалий кремния в водах на территории изучаемого региона (рис.3.6). По нашим данным наибольшая обогащен-

ность кремнием характеризует подземные воды в зоне распространения палеогеновых водоносных горизонтов (табл. 6.2). Максимальная концентрация кремния зафиксирована в подземных водах четвертичных отложений на территории Клетнянского района (НП Клетня) (2 ПДК).

Варьирование концентраций кремния в питьевых водах, сформированных в пределах одного гидрогеологического комплекса в отдельном НП, отличалось значительно более узким диапазоном величин по сравнению с железом (рис.6.3).

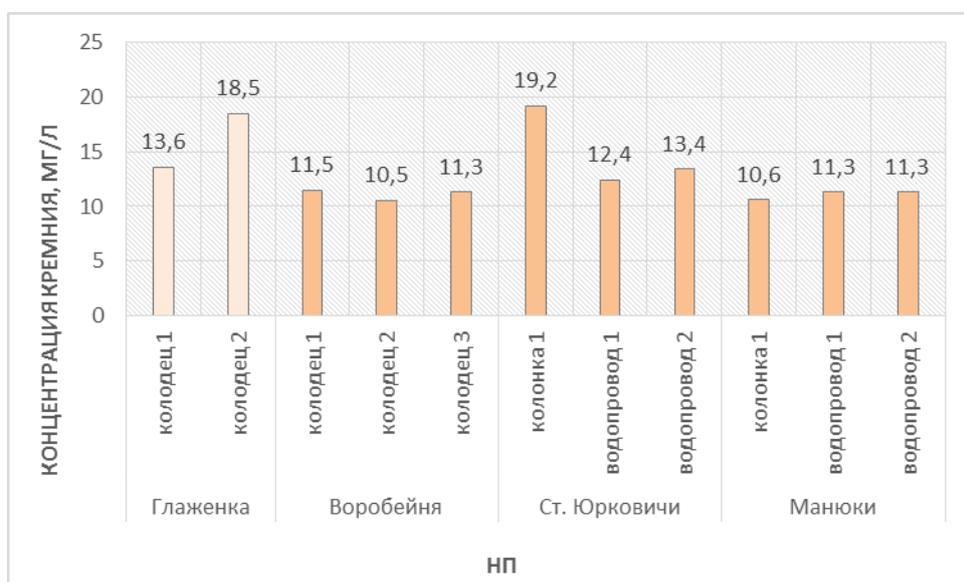


Рисунок 6.3. Распределение кремния в подземных водах, приуроченных к четвертичным (светло-оранжевый цвет) и палеогеновым (оранжевый цвет) вмещающим породам в пределах одного НП

В ходе детального анализа установлено несоответствие качества химического состава питьевых вод по содержанию кремния в 8 из 26 проб водопроводных вод (1-1.5 ПДК), в 13 из 25 проб вод, отобранных из частных колонок (1-1.5 ПДК), и в 15 из 40 проб колодезных вод (1-2 ПДК).

**Стронций.** Содержание стронция в питьевых водах, отобранных из разных типов источников на территории Брянской области, соответствовало гигиеническому нормативу, равному 7 мг/л (СанПиН 2.1.4.1074-01) за исключением 2-х проб, в которых концентрация элемента была несколько выше. Превышения уровней стабильного стронция характеризуют артезианские воды, приуроченные

к северной и северо-восточной частям области (Дятьковский и Рогнединский р-ны) и составляют 1.2 и 1.8 ПДК соответственно. Согласно литературным данным (Ершов и др., 2006) природная провинция стронциевосодержащих вод, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения, охватывает территорию Брянской области в зоне распространения Московского артезианского бассейна (север, северо-восток и восток района исследований). Средние содержания общего стронция в питьевых водах разных вмещающих пород приведены в таблице 6.2.

**Нитрат-ион.** Анализ содержания нитрат-иона в питьевых водах района исследований показал, что в 15% из общего числа обследованных НП наблюдаются превышения гигиенического норматива по данному показателю (45 мг/л) хотя бы по одному водному источнику (СанПиН 2.1.4.1074-01). Наиболее загрязненными оказались водные источники, находящиеся на территории центральной (Жирятинский р-н), западной (Гордеевский р-н, Красногорский р-н, Гордеевский р-н) и юго-западной (Новозыбковский р-н, Климовский р-н) частей области. Самым высоким уровнем нитрат-иона характеризовались питьевые воды, отобранные из колодца в Гордеевском районе (НП Кожаны), где содержание аниона превышало ПДК в 5.6 раз. При сравнении средних концентраций нитрат-иона в подземных водах разных вмещающих пород установлена приуроченность более высоких концентраций к четвертичному гидрогеологическому комплексу (табл. 6.3). Такое распределение нитратов объясняется незащищенностью первого от поверхности водоносного горизонта от вертикальной миграции загрязняющих компонентов в составе азотных удобрений, отходов коммунально-бытовых и животноводческих комплексов.

Таблица 6.3. Содержание нитрат-иона, хлорид-иона и сульфат-иона в питьевых водах из разных водовмещающих пород (мг/л)

Показатель	Гигиенический норматив (СанПиН 2.1.4.1074-01) (мг/л)	Подземные воды			
		Тип водовмещающих пород			
		D	K	Р	Q
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>45</b>	$\frac{1.2-11}{5}$	$\frac{0.1-208}{8.3}$	$\frac{1.8-171}{23}$	$\frac{0.1-252}{26}$
Cl <sup>-</sup>	<b>350</b>	$\frac{2.9-65}{17}$	$\frac{2-143}{17}$	$\frac{2.2-105}{21}$	$\frac{3.9-359}{47}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>500</b>	$\frac{7.2-85}{36}$	$\frac{0.2-409}{25}$	$\frac{1-71}{29}$	$\frac{0.3-144}{45}$

Примечания: 1. D-девонские отложения, K-меловые отложения, Р-палеогеновые отложения, Q-четвертичные отложения. 2. Числитель - минимальные и максимальные концентрации, знаменатель - средние значения.

Оценка качества химического состава питьевых вод по содержанию нитрат-иона в питьевых водах разных водных источников зарегистрированы превышения по данному показателю в 1 из 25 проб водопродных вод (3 ПДК), в 1 из 38 проб вод, отобранных из частных колонок (1-1.5 ПДК), и в 5 из 59 проб колодезных вод (1-5 ПДК).

**Хлорид-ион.** Содержание хлоридов практически во всех исследованных питьевых водах находилось в пределах нормы, которая составляет 350 мг/л (СанПиН 2.1.4.1074-01). Превышение гигиенического норматива зафиксировано только в одной пробе, отобранной в колодце на территории НП Яловка (Красногорский р-н) и может быть связано с поступлением сточных вод. При рассмотрении уровней хлоридов в питьевых водах из разных вмещающих пород наиболее высокие средние концентрации отмечены в водах четвертичного гидрогеологического комплекса (табл. 6.3).

**Сульфат-ион.** Общее содержание сульфат-иона в анализируемых водах не выходило за пределы гигиенического норматива (500 мг/л) (СанПиН 2.1.4.1074-01). Более высокими концентрациями сульфатов характеризовались подземные воды четвертичного гидрогеологического комплекса (табл. 6.3).

**Выводы:**

1. Эколого-геохимический анализ обеспеченности питьевых вод Брянской области макро- и микроэлементами показал, что в большинстве случаев уровни содержания йода и селена в питьевых водах не достигают физиологически оптимальных значений (10 мкг/л для йода и 2.5-3.3 мкг/л для селена). Для подземных вод верхнедевонских отложений характерно природно-обусловленное повышенное содержание стронция, тогда как подземные воды палеогеновых отложений отличаются более высокими концентрациями кремния и марганца. Наибольшее содержание железа установлено для подземных вод мелового гидрогеологического комплекса. Таким образом, факторами риска распространения естественно-природных эндемических заболеваний среди местного населения помимо низкой обеспеченности питьевых вод йодом и селеном, могут быть и локально повышенные концентрации марганца, железа и кремния, связанные с типом водовмещающих пород.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы были решены все поставленные задачи и получены новые данные, характеризующие варьирование химического состава вод питьевого и хозяйственно-бытового назначения для более чем 70 сельских пунктов, расположенных практически во всех районах области.

Впервые для территории Брянской области всесторонне изучено содержание и распределение йода и селена в грунтовых и поверхностных водах, сформированных в областях распространения водовмещающих пород разных типов и в ландшафтах с разным классом водной миграции, что являлось основной целью данной работы.

Таким образом, был внесен вклад в методологию гидрогеохимических исследований питьевых вод, который состоит в выявлении связи содержания биологически важных микроэлементов – йода и селена с классом водной миграции, модельными оценками теоретически возможных форм нахождения химических элементов в системе порода - почва - вода и с сорбционной способностью этих элементов взаимодействию с частицами взвеси разной размерности.

Используемый в работе комплексный подход позволил автору выявить пространственные закономерности распределения и миграции йода и селена в природных водах Брянской области, а отслеживание сезонных колебаний содержания этих элементов дало возможность получить представление об основных особенностях их временной динамики.

Впервые была разработана и использована модель термодинамического расчета форм нахождения селена и йода в системе вода – порода с учетом возможности изменения соотношения между минеральной и водной фазами нахождения (гидроксид железа и оксид марганца (IV)), что позволило количественно оценить их вклад в удаление йода и селена из водного раствора.

Выполненная работа имеет важное экологическое значение, поскольку исследованиями автора было обнаружено, что для большинства районов Брянской области содержание йода и селена в питьевых водах не достигает физиологически оптимального уровня (10 мкг/л для йода и 2.5-3.3 мкг/л для селена). Кроме того,

было установлено, что повышенные концентрации марганца, железа и кремния, иногда отмечающиеся в местных питьевых водах, могут являться дополнительными факторами риска возникновения ряда эндемических заболеваний.

Полученные результаты имеют особое значение для Брянской области в связи с тем, что при аварии на Чернобыльской АЭС 1986 г. значительная часть ее территории подверглась загрязнению радиоактивным йодом-131. Установленные параметры распределения йода и селена в водах позволяют учесть особенности поступления этих, необходимых для щитовидной железы, микроэлементов в рацион человека и животных и таким образом оценить вклад естественно-природной составляющей в распространенность эндемических заболеваний щитовидной железы среди местного населения.

### Список литературы

1. Абросимов А.Ю., Лушников Е.В., Франк Г.А. Радиогенный (Чернобыльский) рак щитовидной железы // Архив патологии. - 2001. - Т. 63. - №4. - С. 3-8.
2. Алекин О.А. Основы гидрохимии. - Л.: Гидрометеоиздат, 1970. - 444 с.
3. Али-Заде М.М. Зоб, его профилактика и лечение. - Киров, 1959. - 22 с.
4. Антипов М.А., Батова Е.А., Бахур А.Е. и др. Оценка и прогноз качества воды в районах, пораженных в результате Чернобыльской аварии (Брянская область). 1997–2001. Окончательный отчет по Проекту РУС/95/004 // Публикация Программы Развития Организации Объединенных Наций (ПРООН), ФСТиМ ОС и МПР РФ. - М., 2001. - С. 47-75.
5. Антонов Ю.Г. Определяющая роль йода при эндемическом зобе и подвижность ареалов эндемий // Биологическая роль микроэлементов. Их применение в сельском хозяйстве и медицине. - Ивано-Франковск, 1978. - Кн. 2. - С. 9-10.
6. Атлас радиоактивного загрязнения европейской части России. Белоруссии и Украины / Разработан в институте глобального климата и экологии Росгидромета и РАН под научным руководством академика Ю.А. Израэля. - М.: Федеральная служба геодезии и картографии России, 1998. - 143 с.
7. Бахматова Ю.А., Кузовлева Р.Д. Содержание селена в водных объектах Архангельской области // Труды Международного форума по проблемам науки, техники и образования (Москва, 4-7 дек. 2012 г.). - М., 2012. - С. 105-106.
8. Башкин В.Н. Биогеохимия. - М.: Научный мир, 2004. - 584 с.
9. Берёзкин В.Ю., Коробова Е.М., Колмыкова Л.И., Корсакова Н.В., Кригман Л.В. Дефицит йода в агроландшафтах Брянской области // Вестник Российского Университета Дружбы Народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. - 2016. - №3. - С. 57-65.
10. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. - М.: МГУ, 1992. - 254 с.
11. Бойко Т.Ф., Назаренко И.И., Кислова И.В. Гипергенное поведение селена // Ин-т геох, 1976. - Вып. 13.- С. 155-162.
12. Бондарев В.В. Сравнительная характеристика состояния йодного обмена населения Тамбовской области, проживающего на территории, загрязненной радионуклидами // Вестник ТГУ. - 2012. - Т.17. - Вып. 1. - С. 295-296.
13. Бородулина Г.С., Вапиров В.С., Венкович А.А. Селен в подземных водах Карелии // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. - 2015. - № 6 (151). - С. 10-14.
14. Брадуса А.Е., Фелинг Ф., Бакстер Дж. Д., Фролина Л.А. Эндокринология и метаболизм. - М.: ПРЕСС, 1985. - Т.1. - 520 с.
15. Брызгалин О.В. К возможности оценки термодинамических констант диссоциации электролитов при температурах до 800 С и 5 кбар на основе электростатической модели // Геохимия. - 1989. - №3. - С.393-401.
16. Варшал Г.М., Инцкирвели Л.Н., Сироткина И.С., Колосов И.В., Кощева И.Я. Об ассоциации фульвокислот в водных растворах // Геохимия. - 1975. - №10. - С. 1581-1584.

17. Василенко И.Я. Канцерогенное действие радиоактивных изотопов йода. // Вопросы онкологии. - 1988. - №6. - С. 643-645.
18. Василенко И.Я., Василенко О.И. Радиоактивный йод // Энергия: экономика, техника, экология. - 2003. - №5. - С. 57-62.
19. Василенко О.И. Радиационная экология. Учебная литература для студентов медицинских вузов. - М.: Медицина, 2004. - 216 с.
20. Вернадский В. И. Геохимия йода и брома. - М.: Наука, 1967. - 176с.
21. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. - М.:Наука, 1965. - 375 с.
22. Виноградов А.П. Геохимическая обстановка в районах эндемического зоба // Изв. АН СССР. Сер. Геогр. и геофиз. - 1946. - Т.10. - №4. - С. 341-355.
23. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. - М.: Изд-во АН СССР, 1957. - 237 с.
24. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. - М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1950. - 279 с.
25. Виноградов А.П. Йод в морских илах. О происхождении йод-бромных вод нефтеносных районов // Тр. биогеохим. лаб. АН СССР. - 1939. - Т.5. - С. 19-32.
26. Виноградов А.П. Йод в природе // Природа. - 1927. - №9. - С. 670-678.
27. Виноградов А.П. Физиологическое значение никеля, кобальта, меди и цинка в животных организмах // Природа. - 1928. - № 1. - С. 52-63.
28. Виноградов А.П. Химический элементарный состав организмов и периодическая система Д. И. Менделеева // Тр. Биогеохим. лаб. - 1935. - Т.3. - С. 5-30.
29. Волкова Н.И. Структурно-генетический ряд ландшафтов полесий и ополей // Современные проблемы физической географии. - М.: Изд-во Моск.ун-та, 1989. - С. 122 -135.
30. Волкотруб Л.П., Караваев Н.Р., Зинченко Н.С., Ягудина А.Т. Гигиенические аспекты йоддефицитных заболеваний // Гигиена и санитария. - 2000. - № 3. - С. 28–31.
31. Воробьев Г.Т. Почвы Брянской области. - Брянск: Грани, 1993. - 163 с.
32. Герасимов Г.А., Фадеев В.В., Свириденко Н.Ю., Мельниченко Г.А., Дедов И.И. Йоддефицитные заболевания в России. Простое решение сложной проблемы. - М., 2002. -168 с.
33. Герасимов Г.А., Фигге Д.Ж. Чернобыль: 20 лет спустя. Роль дефицита йода в развитии заболеваний щитовидной железы после аварии на Чернобыльской АЭС / Г.А. Мельниченко (редактор). - М., 2006. - 40 с.
34. Гильманова Г.М. Эндемический зоб и содержание йода в воде, почве и пищевых продуктах Альметьевского и Лениногорского районов татарской АССР // Материалы науч.-практ.конф. по проблеме эндем. зоба и микроэлементов. - Казань, 1964. - С. 128-130.
35. Голубкина Н.А., Капитальчук И.П., Капитальчук М.В. Селен в почвах на разных высотных уровнях рельефа Днестровско-Прутского междуречья // Вестник МГОУ. Серия Естественные науки. Раздел III: География. - 2012. - №1. - С.98-101.

36. ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.
37. ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб.
38. Государственная геологическая карта Российской Федерации [карты]. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение) // Серия Центрально-Европейская. Лист N-36,(M-36) - Смоленск. С.-Пб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2011.
39. Государственная почвенная карта СССР [карты] // Лист N-36. - М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 1953.
40. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Брянской области в 2011 году» // Комитет природопользования и охраны окружающей среды, лицензирование отдельных видов деятельности Брянской области. - Брянск, 2012. - 285 с.
41. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Брянской области в 2009 году» // Комитет природопользования и охраны окружающей среды, лицензирование отдельных видов деятельности Брянской области. - Брянск, 2010. - 296 с.
42. Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. - М.: Научный мир, 2000. - 304 с.
43. Громова О.А., Торшин И.Ю., Кошелева Н.Г. Молекулярные синергисты йода: новые подходы к эффективной профилактике и терапии йоддефицитных заболеваний у беременных // РМЖ: Мать и дитя. Акушерство и гинекология. - 2011. - №3 (59). - С. 80-87.
44. Гуляева Л.А., Иткина Е.С. Галогены в морских и пресноводных отложениях // М.: Геохимия. - 1962. - № 6. - С. 524-528.
45. Гуляева Л.А., Иткина Е.С. Йод и бром в нефтях Советского Союза // Геохимия иода и брома в осадочной толще нефтеносных областей. - М.: ИГиРГИ, 1971. - С. 5-11.
46. Гуревич Г.П. Некоторые данные о роли почвенного и водного факторов в этиологии эндемического зоба в Приморском крае // Проблемы эндокринологии и гормонотерапии. - 1968. - Т.4. - №5. - С. 106-109.
47. Гуревич Г.П. Эндемический зоб и его профилактика. - М.: Наука, 1968. - 22 с.
48. Дедов И.И., Мельниченко Г.А., Трошина Е.А., Платонова Н.М., Абдулхабирова Ф.М., Мазурина Н.В. Результаты мониторинга йоддефицитных заболеваний в Российской Федерации (2000-2005). - М., 2005. - 124 с.
49. Дедов И.И., Свириденко Н.Ю., Герасимов Г.А., Оценка йодной недостаточности в отдельных регионах России // Проблемы эндокринологии. - 2000. - №6. - С. 3-7.
50. Дедов И.И., Шарапова О.В., Корсунский А.А., Петеркова В.А. Йоддефицитные заболевания у детей Российской Федерации. - М., 2003. - 223 с.
51. Дедов И.И., Юденич О.Н., Герасимов Г.А., Смирнов Н.П. Эндемический зоб. Проблемы и решения // Проблемы эндокринологии. - 1992. - Т.38. - № 3. - С. 6-15.

52. Денисова О.А., Барановская Н.В., Рихванов Л.П., Черногорюк Г.Э., Калянов Е.В. Проблема патологии щитовидной железы с позиций геоэкологии и геохимии // Разведка и охрана недр, 2011. - №8. - С. 60-63.

53. Дидигова Л.А., Ялхороева М.А., Шадиева А.И., Мартазанова Р.М., А.М. Саламов. Содержание фтора и йода в водных объектах республики Ингушетия // Вестник ТГУ. - 2014. - Т.19. - Вып.5. - С. 1675-1678.

54. Дину М.И. Влияние функциональных особенностей гумусовых веществ на формы нахождения металлов в природных водах // Монография. - Тюмень: Изво Тюменского Государственного Университета, 2012. - С. 13.

55. Добровольский Г.В, Урусевская И.С. География почв. - М.:Из-во МГУ, 1984. - 415 с.

56. Дорощенко В.Н. Динамика заболеваемости раком щитовидной железы населения Брянской области до и после Чернобыльской катастрофы (тезисы) // Материалы ежегодной конференции ДиаМА “Актуальные проблемы деятельности диагностических центров в современных условиях”. - Тула, 2001. - с.16.

57. Дразин Н.М. Зобная болезнь, ее предупреждение и лечение. - Минск: Здоровье, 1958. - 14 с.

58. Духарева О.В. Йододефицитные состояния у детей: контроль и эффективность профилактики / Автореф...к.м.н. - М., 2009. - 87 с.

59. Ермаков В. В. Биогеохимия селена и его значение в профилактике эндемических заболеваний человека // Электронный научно–информационный журнал. - 2004. - № 1 (22). - С. 1–17.

60. Ермаков В.В. Флуориметрическое определение селена в продуктах животноводства, органах (тканях) животных и объектах окружающей среды // Методические указания по определению пестицидов в биологических объектах. - М.: ВАСХНИЛ, 1987. - С. 8-18.

61. Ермаков В.В., Ковальский В.В. Биологическое значение селена. - М.: Наука, 1974. - 298 с.

62. Ершов А.В., Силин И.И., Кривова Ю.С., Губарева Т.И. Аномалии природного стронция в питьевых водах Калужской области // Вестник новых медицинских технологий. – 2006. - Т.ХІІІ. - № 4. - С.161-165.

63. Ефимова Н.В., Николаева Л.А., Шин А.С. Гигиеническая оценка содержания йода в воде и продуктах питания на йоддефицитной территории // Сибирский медицинский журнал. - 2014. - №3. - С. 88-91.

64. Зуев Б.К. Способ и устройство для определения концентрации органических веществ в жидкой пробе. Патент №2166753. Приоритет от 12.05.1998.

65. Зуев Б.К., Михайлова А.В., Филоненко В.Г. Устройство для количественного определения органических примесей в растворителях. Патент №46101 Приоритет от 26.11.2004.

66. Зуев Б.К., Моржухина С.В. Окситермография - новый метод определения органического вещества в природных объектах // Вестник Московского Государственного Областного Университета. Серия: Естественные науки. - 2009. - №4. - С. 47-52.

67. Зырин Н.Г., Имади Т.Х. Йод в некоторых почвах Русской равнины и Крыма // *Агрохимия*. - 1967. - №1. - С. 100-116.

68. Израэль Ю.А. Радиоактивное загрязнение природных сред в результате аварии на Чернобыльской атомной станции. - М.: Изд-во «Комтехпринт», 2006. - 28 с.

69. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. - М.: Мир, 1989. - 439с.

70. Каничева Н.В. Анализ состояния проблем водоснабжения населения Брянской области // *Вестник Брянской сельскохозяйственной академии*. - 2012. - №6. - С. 33-35.

71. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Шешницан С.С., Голубкина Н.А. Влияние рельефа на распределение селена в почвах Молдовы // *Вестник Московского Государственного Областного Университета. Серия: Естественные науки*. - 2015. - №3. - С.116-119.

72. Карпова Е.В. Эндемический зоб и меры борьбы с ним. - Ярославль, 1957. - 15 с.

73. Карцев А.А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. - М.: Недра, 1972. - 280 с.

74. Кашин В.К. Биогеохимия, физиология и агрохимия йода Л.: Наука, 1987. - 261 с.

75. Квашнин С.В., Кошечева Г.С. Загрязнение питьевой воды Приишимья минеральными соединениями азота // *Сибирский экологический журнал*. - 2006. - № 5. - С. 685-693.

76. Ковалевский А.Л., Чимитдоржиева Г.Д. О подвижных формах химических элементов в растениях // *Микроэлементы в Сибири*. - Улан-Удэ, 1968. - С.48-65.

77. Ковальский В.В. Биологическая роль йода // *Биологическая роль йода. Научные труды ВАСХНИЛ*. - М.: Колос, 1972. - С. 3-32.

78. Ковальский В.В. Геохимическая среда и жизнь. - М., 1982. - 78 с.

79. Ковальский В.В., Андрианова Г.А. Микроэлементы в почвах СССР. - М., 1970. - 178 с.

80. Ковальский В.В., Блохина Р.И. Геохимическая экология эндемического зоба // *Тр. биогеохим. лаб. АН СССР*. - М.: Наука, 1974. - Т. 13.- С. 191-216.

81. Ковда В.А., Якушевская И.В., Тюрюканов А.Н. Микроэлементы в почвах Советского Союза. - М., 1959. - 66 с.

82. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Корсакова Н.В., Берёзкин В.Ю., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Седых Э.М. Оценка содержания йода и селена в водах питьевого назначения Брянской области в зависимости от водовмещающих пород и условий миграции // *Актуальные проблемы экологии и природопользования*, Вып. 16. - М.: РУДН, 2014. - С. 140-143.

83. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Кригман Л.В., Березкин В.Ю., Седых Э.М. Особенности водной миграции йода и селена в геохимически контрастных ландшафтах Брянской области, подвергшихся техногенному радионуклидному загрязнению // *Тезисы докладов Четвёртой Российской молодёжной научно-*

практической Школы с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования», ИГЕМ РАН. - М.: ООО «Формула печати», 2014. - С. 157-159

84. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Рыженко Б.Н. Содержание и особенности распределения йода в природных водах Брянской области // Вестник Тюменского государственного университета. Серия экология и природопользование. - 2016. - Т.2. - №1. - С. 8-19.

85. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Рыженко Б.Н., Березкин В.Ю., Черкасова Е.В., Сараева А.Е., Громяк И.Н. Термодинамическое моделирование форм нахождения йода и селена в системе вода-порода и его ландшафтно-геохимическая интерпретация // Тезисы докладов IX международной биогеохимической школы «Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии». - Барнаул, 2015. - Т. II. - С.158-161.

86. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Рыженко Б.Н., Березкин В.Ю., Шкинев В.М., Громяк И.Н. Особенности дифференциации йода в природных водах по фракциям разной размерности // Геохимия. - 2017. - №5. - С. 470-476.

87. Комракова С.Г., Лукашев К.И. Йод в природных водах и почвах Белорусского Поозерья. - М.: Наука и техника, 1985. - С. 85-86.

88. Конарбаева Г.А. Галогены в природных объектах юга Западной Сибири / Дисс... д.б.н. - Новосибирск, 2008. - 365 с.

89. Кондратьев В.Г. Общая гигиена. - М.: Медицина, 1970. - 284 с.

90. Коробова Е.М., Березкин В.Ю., Колмыкова Л.И., Корсакова Н.В. Изучение распределения йода в почвах и луговой растительности геохимически контрастных ландшафтов в связи с оценкой йодного статуса Брянской области // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность. - 2013. - №4. - С. 60-66.

91. Коробова Е.М., Березкин В.Ю., Колмыкова Л.И., Корсакова Н.В., Кригман Л.В. Дефицит йода в агроландшафтах Брянской области // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность. - 2016. - №3. - С. 57-65.

92. Коробова Е.М., Березкин В.Ю., Корсакова Н.В., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Седых Э.М., Чесалова Е.И. Об особенностях распределения йода и селена в геохимически контрастных ландшафтах Брянской области // Геохимия ландшафтов и география почв (к 100-летию М.А. Глазовской). Доклады Всероссийской научной конференции. - М.: МГУ, 2012. - С. 169-171.

93. Коробова Е.М., Данилова В.Н., Корсакова Н.В., Хушвахтова С.Д., Березкин В.Ю., Кригман Л.В. Первые результаты изучения геохимической контрастности распределения йода и селена в ландшафтах на примере Брянской области // Вестник ОНЗ РАН. - 2011. - №3. - NZ6044. doi:10.2205/2011NZ000174.

94. Коробова Е.М., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В., Седых Э.М., Корсакова Н.В., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Березкин В.Ю. К вопросу о формах нахождения йода и селена в природных водах и их концентрирование на ландшафтно-геохимических барьерах // Геохимия. - 2014. - № 6. - С. 554-568.

95. Корренс К.У. Геохимия галогенов // Физика и химия Земли: Пер. с англ. - М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. - С. 239-307.

96. Крайнов С.Р., Гудзь З.Г., Закутин В.П., Еникеев Н.И., Прбыткова С.М. Геохимия селена в подземных водах // Геохимия. - 1983. - №3. - С. 359-374.
97. Крайнов С.Р., Королькова М.Х. Особенности распространения некоторых микроэлементов в минеральных водах Малого Кавказа // Вопросы геохимии подземных вод. - М.:Наука, 1964. - С. 72-93.
98. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. Издание второе, дополненное. - М.:ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. - 672 с.
99. Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. - М.:Недра, 1980. - 285 с.
100. Краснов В.М. Здоровье и развитие детей, проживающих в йоддефицитном регионе с разной антропогенной нагрузкой / Автореф...д.м.н. - М., 2001. -42 с.
101. Краснов В.М. Современное состояние проблемы йоддефицитных заболеваний // Педиатрическая фармакология. - 2010. - № 1. - С. 108-112.
102. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. - Москва: Изд-во Химия, 1970. - 472 с.
103. Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В., Депмайер В. Физико-химические условия образования минералов селена в приповерхностных обстановках // Вестник СПбГУ. - 2007. - Серия 7. - Вып. 2. - С. 70-90.
104. Кудельский А.В. Гидрогеология, гидрогеохимия йода. - М.:Наука и техника, 1976. - 216 с.
105. Кудельский А.В., Козлов М.Ф. Геохимия, формирование и распространение йодобромных вод. - Минск:Наука и техника, 1970. - 134 с.
106. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. - Л.:Гидрометеиздат, 1986. - 272 с.
107. Липатникова О.А., Гричук Д.В. Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях на примере Ивановского водохранилища // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. - 2011. - № 2. - С. 51-59.
108. Лозовский Л.И. Йод в почвах БССР / Автореф...к.б.н. - М., 1971. - 21 с.
109. Маленченко А.Ф., Василенко И.Я., Василенко О.И. Обмен йода и течение патологических процессов в щитовидной железе у людей в регионах зобной эндемии при поражении радиойодом // Радиационная биология. Радиоэкология. - 2007. - Т. 47. - №4. - С. 435-443.
110. Мальцев Л.М. Пластовые воды плиоценовых отложений Небитдагской складки // Тр. Ин-та геологии АН ТССР. Ашхабад, 1960. - Т.3. - С. 288-304.
111. Матюхин В.А. Биоклиматология человека в условиях муссонов. - Л.: Наука, 1971. - 136 с.
112. Меркулов М.Ф. Применение радиоактивных изотопов в клинических и экспериментальных исследованиях. - М., 1958. -126 с.
113. Мехтиев Ш.Ф. О некоторых закономерностях в распределении йода и брома в водах стратиграфических элементов Кавказа // Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. геол.-геогр. - 1959. - №3. - С. 3-7.

114. Миллер А.Д., Шнейдер Л.А., Вычужанина И.П. и др. Методы определения общего содержания и подвижной фазы йода и брома в горных породах и природных водах для целей геохимических поисков. - Л.:ОНТИ ВИТР, 1968.-55 с.
115. Мохнач В.О. Соединения йода с высокополимерами, их антимикробные и лечебные свойства. - Л.: АН СССР, 1962. - 178 с.
116. МУК 4.1.033-95. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. Определение селена в продуктах питания. Методические указания.
117. Мун А.И., Базилевич З.А. Йод в поверхностных рассолах и водах Центрального Казахстана // Геохимия. - 1963. - №5. - С.500-506.
118. Мун А.И., Бектуров А.Б. Распределение микроэлементов в водоемах Казахстана. - Алма-Ата: Наука, 1971. - 290 с.
119. Мун А.И., Мазурова А.Л., Морозов Н.М. Распространение микроэлементов в термальных и холодных источниках Казахстана. - Алма-Ата: Изд-во: АН КазССР, 1964. - С. 70-87.
120. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. Серия: Аналитическая химия элементов. - Наука, 1971. - 248 с.
121. Назаров А.Н., Майорова Н.М., Свириденко Н.Ю. и др. // Проблемы эндокринологии - 1994. - Т. 40. - № 4. - С.11-13.
122. Никитина Л.П., Иванов В.Н., Аникина Л.В. Селен в горных породах и почвах // Селен в жизни человека и животных. -М.: ВИНТИ РАН, 1995. - С. 17–19.
123. Николаев О.В. Эндемический зоб. - М.:Медгиз, 1955. - 260 с.
124. Новиков Ю.В. Савченков М.Ф., Андреева В.Б., Бровина Ф.Я., Мануева Р.С., Муратов В.В., Муратова Н.М., Накипелов М.И., Савченкова С.В., Селиверстова Т.Г. Гигиеническая оценка содержания йода в окружающей среде и влияние на здоровье детей // Гигиена и санитария. - 2001. - №3. - С. 60-63.
125. Нуриев А.Н., Шик Э.И., Абдуллаева Р.С. О некоторых закономерностях распределения микро- и макросостава вод нефтяных месторождений Азербайджана // Геохимия. - 1970. - №11. - С. 1357-1364.
126. Олюнина З.В., Бананьян Т.А. Проблема эндокринологии и гормонотерапии. - 1938. - № 2. - С. 24-35.
127. Оценка и прогноз качества воды в районах, пораженных в результате Чернобыльской аварии (Брянская область; 1997-2001) / Окончательный отчет по проекту РУС/195/004. - Москва, 2001. - 201 с.
128. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. - М.:Высшая школа, 1975. - 341 с.
129. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. - М.: Недра, 1972. - 268 с.
130. Перельман А.И. Геохимия. - М.: Высшая школа, 1979. - 423 с.
131. Петрухин В.А. Фоновое загрязнение тяжелыми металлами природных сред. - Л.: Гидрометеиздат, 1982. - Вып.1. - С.147-165.
132. Писарская И.В. Эндемический зоб. М., 1990. - 22 с.
133. Питьева К.Е. Гидрогеохимия. - М.: Изд-во МГУ, 1978. - 328 с.
134. Платонова Н.М. Йодный дефицит: современное состояние проблемы. Клиническая и экспериментальная тиреоидология. - 2015. - Т.11. - №1. - С. 12-21.

135. Платонова Н.М. Йододефицитные заболевания (профилактика, диагностика, лечение и мониторинг) / Автореф...д.м.н. - М., 2010. - 46 с.
136. Покатиллов Ю.Г. Содержание йода в почвах Баргузинской котловины Бурятской АССР // *Агрохимия*. - 1979. - №8. - С. 96-99.
137. Полосина А.В. Селен в почвообразующих породах и почвах Новосибирской области // *Сибирский экологический журнал*. - 2009. - №2. - С. 293-297.
138. Постановление от 24 февраля 2000 года № 2-1021 Об утверждении региональной программы "Обеспечение населения Брянской области питьевой водой" (с изменениями на 31 июля 2007 года).
139. Постников А.В., Илларионова Э.С. Новое в использовании селена в земледелии. - М.: ВНИИТЭИагропром, 1991. - 42 с.
140. Проскурякова Г.Ф. Два способа повышения чувствительности роданидно-нитритным методом определения микроколичеств йода // *Агрохимия*. - 1974. - №3. - С. 14-16.
141. Проскурякова Г.Ф., Никитина О.Н. Ускоренный вариант кинетического роданидно-нитритного метода определения микроколичеств йода в биологических объектах // *Агрохимия*. - 1976. - № 7. - С. 140 - 143.
142. Проскурякова Г.Ф., Швейкина Р.В., Никитина О.В. Способ определения йода в почве, воде, растениях, молоке и крови // Тез. Докл. 2-го Всес. Симпоз. По методам определения микроэлементов в природных объектах. - Самарканд, 1973. - С. 43-44.
143. Просянников Е.В., Прищеп Н.И., Воробьев Г.Т. Почвы, удобрения и их эффективное использование в земледелии Брянской области: учебное пособие. - Белгород: Изд. Белгородского СХИ, 1989. - 135 с.
144. Прошин А.Д. Медицинские последствия катастрофы на Чернобыльской АЭС среди населения Брянской области и меры, направленные на их минимизацию // *Материалы ежегодной конференции диагностической медицинской ассоциации*. - Екатеринбург, 2002. - С. 131-132.
145. Прошин А.Д., Дорошенко В.Н. Дефицит йода среди населения Брянской области. - Брянск: ООО «Ладомир», 2005. - 164 с.
146. Рахманин Ю.А., Савченков М.Ф., Муратова Н.М., Охремчук Л.В., Гаськов А.Ю., Юшков И.Н. Медико-гигиенические проблемы дефицита йода // *Гигиена и санитария*. - 2004. - №4. - С. 6-11.
147. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. - М.:Недра, 1970. - 488 с.
148. Рыженко Б.Н. Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. - М.:Наука, 1981. - 191с.
149. Рыженко Б.Н. Формы миграции и накопления химических элементов в гидротермальных флюидах // *Геология рудных месторождений*. - 2008. - Т.50. - С.179-216.
150. Савченко П.С. Йодная карта УССР // *Докл. АН СССР*. - 1956. - Т.108. - №5. - С. 889-891.
151. Савченко П.С. Методы химического и микробиологического анализа воды. - Киев, 1961. - 120 с.

152. Салдан И.П., Коршунова О.Н. Гигиеническая характеристика йоддефицитных состояний на территории Алтайского Края и обоснование мер профилактики // Здоровье населения и среда обитания. - 2012. - №7. - С. 33-35.
153. Салихов Ш.К., Яхияев М.А., Луганова С.Г., Атаев М.Г., Курбанова З.В., Алиметова К.А. Эндемический зоб в Дагестане как результат дефицита йода и селена в объектах ее биосферы // Вестник ТГУ. - 2014. - Т.19. - №5. - С. 1729-1732.
154. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения питьевого водоснабжения. Контроль качества.
155. СанПиН 2.1.4.1116-02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества.
156. СанПиН 2.1.4.1175-02. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников.
157. Свириденко Н.Ю. Йод-дефицитные заболевания: эпидемиология, диагностика, профилактика и лечение / Автореф... д.м.н. - Москва, 1999. - 49с.
158. Селезнев Ю.М., Тюрюканов А.Н. О некоторых факторах изменения форм соединений йода в почвах // Биол. науки. - 1971. - № 6. - С.128-132.
159. Селен. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Всемирная организация здравоохранения. - Женева: Изд-во Медицина, 1989. - 270 с.
160. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. - М., 2004. - 216 с.
161. Спиридонов А.А., Мурашева Е.В., Кислова О.Ф. Обогащение йодом продуктов животноводства. Нормы и технологии. Издание 3-е Расширенное и Дополненное. - Санкт-Петербург: ООО «СПС-Принт», 2012. - 140 с.
162. Сугавара К. Некоторые микроэлементы в мировом океане. - М.: Из-во Наука, 1965. - 374 с.
163. Супаташвили Г.Д., Карсанидзе Н.К. Распределение бора, брома и йода в поверхностных водах Грузии // Геохимия. - 1977. - №3. - С. 461-470.
164. Сухина С.Ю., Бондарев Г.И., Поздняковский В.М. Йод и его значение в питании человека // Вопросы питания, 1995. - №3. - С. 12-15.
165. Сучков Б.П. Гигиеническое значение селена как микроэлемента. - Киев, 1980. - 47 с.
166. Тихомиров Ф.А. Закономерности миграции йода в системе атмосфера-почва-растения-природные воды // Изв. АН СССР. Сер. биол. - 1984. - №3. - С. 410-417.
167. Тихомиров Ф.А. Радиоэкология йода. - М., 1983. - 88 с.
168. Тихомиров Ф.А., Каспаров С.В., Моисеев И.Т. Вопросы почвенной радиохимии йода // Почвоведение. - 1981. - № 6. - С. 38-47.
169. Тихомиров Ф.А., Каспаров С.В., Пристер Б.С., Сальников В.Г. Роль органического вещества в закреплении йода в почвах // Почвоведение. - 1980. - №2. - С. 54-63.

170. Тома С., Капитальчук М., Капитальчук И. Содержание селена в некоторых типах почв левобережных районов Днестра // STIINTA AGRICOLA. - 2006. - №1. - С. 11-16.

171. Торшин С.П. Селен в депонирующих средах нечерноземной зоны Европейской части и агрохимический метод коррекции дефицита селена // Экология. - 1990. - №4. - С. 253 - 258.

172. Трошин В.П. Характеристика тиреоидных раков в регионе, пострадавшем от аварии на Чернобыльской АЭС (1986-2006) / Автореф...д.м.н. - Санкт-Петербург, 2009. - 39 с.

173. Трошина Е., Платонова Н. Метаболизм йода и профилактика йододефицитных заболеваний у детей и подростков // Вопросы современной педиатрии. - 2008. - Т.7. - №3. - С. 66-75.

174. Турецкая Э.С., Данилейченко В.А. Йод, бром, кобальт и медь в питьевых водах горного района и эндемическая болезнь // Микроэлементы в животноводстве и медицине. - Киев, 1965. - С.62-67.

175. Филоненко В.Г. Экспресс-метод мониторинга суммарного содержания органических веществ в воде / Автореф...к.х.н. - М., 2003. - 122 с.

176. Флоринский В.А. Содержание йода в воде водоисточников некоторых районов Ярославской области // Тр. биогеохим. лаб. АН СССР. - 1960. - Т.11. - С. 124-127.

177. Холодова Е.А., Коломиец Н.Д., Мохорт Е.Г. Влияние дефицита селена на функцию щитовидной железы в подростковом возрасте // Клиническая и экспериментальная тиреоидология. - 2006. - Т. 2. - № 2. - С. 43-47.

178. Хохлова Е.А. Селен и щитовидная железа: точка зрения // Новая аптека. - 2013. - № 6. - С. 82-84.

179. Чаженина Е.А. Распределение селена в ландшафтно-геохимических условиях Карелии / Автореф...к.х.н. - М., 1990. - 16 с.

180. Чернобыль: радиоактивное загрязнение природных сред / Ю.А. Израэль (редактор). - Л.:Гидрометеиздат, 1990. - 296с.

181. Шабалина Е.А., Моргунова Т.Б., Орлова С.В., Фадеев В.В. Селен и щитовидная железа // Клиническая и экспериментальная тиреоидология. - 2010. - Т.7. - № 2. - С. 7-18.

182. Шарапова О.В., Дедов И.И., Корсунский А.А., Петеркова В.А., Иванов С.И., Щеплягина Л.А., Касаткина Э.П., Балева Л.С., Шилин Д.Е., Яковлева И.Н. Йоддефицитные заболевания у детей в Российской Федерации // Вопросы современной педиатрии. - 2004. - Т.3. - №3. - С. 8-14.

183. Шахтарин В.В. Сочетанное влияние облучения в малых дозах и йодной эндемии на развитие тиреоидной патологии у детей и подростков / Автореф...д.м.н. - Обнинск, 2000. - 50 с.

184. Шахтарин В.В., Фадеев А.А., Боровикова М.П., Ширяева Л.В., Омарасхабов Н.О., Билык Е.А., Симакова Г.М., Николаева Н.В. Комплексная профилактика йодной и селеновой недостаточности для нормализации морфофункционального состояния щитовидной железы / Б.Н. Давыдов, А.Ф. Цыб, В.С. Волков, В.В. Шахтарин, К.Б. Баканов, И.А. Жмакин (редакторы) // Социально-медицинские аспек-

ты состояния здоровья и среды обитания населения, проживающего в йоддефицитных регионах России и стран СНГ: материалы междунар. науч. конф. - Тверь: ООО "Издательство "Триада", - 2003. - С.87-91.

185. Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. - 2008. - № 8. - С. 898–903.

186. Шеуджен А.Х. Биогеохимия. - Майкоп: ГУРИПП «Адыгея», 2003. - 1028 с.

187. Шеуджен А.Х., Лебедевский И.А., Бондарева Т.Н. Биогеохимия и агрохимия селена // Научный журнал КубГАУ. - 2013. - №92 (8). - С. 1-11.

188. Шипачев В.Г. Об эндемическом зобе в Восточно-Сибирском крае // Вестник эндокринологии. - 1932. - Т.3. - №5. - С. 358-369.

189. Щербаков А.В. Геохимия термальных вод. - М.: Наука, 1968. - 234 с.

190. Щербаков А.В., Козлова Н.Д., Смирнова Г.Н. Газы термальных вод. - М.:Наука, 1974. - 219 с.

191. Aaseth J. Optimum selenium levels in animal products for human consumption // *Norweg. J. Agr.Sci.* - 1993. - Vol.11. - P.121-126.

192. Aggett P.J. Physiology and metabolism of essential trace elements // *Clin. endocrinol. Metab.* - 1985. - Vol.14. - №3. - P.513-543.

193. Ahlf W. Behaviour of sediment-bound heavy metals in a bioassay with algae: bioaccumulation and toxicity // *Vom Wasser.* - 1985. - Vol. 65. - P.183-188.

194. Albasel N., Pratt P.F., Westcot D.W. Guidelines for selenium in irrigation waters // *Environ. Qual.* - 1989. - Vol.18. - № 3. - P. 253-259.

195. Apello C.A.J., Postma D. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. 2nd edition. - Taylor & Francis, 2005. - 683 p.

196. Arthur J.R., Beckett G.T. New metabolic roles for selenium // *Proc Nutr Soc.* - 1994. - Vol.53. - P. 615–624.

197. Baker A.R., Tunnicliffe C., Jickells T.D. Iodine speciation and deposition fluxes from the marine atmosphere // *Journal of Geophysical Research.* - 2001. - Vol. 106. - P. 28743-28749.

198. Balasuriya S., Perera P.A., Herath J.K.B., Katugampola S.L., Fernando M.A. Role of iodine content of drinking water in the etiology of goitre in Sri Lanka // *The Ceylon Journal of Medical Science.* - 1992. - Vol.35. - P. 45-51.

199. Balistrieri L.S., Chao T.T. Selenium adsorption by goethite // *Soil Sci. Soc. Am. J.* - 1987. - Vol. 51. - P.1145-1151.

200. Banuelos G., Schrale G. Plant that remove selenium from soils // *California agriculture.* - 1989. - Vol. 43. - № 3. - P. 19–20.

201. Barkley R.A., Thompson T.G. The total iodine and iodate-iodine content of seawater // *Deep Sea Research.* - 1960. - Vol.7. - P. 24-34.

202. Belzile N., Chen Y.W., Xu R. Early diagenetic behaviour of selenium in freshwater sediments // *Appl. Geochem.* - 2000. - №15. - P.1439-1454.

203. Benjamin M.M., Bloom N.S. Effects of strong binding of anionic adsorbates on adsorption of trace metals on amorphous iron oxyhydroxide / P.H. Tewary (editor) //

Adsorption from aqueous solution. - New York: Plenum Publishing Corp., 1981. P. 41-60.

204. Benoist B., Andersson M., Takkouche B., Egli I. Prevalence of iodine deficiency worldwide // *Lancet*. - 2003. - Vol.362. - P.1859-1860.

205. Burau R.G. Environmental chemistry of selenium // *Calif. Agric.* - 1985. - Vol. 39. - №7-8. - P. 16-18.

206. Burau R.G. Selenium in arid and semiarid soils // *J. Irrigation*. - 1989. - Vol. 36. - №7. - P.786-788.

207. Burk R.F. Recent developments in trace element metabolism and function: novel roles of selenium in nutrition // *J. Nutr.* - 1989. - Vol.119. -№7. - P.1051-1054.

208. Cardis E., Kesminiene A., Ivanov V., Zvonova I., Korobova E., et al. Risk of thyroid cancer after exposure to <sup>131</sup>I in childhood // *J. of Nat. Cancer Institute*. - 2005. - Vol. 97. - № 10. - P.724-732.

209. Chandra A.K., Bhattacharjee A., Malik T., Ghosh S. Goiter Prevalence and Iodine Nutritional Status of School Children in a Sub-Himalayan Tarai Region of Eastern Uttar Pradesh // *Indian Pediatrics*. - 2008. - Vol.45. - P. 469-474.

210. Cutter G.A. Selenium in reducing waters // *Science*. - 1982. - Vol. 217. - P. 829-831.

211. Cutter G.A., Bruland K.W. The marine biogeochemistry of selenium: a re-evaluation // *Limnol. Oceanogr.* - 1984. - Vol.29. - P.1179-1192.

212. Elrashidi M.A, Adriano D.C, Workman S.M., Lindsay W.L. Chemical equilibria of selenium in soils: A theoretical development // *Soil Sci.* - 1987. - Vol.144. - №2. - P.141–152.

213. Ermakov V.V. Problems of external geochemical ecology and biogeochemical study of the biosphere // *Biogeochemistry and Geochemical Ecology*. - M.: Publ. GUN NPC TMG MZ RF, 2001. - P. 98-144.

214. Fernández-Martínez A., Charlet L. Selenium environmental cycling and bioavailability: a structural chemist point of view // *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. - 2009. - Vol. 8 - №1. - P. 81-110.

215. Fleming G.A. Essential Micronutrients II: Iodine and Selenium / B.E. Davis (editors) // *Applied Soil Trace Elements*. - New York: John Wiley and Sons, 1980. - P. 199-234.

216. Florence T.M., Batley G.E. Chemical speciation in natural waters // *CRC Critical Rev. Anal. Chem.* - 1980. -Vol.9. - №3. - P.219–296.

217. Fordyce F.M. Selenium deficiency and toxicity in the environment / Selinus (editor) // *Essentials of Medical Geology*: Elsevier, 2005. - P.373-415.

218. Fordyce F.M., Johnson C.C., Navaratna U.R.B., Appleton J.D., Dissanayake S.B. Selenium and iodine in soil, rice and drinking water in relation to endemic goiter in Sri Lanka // *The Science of the Total Environment*. - 2000. - Vol.263. - P. 127-141.

219. Frost R.R., Griffin R.A. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals // *Soil Sci. Soc. Am. J.* - 1977. - Vol.41. - P. 53 - 57.

220. Fuge R. Soils and iodine deficiency / O. Selinus, B.J. Alloway, Centeno J.A., R.B. Finkelman, R. Fuge, U. Lindh et al. (editors) // *Essential of medical geology: Impacts of the natural environment on public health*, 2005. - P. 417-433.

221. Fuge R., Johnson C.C. The geochemistry of iodine - a Review // *Environmental geochemistry and Health*. - 1986. - Vol.8. - P.31-54.

222. Gilfedder B., Lai S., Biester H., Hoffmann T. Iodine speciation in rain, snow and aerosols and possible transfer of organically bound iodine species from aerosol to droplet phases // *Atmospheric Chemistry and Physics*. - 2008. - Vol 8. - №20. - P.6069-6084.

223. Goldberg S., Glaubig R.A. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-selenium // *Soil Sci. Soc. Am. J.* - 1988. - Vol. 52. - P.954-958.

224. Gore F., Fawell G., Bartram G. Too much or too little? A review of conundrum of selenium // *Journal of water and health*. - 2010. - Vol.8. - №3. - P.405-416.

225. Gropper S.S., Anderson K., Laning W.H., Acosta P.B. Dietary selenium intakes and plasma selenium concentrations of formula-fed and cow's milk-fed infant // *J. Am. Dietetic Assoc.* - 1990. - Vol. 90. - P.1547-1550.

226. Gupta U.C., Watkinson J.H. Agricultural significance // *Outlook on agriculture*. - 1985. - Vol. 14. - № 4. - P. 183–189.

227. Gustafsson G.P., Johnsson L. Selenium retention in the organic matter of Swedish forest soils // *J. Soil Sci.* - 1992. - № 43. - P.461-472.

228. Hamilton S.J. Review of selenium toxicity in the aquatic food chain // *Sci. Total Environ.* - 2004. - Vol.326. - P.1-31.

229. Huang, T.S., Lu F.J., Tsai C.W., Chopra I.J. Effect of humic acids on thyroidal function // *J. Endocrinol. Invest.* - 1994. - Vol. 17. - P.787-791.

230. Jacobs L.W. Selenium in agriculture and the environment: Proceedings. Soil Science Society of America (SSSA) Special Publication № 23 // American Society of Agronomy, Inc. & Soil Science Society of America, Inc, Madison, Wisconsin, U.S.A., 1989. - 233 p.

231. Jaminet P. Iodine and Hashimoto's Thyroiditis. Part 2. Perfect Health diet. - May 2011 // <http://perfecthealthdiet.com>.

232. Johnson C.C., Strutt M.H., Hmeurras M., Mounir M. Iodine in the environment of the High Atlas Mountains, Morocco // *British Geological Survey Commissioned Report, CR/02/196N*. - 2002.

233. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition. - CRC Press, 2011. - 548 p.

234. Kamei-Ishikawa N., Tagami K., Uchida S. Sorption kinetics of selenium on humic acid // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 2007. - Vol. 274. - P.555–561.

235. Kaplan D.I., Serne R.G., Parker K.E., et.al. Iodide sorption to subsurface sediments and illitic minerals // *Environmental Science and Technology*. - 2000. - №34. - P. 399-405.

236. Kaplan D.I., Zhang S., Roberts K.A., Schwehr K., Xu C., Creeley D., et al. Radioiodine concentrated in a wetland // *Journal of Environmental Radioactivity*. - 2014. - №131. - 57-61.

237. Kashin V.K. Iodine in environmental objects of Transbaikalia // Chemistry for Sustainable Development. - 2008. - Vol. 16. - P. 169-179.
238. Kopsell D.A., Kopsell D.E. Selenium / A.V. Barker, D.J. Pilbeam (editor) // Handbook of Plant Nutrition. CRC Press. Taylor and Francis Group. - 2007. - P. 515-549.
239. Korobova E. Soil and landscape geochemical factors which contribute to iodine spatial distribution in the main environmental components and food chain in the central Russian plain // J. Geochem. Explor. -2010. - Vol.107. - P. 180-192.
240. Korobova E., Kolmykova L., Ryzhenko B., Shkinev V., Cherkasova E., Korsakova N., Gromyak I., Berezkin V., Baranchukov V., Makarova E. Distribution and speciation of iodine in drinking waters from geochemically different areas of Bryansk region contaminated after the Chernobyl accident in relation to health and remediation aspects // Journal of Geochemical Exploration. - 2017. DOI: 10.1016/j.gexplo.2016.12.014
241. Kumar A.R., Riyazuddin P. Speciation of selenium in groundwater: Seasonal variations and redox transformations // Journal of Hazardous Materials. - 2011. - Vol.192. - P. 263-269.
242. Lakin H.W. Selenium in our environment / E.L. Kothny (editor) // Advances in Chemistry Series No. 123. American Chemical Society. Washington, DC (Chapter 6). - 1973. - 228 p.
243. Lemly A.D. Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue / A.D. Lemly // Ecotoxicology and Environmental Safety. - 2004. - Vol.59. - P 44-56.
244. Lombardi A.F., Fiore E., Tonacchera M. et al. The Effect of Voluntary Iodine Prophylaxis in a Small Rural Community: The Pescopagano Survey 15 Years Later // J. Clin. Endocrinol. Metab. - 2013. - Vol. 98. - №3. - P.1031-1039.
245. Luther. G.V., Wu. J., Cullen. J.B. Redox chemistry of iodine in seawater: frontier molecular orbital theory considerations / C.P. Huang, C.R. O'Melia, J.J. Morgan (editors) // Aquatic Chemistry. - 1995. - Vol. 244. - P. 135–155.
246. Moran, J.E., Oktay, S.D., Santschi, P.H. Sources of iodine 127 and iodine 129 in rivers // Water Resour. Res. - 2002. -Vol. 38. - №8. - P.1149.
247. Motojima K. Iodine in waters of oil and gas deposits and the geochemical basis for prospecting of iodine // Bull. Geol. Survey Japan. - 1971. - Vol. 22. - №10. - P. 559-574.
248. Muramatsy Y., Wedepohl. K.H. The distribution of iodine in the earth's crust // Chemical Geology. - 1998. -Vol. 147. - P. 201-216.
249. NAS (National Academy of science). Drinking water and health // Washington. DC. National Academy of Science. - 1977. - 905 p.
250. NAS (National Academy of science). Selenium // Washington. DC. National Academy of Science. - 1976. - 203 p.
251. Neal R.H. Selenium / B.J. Alloway (editor) // Heavy metals of soils Blackie Academic and Professional. - London, 1995. - P. 260-283.
252. Neal R.H., Sposito G. Selenate adsorption on alluvial soils // Soil Sci. Soc. Am. J. - 1989. - Vol. 53. - P.70–74.

253. Olivares M., Uauy R. Limits of metabolic tolerance to copper and biological basis for present recommendations and regulations // *Am J Clin Nutr.* - 1996. - Vol.63. - P.846S–852S.

254. Oyamada N., Ishizaku M. Fractional determination of dissolved selenium compounds of trimethylselenonium ion, selenium(IV) and selenium(VI) in environmental water samples // *Anal Sci.* - 1986. - Vol.2. - P.365-369.

255. Ozimek T. Rola makrofitów w krążeniu metali ciężkich w ekosystemach wodnych (In Polish) // *Wiadomości Ekologiczne.* - 1988. - Vol.34. - №1. - P. 31

256. Pais I. Criteria of essentiality beneficiality and toxicity of chemical elements // *Acta alimentaria.* - Budapest, 1992. - Vol.21. - №2. - P.145-152.

257. Presser T. S. Geologic origin and pathways of selenium from the California Coast Ranges to the west-central San Joaquin Valley / W.T. Frankenberger and S. Benson (editors) // *Selenium in the environment.* - New York. NY (US): Marcel Dekker Inc., 1994. - P.139-156.

258. Rasmussen L.B., Larsen E.H., Ovesen L. Iodine content in drinking water and other beverages in Denmark // *European journal of clinical nutrition.* - 2000. -Vol.54. - P. 57-60.

259. Reimann C., Ayas M., Chekushin V., Bogatyrev I., Boyd R., Caritat P., Dutter R., Finne T.E., Halleraker J.H., Jæger Ø., Kashulina G., Lehto O., Niskavaara H., Pavlov V., Räsänen M.L., Strand T., Volden T. Environmental Geochemical Atlas of the Central Barents Region. NGU – GTK – CKE Special Publication. Trondheim // *Geological Survey of Norway. Norway.* - 1998. - 745 p.

260. Richter U., Wallace D. Production of methyl iodide in the tropical Atlantic Ocean // *Geophysical Research Letters.* - 2004. - 31. doi:10.1029/2004gl020779.

261. Sanz-Alaejos M., Diaz-Romero C. Selenium in human lactation // *Nutr-Rev.* - 1995. - Vol.53. - №6. - P.159–166.

262. Schomburg L., Kohrle J. On the importance of selenium and iodine metabolism for thyroid hormone biosynthesis and human health // *Mol. Nutr. & Food Res.* -2008. - Vol. 52. - № 11. - P. 1235-1246.

263. Scott R.C., Voegeli P.T. Radiochemical analysis of ground and surface water in Colorado // *Colorado Water Conservation Board (Basic Data Report 7).* - 1961. - №55. - P.1313–1320.

264. Seby F., Potin-Gautier M., Giffant E., Donard O.F.X. Assessing the speciation and the biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive wastes to the biosphere // *Analisis.* - 1998. - Vol. 26. - P. 193-198.

265. Shakhtarin V.V., Tsyb A.F., Stepanenko V.F. et al. Iodine deficiency, radiation dose and the risk of thyroid cancer among children and adolescents in the Bryansk region of Russia following the Chernobyl power station accident // *Int J. Epidemiol.* - 2003. - Vol. 32. - P. 584–591.

266. Singh M. Other trace element // *Abstr 12 th Soil Sci. Congr., Part J/New Delhi,* 1982. - 412 p.

267. Smith M.J., Westfall B.B. Further field studies on the selenium problem in relation to public health // United States Public Health Report. - 1937. - №52. -P.1375–1384.
268. Stumm W., Morgan J.J. Chemical equilibria and rates in natural waters // Aquatic chemistry. - 1996. - P. 521-531.
269. Sugimae A.O. // J. Jap. Soc. Air. Pollut. - 1987. - Vol. 22. - №4. - P.278.
270. Sylwester S., Kowalska I., Sady V. Assessment of biofortification with iodine and selenium of lettuce cultivated in the NFT hydroponic system // Scientia Horticulturae. - 2014. - Vol.166. - P. 9-16
271. Tam S., Chow A., Hadley D. Effects of organic component on the immobilization of selenium on iron oxyhydroxide // Sci Total Environ. - 1995. - №164. - P.1-7.
272. Tang Q., Xu Q., Zhang F., Huang Y., Liu J., Wang X., Yang Y., Liu X. Geochemistry of iodine-rich groundwater in the Taiyuan Basin of central Shanxi Province, North China // J. Geochem. Explor. - 2013. - P. 117-123.
273. Taylor S.R., McLennan. S.M. The continental crust: its composition and evolution. - Blackwell. Oxford. England, 1985. - 328 p.
274. USNRC. A dynamic model of the global iodine cycle for the estimation of dose to the world population from releases of iodine-129 to the environment / U.S. Nuclear Regulatory Commission, Division of Safeguards, Fuel Cycle, and Environmental Research. NUREG/CR-0717, 1979.
275. Voutchkova D.D., Ernstsens V., Hansen B., Sorensen B.L., Zhang C., Kristiansen S.M. Assessment of spatial variation in drinking water iodine and its implications for dietary intake: A new conceptual model for Denmark // Science of the Total Environment. - 2014. - Vol.493. - P. 432-444.
276. Wallschlager D., Feldmann J. Formation, occurrence, significance and analysis of organoselenium and organotellurium compounds in the environment // Metal Ions Life Sci. - 2010. - №7. - P.319-364.
277. Whitehead D.C. The sorption of iodide by soils as influenced by equilibrium condition and soils properties // J. Sci. Food and Agr. - 1973. - Vol. 24. - №5. - P. 547-566.
278. WHO. UNICEF and ICCID. Progress towards the elimination of Iodine deficiency disorders (IDD). - Geneva: WHO. WHO/Euro/NUT, 1999. - P. 1-33.
279. WHO. UNICEF and ICCIDD. Indicators for Assessing Iodine Deficiency Disorders and Monitoring their Elimination. 2-nd Ed. - Geneva: WHO. WHO/Euro/NUT, 2001. - P.1-103.
280. Wong G.T.F., Zhang L.S. Changes in iodine-speciation across coastal hydrographic fronts in southeastern United States continental shelf waters // Cont. Shelf. Res. - 1992. - Vol. 12. - P. 717–733.
281. Xu C., Zhang S., Ho Yi-F., Miller E. J., Roberts K. A., Li H.-P. et al. Is soil natural organic matter a sink or source for mobile radioiodine (<sup>129</sup>I) at the Savannah River Site? // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 2011. - 75. - P. 5717-5735.
282. Ylaranta T. Sorption of selenite and selenate in the soil // Ann. Agric. Fenn. - 1983. - Vol.22. - P. 29-39.

283. Zhang S., Du J., Xu C., Schwehr K.A., Ho Y.-F., Li H.-P. et al. Concentration-dependent mobility, retardation and speciation of iodine in surface sediment from the Savannah River Site // *Environmental Science and Technology*. - 2011. - Vol. 45. - P. 5543-5549.

284. Zhang W. Speciation of Iodine in Environmental Water System // *Asian Journal of Chemistry*. - 2014. - Vol. 26. - №9. - P. 2725-2728.

285. Zimmermann M. Iodine deficiency and excess in children: Worldwide status in 2013 // *Endocr Pract*. - 2013. - Vol.19. - №5. - P.839-846.

286. Zois C., Stavrou I., Kalogera C. et al. High prevalence of autoimmune thyroiditis in schoolchildren after elimination of iodine deficiency in northwestern Greece // *Thyroid*. - 2003. - Vol.13. - № 5. - P. 485-489.

287. Zuyi T., Taiwei C., Jinzhou D., XiongXin D., Yingjie G. Effect of fulvic acids on sorption of U(VI), Zn, Yb, I and Se(IV) onto oxides of aluminum, iron and silicon // *Appl Geochem*. - 2000. - №15. - P.133–139.

### Список работ по теме диссертации

#### Статьи в журналах, входящих в перечень ВАК:

1. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Рыженко Б.Н., Березкин В.Ю., Шкинев В.М., Громяк И.Н. Особенности дифференциации йода в природных водах по фракциям разной размерности // Геохимия. - 2017. - №5. - С. 470-476.

2. Березкин В.Ю., Коробова Е.М., Колмыкова Л.И., Корсакова Н.В., Кригман Л.В. Дефицит йода в агроландшафтах Брянской области // Вестник Российского Университета Дружбы Народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. - 2016. - №3. - С. 57-65.

3. Korobova Elena, Kolmykova Lyudmila, Ryzhenko Boris, Makarova Elena, Shkinev Valery, Cherkasova Elena, Nadezhda Korsakova, Gromyak Irina, Berezkin Victor, Baranchukov Vladimir. Distribution and speciation of iodine in drinking waters from geochemically different areas of Bryansk region contaminated after the chernobyl accident in relation to health and remediation aspects. Journal of Geochemical Exploration Journal. 2016. Online publication complete: 10-JAN-2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.12.014>.

#### Публикации в других изданиях, включая сборники и материалы конференций:

1. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Березкин В.Ю., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д. Оценка содержания йода и селена в водах питьевого назначения Брянской области // Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы (Молодые в науке). Воронеж, 2013. - С. 93-96.

2. Коробова Е.М., Березкин В.Ю., Колмыкова Л.И., Корсакова Н.В. Изучение содержания йода в почвах пастбищ и пастбищной растительности геохимически контрастных ландшафтов в связи с оценкой йодного статуса территории Брянской области // Вестник РУДН. Серия Экология и безопасность жизнедеятельности. - 2003. - №4. - С. 60-67.

3. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Корсакова Н.В., Березкин В.Ю., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Седых Э.М. Оценка содержания йода и селена в водах питьевого назначения Брянской области в зависимости от водовмещающих

пород и условий миграции // Актуальные проблемы экологии и природопользования. М.: РУДН, 2014. - Вып. 16. - С. 140-143.

4. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Кригман Л.В., Березкин В.Ю., Седых Э.М. Особенности водной миграции йода и селена в геохимически контрастных ландшафтах Брянской области, подвергшихся техногенному радионуклидному загрязнению // Тезисы докладов Четвёртой Российской молодёжной научно-практической Школы с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования». ИГЕМ РАН: ООО «Формула печати», 2014. - С. 157-159.

5. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Рыженко Б.Н., Березкин В.Ю., Черкасова Е.В., Сараева А.Е., Громяк И.Н. Термодинамическое моделирование форм нахождения йода и селена в системе вода-порода и его ландшафтно-геохимическая интерпретация // Тезисы докладов IX международной биогеохимической школы «Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии», Барнаул, 2015. - Том II. - С.158-161.

6. Kolmykova Lyudmila, Korobova Elena, Ryzhenko Boris. Chemical composition of drinking water as a possible environment-specific factor modifying the thyroid risk in the areas subjected to radioiodine contamination. Vol. 17, EGU2015-1029, EGU General Assembly 2015.

7. Коробова Е.М., Шкинев В.М., Колмыкова Л.И., Макарова Е.М., Седых И.М., Громяк И.Н., Корсакова Н.В. Изучение форм нахождения и миграции химических элементов в природных водах методом мембранной фильтрации // Тезисы докладов IX международной биогеохимической школы «Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии», Москва, 2015. - Том II. - С.162-165.

8. Березкин В.Ю., Коробова Е.М., Колмыкова Л.И., Корсакова Н.В., Кригман Л.В. Оценка обеспеченности йодом агроландшафтов Брянской области // Тезисы докладов IX международной биогеохимической школы «Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии», Барнаул, 2015. - Том II. - С.127-131.

9. Korobova Elena, Kolmykova Liudmila, Ryzhenko Boris, Berezkin Viktor, Saraeva Anastasiya. Seasonal variability of iodine and selenium in surface and ground-water as a factor that may contribute to iodine isotope balance in the thyroid gland and its irradiation in case of radioiodine contamination during accidents at the NPP . Geophysical Research Abstracts. Vol. 18. EGU2016-14799, 2016.

10. Kolmykova L., Korobova E., Ryzhenko B. Iodine in natural waters within geochemically different areas contaminated after the Chernobyl accident. 32nd International Conference on Environmental Geochemistry and Health. 4-8 July 2016. Brussels. Belgium. 102556.

11. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М. Содержание йода и селена в природных водах как фактор риска возникновения эндемических заболеваний щитовидной железы (обзор) // Труды биогеохимической лаборатории. Современные тенденции развития биогеохимии. Москва. ГЕОХИ РАН, 2016. - Т.25. - С.231-236.

12. Коробова Е.М., Колмыкова Л.И., Громьяк И.Н., Корсакова Н.В., Макарова Е.М., Голубкина Н.А. О сезонной динамике концентрации йода и селена в природных водах разных зон формирования // Труды Всероссийского Ежегодного Семинара по Экспериментальной Минералогии, Петрологии и Геохимии. ВЕСЭМПГ-2016 – 054. М.: ГЕОХИ РАН. Москва 19-20 апреля 2016. - С. 159-160.

13. Березкин В.Ю., Коробова Е.М., Колмыкова Л.И., Корсакова Н.В., Кригман Л.В. Особенности распределения йода в системе почва – картофель в агроландшафтах Брянской области // Материалы VII съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева, Белгород, 2016. - С. 404-406.

14. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Рыженко Б.Н. Содержание и особенности распределения йода в природных водах Брянской области // Вестник Тюменского государственного университета. Серия экология и природопользование. - 2016. - Том 2. - №1. - С. 8-19.

15. Kolmykova L., Korobova E. Iodine distribution in natural waters of different chemical composition in relation to water-bearing soils and rocks and water fractions in areas subjected to radioiodine contamination. Geophysical Research Abstracts. Vol. 19, EGU2017-1610. 2017.

16. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Березкин В.Ю. Изучение распределения йода и некоторых других химических элементов в природных водах антропогенно-нарушенных территорий России и Белоруссии // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Мониторинг состояния и загрязнения окружающей среды. Основные результаты и пути развития». Москва, 20-22 марта 2017 г. - С.431-432.

17. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Романов С.Л., Берёзкин В.Ю., Баранчуков В.С. Гидрогеохимические особенности природных вод Брянской области в связи с распространением эндемических заболеваний щитовидной железы после аварии на ЧАЭС // Тезисы докладов XX международной биогеохимической школы «Современные проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы» Москва, 2017. - Том 26. - С.269-275.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1 к главе 4

Таблица 4.12. Содержание йода и селена (мкг/л) в пробах речных вод Брянской области

Наименование пробы	Место отбора	Среднее содержание	
		йод	селен
Вороново-3	р. на территории НП Вороново, Рогнединский район	5.52	0.28
Глодневка-1	р. Глодневка перед запрудой, Брасовский район	23.7	-
Глодневка-2	р. Глодневка выше по течению, Брасовский район	24.2	-
Глодневка-4	подпруженное оз. на территории НП, Брасовский район	21.7	-
Глодневка-6	р. Глодневка ниже по течению, Брасовский район	18.8	-
Деменка-2	р. на территории НП Деменка, Новозыбковский район	3.97	0.06
Деменка-2*	р. на территории НП Деменка, Новозыбковский район	10.56	0.03
Дятьково-1	р. Деменка, Дятьковский район	6.85	0.24
Дятьково-2	р. Деменка выше по течению, Дятьковский район	6.08	0.46
Дятьково-3	р. Деменка ниже по течению, Дятьковский район	10.4	-
Жуково-2	р. на территории НП Жуково, Унечский район	8.99	0.24
Клинцы-3	р. Московка в черте г. Клинцы, Клиновский район	8.04	1.26
Кожаны-3	протока на территории НП Кожаны, Гордеевский район	2.92	0.06
Невдольск-2	р. Сев на территории НП Невдольск, Суземский район	18.5	0.21
Норино-4	р. на территории НП Норино, Жирятинский район	24.7	0.25

Северная поляна-1	р. Огнёвка в черте НП Северная Поляна, Комаричский район	11.5	0.25
Севск-2	р. Сев на территории НП Севск, Севский район	42.2	0.29
Сельцо-1	старица р. Десна на территории НП Сельцо, Брянский район	0.74	0.08
Сельцо-1*	старица р. Десна на территории НП Сельцо, Брянский район	4.85	0.08
Сельцо-5	р. Десна на территории НП Сельцо, Брянский район	6.47	0.18
Сельцо-9	р. Десна, Брянский район	5.56	0.15
Титовка-2	исток р. Титовка, Брянский район	9.23	0.32
Титовка-3	р. Титовка, заболоченный участок, Брянский район	6.40	0.38
Титовка-4	р. Титовка ниже НП Титовка, Брянский район	11.1	-
Титовка-5	р. Титовка, запруда ниже НП, Брянский район	14.2	-
Токаревщина-1	р. Московка ниже НП Токаревщина в районе дач, Клинцовский район	5.03	0.46
Тулуковщина-1	р. Московка на территории НП Тулуковщина, Клинцовский район	7.94	0.56
Туросна-1	р. Московка на территории НП Туросна, Клинцовский район	9.12	0.58
Угревище-2	р. Огнёвка на территории НП Угревище, Комаричский район	16.6	0.21
Фокино-1	р. Болва ниже по течению за пределами города, Дятьковский район	5.02	0.14
Фокино-2	р. Болва, устье ручья, Дятьковский район	4.66	0.54
Фокино-3	старица р. Болва, Дятьковский район	8	-
Чемлыж-2	р. Сев на территории НП Чемлыж, Севский район	12.4	0.24

Примечание: Звездочкой отмечены пробы, отобранные повторно в последующие годы.

Таблица 4.13. Содержание йода и селена (мкг/л) в пробах озерных вод Брянской области

Наименование пробы	Место отбора	Среднее содержание	
		йод	селен
Антоновка-1	оз. на территории НП Антоновка, Брянский район	44.1	0.2
Глаженка-1	оз. на территории НП Глаженка, Брянский район	2.23	0.07
Глаженка-1*	оз. на территории НП Глаженка, Брянский район	6.83	0.04
Денисковичи-3	подпруженное озеро в центре НП, Злынковский район	3.52	1.89
Дубровка-5	оз. в зоне отдыха, Дубровский район	6.76	0.57
Ивот-3	оз. на территории НП Ивот, Дятьковский район	6.28	-
Клинцы-1	запруда на р. Московка, Клиновский район	7.12	0.41
Кожаны-3	оз. на территории НП Кожаны, Гордеевский район	12.1	0.07
Кожаны-6	оз. Кожановское, Гордеевский район	4.59	0.86
Кожаны-7*	оз. Кожановское, Гордеевский район	9.81	-
Красный камень-2	оз. на территории НП Красный камень, Злынковский район	4.49	-
Медвежье-4	оз. на территории НП Медвежье, Злынковский район	3.54	-
Макаричи-6	оз. на территории НП Макаричи, Красногорский район	4.27	-
Первомай-7	оз. на территории НП Первомайский, Почепский район	2.69	0.84
Перетин-5	оз. на территории НП Перетин, Гордеевский район	6.65	-
Пушкарная Слобода-2	оз. на территории НП Пушкарная слобода, Севский район	5.53	0.1
Рогов-3	оз. на территории НП Рогов, Злынковский район	3.24	0.08
Рогов-3*	оз. на территории НП Рогов,	9.14	0.05

	Злынковский район		
Соколовский карьер-1	оз. на территории Соколовского мелового карьера, Дятьковский район	28.1	0.37

Примечание: Звездочкой отмечены пробы, отобранные повторно в последующие годы.

Таблица 4.14. Содержание йода и селена (мкг/л) в подземных водах четвертичных отложений (грунтовые воды) Брянской области

Наименование пробы	Место отбора	Среднее содержание	
		йод	селен
Верещаки 77/13	скважина на территории НП Верещаки, Новозыбковский район	0.52	-
Верещаки 88/13	скважина на территории НП Верещаки, Новозыбковский район	11.9	-
Воробейня-2	колодец на территории НП Воробейня, Жирятинский район	11.4	-
Воробейня-3	колодец на территории НП Воробейня, Жирятинский район	41.2	0.6
Воробейня-4	колодец на ул. Садовая на территории НП Воробейня, Жирятинский район	10.1	-
Вышков 23/13	скважина на территории НП Вышков, Злынковский район	0.40	-
Вышков 24/13	скважина в районе НП Вышков, Злынковский район	0.67	-
Вышков-2	колодец на территории НП Вышков, Злынковский район	2.58	-
Вышков-3	колодец на территории НП Вышков, Злынковский район	13.3	0.45
Вышков-4	колодец на ул. Ворошилова на территории НП Вышков, Злынковский район	4.42	6.2
Глаженка-1/13	колодец на ул. Ленина на территории НП Глаженка, Брянский район	2.98	-
Глаженка-2.1/13	колодец на ул. Ленина на территории НП Глаженка, Брянский район	1.86	-

Глаженка-2.2/13	колодец на территории НП Глаженка, Брянский район	4.70	-
Глаженка-2	колодец на территории НП Глаженка, Брянский район	2.23	0.08
Глаженка-2*	колодец на территории НП Глаженка, Брянский район	7.06	0.08
Гордеевка-2	колодец на территории НП Гордеевка, Гордеевский район	6.71	0.4
Деменка 10/3	скважина на территории НП Деменка, Новозыбковский район	3.49	-
Деменка 11/2	скважина на территории НП Деменка, Новозыбковский район	2.29	-
Деменка 7/3	скважина на территории НП Деменка, Новозыбковский район	3.69	-
Дениковичи-2.2	колодец на территории НП Денис- ковичи, Злынковский район	27.1	-
Денисковичи-2.1	колодец в районе НП Денисковичи, Злынковский район	16.3	1.3
Дубровка-1	колодец на ул. Ленина на террито- рии НП Дубровка, Дубровский район	7.98	0.21
Дубровка-3	колодец на территории НП Дуб- ровка, Дубровский район	2.92	-
Жуковка-2	колодец на территории НП Жуковка, Жуковский район	3.12	0.1
Жуково-1	родник на территории НП Жуково, Унечский район	7.6	-
Замищево-1	колодец на территории НП Зами- щево, Новозыбковская область	7.67	0.35
Замищево-3	колодец на территории НП Зами- щево, Новозыбковский район	22.1	0.75
Ивот-1	колодец на ул. Ленина на террито- рии НП Ивот, Дятьковский район	2.54	0.24
Ивот-4	колодец на берегу р. Ивот на тер- ритории НП Ивот, Дятьковский район	11.4	0.60
Каташин-6	колодец на территории НП Ката- шин, Новозыбковский район	7.94	-

Клетня-7	колодец на территории НП Клетня, Клетнянский район	22.7	0.53
Клинцы-2	колодец на территории НП Кли- нцы, Клинцовский район	6.26	0.46
Кожаны 1к/3	скважина на территории НП Кожан- ны, Гордеевский район	5.43	-
Кожаны 3к/3	скважина на территории НП Кожан- ны, Гордеевский район	2.05	0.46
Кожаны 5к/3	скважина на территории НП Кожан- ны, Гордеевский район	1.09	-
Кожаны 3к/3*	скважина на территории НП Кожан- ны, Гордеевский район	5.19	0.06
Кожаны 3к/3*	скважина на территории НП Кожан- ны, Гордеевский район	3.55	-
Кожаны-2	колодец на ул. Дальняя на терри- тории НП Кожаны, Гордеевский район	29.7	0.43
Кожаны-4	колодец на ул. Центральная на тер- ритории НП Кожаны, Гордеевский район	4.86	-
Кр. Камень 26/13	скважина на территории НП Крас- ный Камень, Злынковский район	0.88	-
Кр. Камень 27/13	скважина на территории НП Крас- ный Камень, Злынковский район	0.07	-
Летяхи-2	колодец на территории НП Летяхи, Красногорский район	13.5	0.61
Медвежье-3	колодец на территории НП Медве- жье, Злынковский район	5.78	-
Мишковка-1	колодец на территории	4.42	0.98
Норино-4	колодец на территории НП Нори- но, Жирятинский район	12.2	
Норино-5	колодец на территории НП Нори- но, Жирятинский район	9.41	0.85
Первомай-2	колодец на территории НП Перво- майский, Почепский район	2.47	-
Первомай-3	колодец на территории НП Перво- майский, Почепский район	5.26	-
Первомай-5	колодец на территории НП Перво-	5.32	-

	майский, Почепский район		
Перелазы-4	колодец на территории НП Перелазы, Красногорский район	2.43	-
Перетин-1	колодец на ул. Гордеевская на территории НП Перетин, Гордеевский район	12.3	0.56
Перетин-3	колодец в районе НП Перетин, Гордеевский район	8.36	-
Петрова Буда-3	колодец на ул. Центральная на территории НП Петрова Буда,	3.04	0.91
Рогов-1	колодец на территории НП Рогов, Злынковский район	6.52	0.18
Рогов-1*	колодец на территории НП Рогов, Злынковский район	7.67	0.17
Саньково-2	колодец на территории НП Саньково, Злынковский район	1.73	
Сачковичи-3	частная колонка на территории НП Сачковичи, Климовский район	8.22	-
Сачковичи-7	колодец на территории НП Сачковичи, Климовский район	5.50	-
Сельцо-10	колодец в районе НП Сельцо, Брянский район	16.7	1.8
Сельцо-2.2	скважина в районе НП Сельцо, Брянский район	16.4	0.05
Сельцо-2.2*	скважина в районе НП Сельцо, Брянский район	12.3	-
Сельцо-3	колодец в районе НП Сельцо, Брянский район	4.45	0.16
Сельцо-3*	колодец в районе НП Сельцо, Брянский район	5.28	0.13
Сельцо-4	родник у р. Десна, Брянский район	4.51	-
Сельцо-4*	родник у р. Десна, Брянский район	4.82	-
Сельцо-5	колодец в пер. Красногвардейский в районе НП Сельцо, Брянский район	4.54	0.65
Сельцо-8	родник в районе НП Сельцо, Брянский район	3.91	-
Ст. Бобовичи-2	колодец на ул. Ленина в районе НП	5.29	-

	Старые Бобовичи, Новозыбковский район		
Ст. Бобовичи-3	колодец на ул. Садовая в районе НП Старые Бобовичи, Новозыбковский район	3.25	0.03
Ст. Бобовичи-5	колодец на ул. Садовая в районе НП Старые Бобовичи, Новозыбковский район	6.41	-
Ст. Вышков-3	колодец в районе НП Старый Вышков, Злынковский район	5.61	0.6
Ст. Вышков-5	колодец на ул. Ленина в районе НП Старый Вышков, Злынковский район	6.40	-
Токаревщина-6	колодец на ул. Вишневая на территории НП Токаревщина, Клинцовский район	2.36	-
Токревщина-2	колодец на территории НП Токаревщина, Клинцовский район	4.91	-
Троицкое-1	колодец на территории НП Троицкое, Рогнединский район	6.29	2.13
Тростань-1	колодец в районе НП Тростань, Новозыбковский район	11.2	0.42
Тростань-3	колодец в районе НП Тростань, Новозыбковский район	9.36	1.35
Фоевичи-2	колодец на территории НП Фоевичи, Климовский район	5.97	-
Фоевичи-7	колодец на территории НП Фоевичи, Климовский район	3.62	-
Яловка-1	колодец на ул. Октябрьская в районе НП Яловка, Красногорский район	15.1	0.76
Яловка-3	колодец в районе НП Яловка, Красногорский район	8.46	-

Примечание: Звездочкой отмечены пробы, отобранные повторно в последующие годы.

Таблица 4.15. Содержание йода и селена (мкг/л) в подземных водах палеогеновых отложений Брянской области

Наименование пробы	Место отбора	Среднее содержание	
		йод	селен
Деменка 8/4	скважина на территории НП Деменка, Новозыбковский район	3.25	-
Деменка-3	скважина на территории НП Деменка, Новозыбковский район	3.61	0.06
Деменка-3*	скважина на территории НП Деменка, Новозыбковский район	5.53	0.06
Манюки-2	водопровод на территории НП Манюки, Новозыбковский район	6.64	-
Манюки-3	водопровод на территории НП Манюки, Новозыбковский район	2.86	-
Манюки-6	водопровод на территории НП Манюки, Новозыбковский район	3.57	-
Сачковичи-5	скважина на территории НП Сачковичи, Климовский район	6.06	-
Старые Юрковичи-2	частная колонка на территории НП Старые Юрковичи	4.73	-
Старые Юрковичи-3	водопровод на территории НП Старые Юрковичи, Климовский район	5.60	-
Старые Юрковичи-5	водопровод на территории НП Старые Юрковичи, Климовский район	2.49	-
Старый Кривец-3	водопровод на ул. Восточная на территории НП Старый Кривец, Новозыбковский район	4.45	-
Старый Кривец-4	водопровод на ул. Голодеда на территории НП Старый Кривец, Новозыбковский район	5.76	-
Фоевичи-4	скважина на территории НП Фоевичи, Климовский район	8.65	-

Примечание: Звездочкой отмечены пробы, отобранные повторно в последующие годы.

Таблица 4.16. Содержание йода и селена (мкг/л) в подземных водах верхне-меловых отложений Брянской области

Наименование пробы	Место отбора	Среднее содержание	
		йод	селен
Ветлевка-2	скважина на территории НП Ветлевка, Мглинский район	7.28	-
Ветлевка-5	скважина на территории НП Ветлевка, Мглинский район	7.78	-
Внуковичи 57/13	скважина на территории НП Внуковичи, Новозыбковский район	1.84	-
Внуковичи 62/13	скважина на территории НП Внуковичи, Новозыбковский район	0.33	-
Воробейня-1	частная колонка на территории НП Воробейня, Жирятинский район	8.66	0.32
Воробейня-5	частная колонка на территории НП Воробейня, Жирятинский район	6.12	-
Вышков-1	частная колонка на территории НП Вышков, Злынковский район	1.80	0.24
Гордеевка-1	частная колонка на территории НП Гордеевка, Гордеевский район	4.21	0.05
Деменка №2 7/5	скважина на территории НП Деменка, Новозыбковский район	3.21	-
Деменка №4 8/5	скважина на территории НП Деменка, Новозыбковский район	3.25	-
Деменка №6 10/5	скважина на территории НП Деменка, Новозыбковский район	4.52	-
Деменка №8 11/5	скважина на территории НП Деменка, Новозыбковский район	3.09	-
Деменка-1	скважина на территории НП Деменка, Новозыбковский район	4.90	0.06
Деменка-1*	скважина на территории НП Деменка, Новозыбковский район	3.75	0.04
Денисковичи-1	скважина на территории НП Сачковичи, Климовский район	11.1	0.004
Денисковичи-1.2	скважина на территории НП Фоевичи, Климовский район	5.89	-

Замищево-2	частная колонка на территории НП Замищево, Новозыбковский район	4.21	0.31
Злынка 19/13	скважина на территории НП Злынка, Злынковский район	9.32	-
Злынка 21/13	скважина на территории НП Злынка, Злынковский район	2.71	-
Каташин-1	водопровод на территории НП Каташин, Новозыбковский район	13.6	-
Клетня-1	частная колонка на территории НП Клетня, Клетнянский район	7.63	0.81
Клетня-2	водопровод на территории НП Клетня, Клетнянский	8.44	-
Клетня-6	частная колонка на территории НП Клетня, Клетнянский район	9.47	0.4
Княвичи-1	частная колонка на ул. Молодежная на территории НП Княвичи, Жирятинский район	6.15	0.07
Княвичи-2	частная колонка на ул. Луговая на территории НП Княвичи, Жирятинский район	5.42	0.47
Кожановка 80/13	скважина на территории НП Кожановка, Злынковский район	0.18	-
Кожановка 82/13	скважина на территории НП Кожановка, Злынковский район	1.68	-
Кожаны 1к/5	скважина на территории НП Кожаны, Гордеевский район	3.54	-
Кожаны 2 1к/5	скважина на территории НП Кожаны, Гордеевский район	4.62	0.07
Кожаны 2 1к/5*	скважина на территории НП Кожаны, Гордеевский район	7.51	0.06
Кожаны 3к/5	скважина на территории НП Кожаны, Гордеевский район	2.03	-
Кожаны 5к/5	скважина на территории НП Кожаны, Гордеевский район	3.33	-
Кожаны-1	частная колонка на территории НП Кожаны, Гордеевский район	11.8	0.08
Кожаны-3	частная колонка на ул. Дальняя на территории НП Кожаны, Гордеев-	14.6	-

	ский район		
Кожаны-5	частная колонка на территории НП Кожаны, Гордеевский район	6.84	0.77
Красная гора 2/13	скважина на территории НП Красная гора, Красногорский район	3.59	-
Красная Гора 4/13	скважина на территории НП Красная Гора, Красногорский район	0.79	-
Красная гора-1	скважина на территории НП Красная гора, Красногорский район	18.5	0.21
Красное-1	скважина на территории НП Красное, Выгоничский район	3.01	0.15
Красное-2	водопровод на территории НП Красное, Выгоничский район	4.47	0.07
Кургановка-2	колодец на территории НП Кургановка, Красногорский район	7.4	-
Кургановка-3	частная колонка на территории НП Кургановка, Красногорский район	8.99	-
Кургановка-6	колодец на территории НП Кургановка, Красногорский район	6.54	-
Кургановка-7	скважина на территории НП Кургановка, Красногорский район	2.46	-
Летяхи-1	частная колонка на территории НП Летяхи, Красногорский район	9.38	0.15
Лобановка-1	частная колонка на территории НП Лобановка, Климовский район	5.82	0.15
Макаричи-2	скважина на территории ПН Макаричи, Красногорский район	5.49	-
Макаричи-5	частная колонка на территории НП Макаричи, Красногорский район	5.82	-
Мишковка-2	скважина на территории НП Мишковка,	4.42	0.4
Мишковка-3	водопровод на территории НП Мишковка, Стародубский район	3.18	-
Мишковка-4	скважина на территории НП Мишковка, Стародубский район	4.56	-
Невдольск-1	скважина на Территории НП Невдольск, Суземский район	12.1	0.14
Новозыбков-1	водопровод на территории НП Ново-	5.32	0.76

	зыбков, Новозыбковский район		
Норино-1	частная колонка на ул. Набережная на территории НП Норино, Жирятинский район	8.01	-
Норино-2	частная колонка на территории НП Норино, Жирятинский район	1.99	0.08
Перелазы-2	частная колонка на территории НП Перелазы, Красногорский район	4.85	-
Перелазы-5	частная колонка на территории НП Перелазы, Красногорский район	2.83	-
Перетин-2	частная колонка на ул. Гордеевская на территории НП Перетин,	4.30	-
Перетин-4	частная колонка на территории НП Перетин, Гордеевский район	11.3	0.005
Петрова Буда-1	частная колонка на ул. Заречная на территории НП Петрова Буда, Гордеевский район	5.23	0.94
Петрова Буда-2	частная колонка на территории НП Петрова Буда, Гордеевский район	3.79	-
Петрова Буда-4	частная колонка на ул. Центральная на территории НП Петрова Буда, Гордеевский район	10.8	1.21
Пушкарная Слобода-1	скважина на территории НП Пушкарная Слобода, Севский район	10.2	0.17
Рогов 81/13	скважина на территории НП Рогов, Злынковский район	0.43	-
Рогов-2	частная колонка на территории НП Рогов, Злынковский район	4.52	0.07
Рогов-2*	частная колонка на территории НП Рогов, Злынковский район	4.9	0.03
Севск-1	скважина на территории НП Севск, Севский район	7.38	2.05
Селец-1	скважина на территории НП Селец, Трубчевский район	5.25	3.44
Старые Бобовичи-1	частная колонка на ул. Ленина на территории НП Старые Бобовичи, Гордеевский район	1.54	0.09
Старые Бобовичи-4	частная колонка на ул. Садовая на	3.52	-

	территории НП Старые Бобовичи,		
Старый Вышков 79/13	скважина на территории НП Старый Вышков, Новозыбковский район	1.01	-
Старый Вышков 90/13	скважина на территории НП Старый Вышков, Новозыбковский район	0.82	-
Старый Вышков-1	частная колонка на ул. Ленина на территории НП Старый Вышков, Злынковский район	6.27	0.08
Старый Вышков-2	частная колонка на территории НП Старый Вышков, Злынковский район	5.26	-
Токаревщина-4	колодец на ул. Вишневая на территории НП Токаревщина, Клинцовский район	2.9	-
Токаревщина-8	скважина на ул. Вишневая на территории НП Токаревщина, Клинцовский район	3.05	-
Тростань-2	частная колонка на территории НП Тростань, Новозыбковский район	4.92	0.83
Тростань-4	водопровод на территории НП Тростань, Новозыбковский район	2.65	0.33
Угревище-1	частная колонка на территории НП Угревище, Комаричский район	4.82	0.04
Уручье-1	водопровод на территории НП Уручье, Выгоничский район	3.55	0.85
Уручье-2	колонка на территории НП Уручье, Выгоничский район	7.77	0.9
Ущерпье-1	скважина на территории НП Ущерпье, Клинцовский район	5.99	0.11
Ущерпье-2	частная колонка на территории НП Ущерпье, Клинцовский район	6.27	0.04
Фокино-4	родник на территории НП Фокино, Дятьковский район	5.92	-
Чемлыж-1	скважина на территории НП Чемлыж, Севский район	5.24	0.13
Яловка-2	частная колонка на ул. Октябрьская на территории НП Яловка, Красногорский район	3.63	0.07

Яловка-4	частная колонка на территории НП Яловка, Красногорский район	4.13	0.001
----------	---	------	-------

Примечание: Звездочкой отмечены пробы, отобранные повторно в последующие годы.

Таблица 4.17. Содержание йода и селена (мкг/л) в подземных водах верхнедевонских отложений Брянской области

Наименование пробы	Место отбора	Среднее содержание	
		йод	селен
Дубровка-2	водопровод на территории НП Дубровка, Дубровский район	6.15	-
Жуковка-1	водопровод на территории НП Жуковка, Жуковский район	7.53	-
Жуковка-4	водопровод на территории НП Жуковка, Жуковский район	13.9	0.46
Жуковка-6	Водопровод на территории НП Жуковка, Жуковский район	8.12	-
Сельцо-1	водопровод на территории НП Сельцо, Брянский район	28.7	0.09
Сельцо-4	водопровод на территории НП Сельцо, Брянский район	13.1	-
Сельцо-11	водопровод на территории НП Сельцо, Брянский район	11.9	-
Глодневка-3	частная колонка на территории НП Глодневка, Гордеевский район	8.15	-
Глодневка-5	частная колонка на территории НП Глодневка, Гордеевский район	26.4	0.09
Ивот-2	водопровод на территории НП Ивот, Дятьковский район	5.62	0.09
Брянск-1	частная колонка на территории НП Брянск, Брянский район	2.94	0.24
Вороново-1	водопровод на территории НП Вороново, Рогнединский район	9.06	0.22
Дубровка-3.2	водопровод на территории НП Дубровка, Дубровский район	6.65	0.09

Примечание: Звездочкой отмечены пробы, отобранные повторно в последующие годы.

## Приложение 2 к главе 4

Таблица 4.18. Результаты факторного анализа

Параметры	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3
<b>Поверхностные воды</b>			
Ca, мг/л	<b>-0.91</b>	0.11	0.19
Mg, мг/л	<b>-0.71</b>	0.16	0.07
Na, мг/л	-0.21	<b>-0.86</b>	0.11
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	<b>-0.85</b>	0.33	0.27
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	-0.20	<b>-0.85</b>	-0.14
Cl <sup>-</sup> , мг/л	-0.1	<b>-0.87</b>	0.17
F <sup>-</sup> , мг/л	<b>-0.6</b>	-0.2	-0.28
Γ, мкг/л	-0.25	0.01	<b>-0.77</b>
pH	<b>-0.52</b>	0.08	<b>-0.56</b>
Минерализация, мг/л	<b>-0.93</b>	0.03	0.21
Процент объясняемой дисперсии	37	24	12
<b>Подземные воды четвертичных отложений</b>			
Ca, мг/л	<b>-0.91</b>	-0.12	0.17
Mg, мг/л	<b>-0.68</b>	-0.19	-0.13
Na, мг/л	<b>-0.77</b>	<b>0.52</b>	-0.09
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	<b>-0.88</b>	-0.25	0.24
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	<b>-0.64</b>	-0.15	<b>-0.57</b>
Cl <sup>-</sup> , мг/л	<b>-0.64</b>	<b>0.66</b>	0.01
F <sup>-</sup> , мг/л	0.15	-0.5	-0.48
Γ, мкг/л	<b>-0.57</b>	-0.17	-0.35
pH	-0.43	-0.5	<b>0.56</b>
Минерализация, мг/л	<b>-0.98</b>	-0.04	0.04
Процент объясняемой дисперсии	50	14	11
<b>Подземные воды палеогеновых отложений</b>			
Ca, мг/л	<b>-0.72</b>	<b>0.67</b>	-0.05
Mg, мг/л	<b>-0.75</b>	<b>0.61</b>	0.05
Na, мг/л	<b>-0.96</b>	-0.07	-0.26
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	-0.08	<b>0.98</b>	0.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	-0.44	<b>-0.84</b>	-0.24

Cl <sup>-</sup> , мг/л	<b>-0.86</b>	-0.25	-0.44
F <sup>-</sup> , мг/л	-0.31	-0.41	<b>0.68</b>
Г, мкг/л	<b>-0.96</b>	0.12	-0.22
pH	<b>0.78</b>	0.15	-0.46
Минерализация, мг/л	<b>0.74</b>	0.3	-0.5
Процент объясняемой дисперсии	51	28	13
<b>Подземные воды меловых отложений</b>			
Ca, мг/л	<b>-0.75</b>	0.22	0.18
Mg, мг/л	<b>-0.79</b>	0.11	-0.18
Na, мг/л	<b>-0.83</b>	-0.28	-0.05
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	<b>-0.73</b>	0.48	-0.24
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	<b>-0.84</b>	-0.41	0.21
Cl <sup>-</sup> , мг/л	<b>-0.73</b>	-0.44	0.18
F <sup>-</sup> , мг/л	0.01	0.38	<b>0.77</b>
Г, мкг/л	0.27	<b>0.57</b>	-0.41
pH	-0.2	<b>0.64</b>	0.3
Минерализация, мг/л	<b>-0.98</b>	0.02	-0.02
Процент объясняемой дисперсии	47	16	11
<b>Подземные воды девонских отложений</b>			
Ca, мг/л	<b>-0.82</b>	-0.35	0.14
Mg, мг/л	-0.28	<b>0.77</b>	<b>-0.54</b>
Na, мг/л	<b>-0.88</b>	-0.28	0.02
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	<b>-0.85</b>	0.27	-0.28
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	0.09	0.5	-0.18
Cl <sup>-</sup> , мг/л	<b>-0.81</b>	-0.4	-0.03
F <sup>-</sup> , мг/л	-0.03	<b>0.71</b>	<b>0.6</b>
Г, мкг/л	-0.32	<b>0.67</b>	0.35
pH	<b>-0.68</b>	0.03	<b>0.6</b>
Минерализация, мг/л	<b>-0.93</b>	0.22	-0.26
Процент объясняемой дисперсии	43	23	13

Примечание: значимые нагрузки выделены жирным шрифтом (квадрат коэффициента корреляции > 0.5).

### Приложение 3 к главе 4

Таблица 4.19. Результаты кластерного анализа данных по поверхностным водам (n=49)

Параметры	Кластер 1	Кластер 2	Кластер 3	Кластер 4
pH	7.34	6.86	7.26	7.59
Eh, мВ	188	196	223	225
ХПК, мгО/л	36.7	49.1	40.7	33.9
Минерализация, мг/л	299	129	399	544
НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	187	89.7	234	373
F <sup>-</sup> , мг/л	0.37	0.28	0.49	0.44
Сl <sup>-</sup> , мг/л	15.7	13.9	21.7	11.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	8.65	4.26	10.8	6.96
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л	2.23	0.78	6.17	3.03
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	12.9	13.8	17.3	11.4
Ca, мг/л	53.9	28.3	75.1	99.3
Sr, мг/л	0.26	0.19	0.34	0.47
Mg, мг/л	9.53	6.64	10.7	19.2
K, мг/л	4.32	3.55	3.7	3.65
Na, мг/л	7.25	4.15	11.8	5.52
Mn, мг/л	0.19	0.17	0.28	0.44
Zn, мг/л	0.006	0.005	0.0014	0.009
Fe, мг/л	0.49	0.8	0.52	0.72
Al, мг/л	0.06	0.12	0.04	0.07
Si, мг/л	4.47	2.43	5.94	8.84

Таблица 4.20. Результаты кластерного анализа данных по подземным водам четвертичного гидрогеологического комплекса (n=60)

Параметры	Кластер 1	Кластер 2	Кластер 3	Кластер 4
pH	7.26	7.27	7.27	6.78
Eh, мВ	206	261	145	203
ХПК, мгО/л	18.7	29.1	30.5	22.72
Минерализация, мг/л	1123	677	422	226
НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	518	357	228	114
F <sup>-</sup> , мг/л	0.14	0.34	0.36	0.29
Cl <sup>-</sup> , мг/л	117	52.6	32.8	25.5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	72.1	15.6	23.4	9.7
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л	7.98	4.35	1.87	2.19
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	80.2	59.6	32.7	25.7
Ca, мг/л	155	107	72.2	40.6
Sr, мг/л	0.56	0.45	0.38	0.26
Mg, мг/л	27.3	21.1	11.6	5.82
K, мг/л	66.4	22.1	13.5	6.76
Na, мг/л	69.9	32.2	18.6	9.11
Mn, мг/л	0.07	0.04	0.024	0.08
Zn, мг/л	0.08	0.07	0.02	0.06
Fe, мг/л	0.020	0.13	0.24	1.04
Al, мг/л	0.03	0.03	0.025	0.07
Si, мг/л	11.7	8.2	7.82	8.4

Таблица 4.21. Результаты кластерного анализа данных по подземным водам палеогенового гидрогеологического комплекса (n=11)

Параметры	Кластер 1	Кластер 2	Кластер 3	Кластер 4
pH	6.21	6.21	6.37	5.76
Eh, мВ	178	180	-81.6	46.3
XПК, мгО/л	6.9	6.9	6.9	6.9
Минерализация, мг/л	306	722	251	209
НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	317	183	197	38.6
F <sup>-</sup> , мг/л	0.40	0.36	0.47	0.28
Сl <sup>-</sup> , мг/л	2.24	105	13.2	22.9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	3.47	171	3.8	11.8
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л	0.09	13.4	0.22	1.03
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	0.96	71.1	24.8	23.6
Ca, мг/л	76.2	87.7	64.3	27.8
Sr, мг/л	0.85	0.16	0.27	0.16
Mg, мг/л	11.9	17.7	8.78	3.52
K, мг/л	7.58	85.4	2.04	2.29
Na, мг/л	10.8	55.4	3.5	5.57
Mn, мг/л	0.001	0.5	0.05	0.24
Zn, мг/л	0.002	0.04	0.004	0.03
Fe, мг/л	0.010	0.16	1.12	7.21
Al, мг/л	0.001	0.001	0.003	0.006
Si, мг/л	19.2	12.4	10.8	4.07

Таблица 4.22. Результаты кластерного анализа данных по подземным водам верхнемелового гидрогеологического комплекса (n=88)

Параметры	Кластер 1	Кластер 2	Кластер 3	Кластер 4
pH	7.47	7.54	7.52	7.20
Eh, мВ	93.1	-54.45	98.8	48.07
XПК, мгО/л	16.2	15.9	15.2	19.8
Минерализация, мг/л	423	420	768	212
НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	275	347.7	441	137
F <sup>-</sup> , мг/л	0.48	0.52	0.51	0.28
Cl <sup>-</sup> , мг/л	15.3	5.16	45.1	12.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	7.19	3.65	19.1	5.14
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л	0.93	0.19	3.4	0.88
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	16.1	4.3	62.1	8.09
Ca, мг/л	81.1	92.1	132	43.6
Sr, мг/л	0.61	0.99	0.56	0.25
Mg, мг/л	10.9	12.9	20.4	6.17
K, мг/л	6.09	8.4	18.1	6.35
Na, мг/л	8.19	8.45	30.4	4.1
Mn, мг/л	0.06	0.06	0.12	0.06
Zn, мг/л	0.04	0.002	0.12	0.01
Fe, мг/л	0.92	1.12	1.14	1.29
Al, мг/л	0.02	0.002	0.02	0.017
Si, мг/л	9.67	10.1	10.1	7.04

Таблица 4.23. Результаты кластерного анализа данных по подземным водам верхнедевонского гидрогеологического комплекса (n=13)

Параметры	Кластер 1	Кластер 2	Кластер 3	Кластер 4
pH	7.46	7.83	7.55	7.72
Eh, мВ	183	185	212	3
XПК, мгО/л	6.3	6.22	6.16	6.22
Минерализация, мг/л	315	738	498	530
НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	186	439	325	281
F <sup>-</sup> , мг/л	0.3	0.23	0.67	0.71
Сl <sup>-</sup> , мг/л	11.2	64.9	14.8	2.95
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	5.11	6.2	5.25	1.80
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л	0.06	0.19	0.29	0.04
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	27.59	28.8	34.4	85.2
Ca, мг/л	39.13	83.5	45.3	57.0
Sr, мг/л	1.24	0.61	3.18	12.4
Mg, мг/л	28.1	35.1	43.4	39.6
K, мг/л	6.8	32.1	13.2	13.7
Na, мг/л	4.67	41.5	7.2	4.83
Mn, мг/л	0.02	0.22	0.02	0.03
Zn, мг/л	0.004	0.03	0.004	0.001
Fe, мг/л	0.06	0.92	0.75	0.24
Al, мг/л	0.02	0.43	0.01	0.02
Si, мг/л	2.98	4.78	3.24	3.16

**Список сокращений**

**АЭС** - атомная электростанция

**БПК** – биологическое потребление кислорода

**ГК** - гуминовая кислота

**ЖКТ**-желудочно-кишечный тракт

**ЙДЗ** - йод-дефицитные заболевания

**ЛПХ** - личные подсобные хозяйства

**НП** - населенный пункт

**ОВ** - органическое вещество

**ОВП** - окислительно-восстановительный потенциал

**ПДК** - предельно допустимая концентрация

**РФ** - Российская Федерация

**РФФИ** - Российский фонд фундаментальных исследований

**ФК** - фульвокислота

**ХПВ** - хозяйственно-питьевое водоснабжение

**ХПК** – химическое потребление кислорода

**ЩЖ** - щитовидная железа