

## МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ НАДШЛАМОВЫХ ВОД КАРТ-НАКОПИТЕЛЕЙ БАЙКАЛЬСКОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО КОМБИНАТА ДЛЯ ВЫБОРА СТРАТЕГИИ РЕМЕДИАЦИИ ТЕРРИТОРИИ

Чебыкин Е. П., Дамбинов Ю. А., Сутурин А. Н.

## MULTI-ELEMENT ANALYSIS OF ABOVE-SLUDGE WATERS IN THE ACCUMULATION CELLS OF BAYKALSK PULP AND PAPER MILL FOR TERRITORY REMEDIATION STRATEGY CHOOSING

Chebykin E. P., Dambinov Yu. A., Suturin A. N.

### Аннотация

**Введение.** Предприятия целлюлозно-бумажной промышленности накапливают большой объем промышленных отходов, которые захоранивают в специальных картах-накопителях. Для выбора технологии очистки надшламовых вод нужен мониторинг их состава, который зависит от истории заполнения и последующей эксплуатации карт-накопителей. **Методы.** Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). **Результаты.** Определено содержание 72 химических элементов в надшламовой воде 11 карт Байкальского ЦБК и четырех открытых водотоков вблизи полигонов промтоходов, проведен кластерный анализ состава проб. Выявлены особенности состава вод, связанные с историей заполнения карт и проведением последующих полупромышленных экспериментов. Установлено, что более чистая вода находится в картах с ненарушенными осадками. Для 11 из 16 нормируемых химических элементов (Na, Al, P, S, Cl, K, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Cd, Pb) обнаружены превышения нормативов, установленных для сточных вод, сбрасываемых в водные объекты в пределах экологических зон Байкальской природной территории (БПТ). Каждая карта характеризуется своим набором элементов, превышающих значения предельно допустимых концентраций (ПДК), и степенью этого превышения. **Заключение.** Полупромышленные эксперименты с осадками карт (омоноличивание, сушка, отжим на пресс-фильтрах) приводят к нарушению равновесия «вода-осадок» и увеличению концентраций большинства элементов в надшламовых водах. Наибольшее количество элементов (6–7), превышающих значения ПДК, характерно для воды карт с нарушенным осадком, воды в зоне сброса зольной пульпы, зольной карты и шлам-лигниновой карты с промышленным и бытовым мусором. При выборе технологий и схем очистки надшламовых вод необходимо учитывать специфику их состава. На примере загрязненного водотока, впадавшего в оз. Байкал в период катастрофических паводков летом 2019 г., показана возможность использования многоэлементного ИСП-МС анализа для поиска источников загрязнений от промышленных объектов.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, карты-накопители промтоходов Байкальского целлюлозно-бумажного комбината, надшламовые воды.

### Abstract

**Introduction.** Pulp and paper enterprises accumulate large volumes of industrial waste buried in special accumulation cells. In order to choose a technology for treating above-sludge waters, we need to monitor their composition, which depends on the history of cells' filling and their subsequent use. **Methods.** In the course of the study, we applied inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Results.** We determined the content of 72 chemical elements in above-sludge water of 11 cells at Baykalsk Pulp and Paper Mill and 4 open water flows near industrial waste landfills, and performed a cluster analysis of the sample composition. As a result, we revealed the peculiarities of water composition, related to the history of cell filling and subsequent pilot experiments. It has been found that the cells with non-disturbed sediments have cleaner water. Out of 16 chemical elements subject to limitation (Na, Al, P, S, Cl, K, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Cd, Pb), 11 elements exceed the limits established for wastewater discharged into water bodies within the ecological zones of the Baikal Natural Territory. Each cell is characterized by its own set of elements exceeding maximum allowable concentrations (MAC) and by the extent of such excess. **Conclusion.** Pilot experiments with cell sediments (joint grouting, drying, dewatering in press-filters) result in the disturbance of the "water/sediment" balance and increase the concentrations of most elements in above-sludge waters. The maximum amounts of elements (6–7) exceeding the MAC values are observed in water in the cells with disturbed sediments, water in the zone of ash slurry discharge, ash and sludge-lignin cells with industrial and household waste. When choosing a technology and procedures for treating above-sludge waters, it is necessary to take into account the specifics of their composition. Using the polluted water flow running into Lake Baikal during catastrophic floods in the summer of 2019 as an example, we show that it is possible to use multi-element ICP-MS analysis to search for sources of pollution from industrial facilities.

**Keywords:** inductively coupled plasma mass spectrometry, accumulation cells of Baykalsk Pulp and Paper Mill, above-sludge waters.

## Введение

Предприятия целлюлозно-бумажной промышленности в результате своей деятельности накапливают большой объем промышленных отходов (древесная кора, угольная зола, шлам-лигнин). Основным отходом предприятий является шлам-лигнин, который захоранивают в специальных картах-накопителях для постоянного хранения. Площадь Солзанского и Бабхинского полигонов промышленных отходов Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) составляет 350 гектаров. На них размещено 6,2 млн м<sup>3</sup> шлам-лигнина с влажностью 85–90 % и 2,8 млн т угольной золы ТЭЦ [6]. Все карты покрыты надшламовыми водами, объем которых превышает 1 млн м<sup>3</sup>. Каждая карта-накопитель за период с 1970 г. претерпела различные варианты складирования отходов, что сказывается на составе надшламовых вод. Увеличение их объема в картах-накопителях из-за атмосферных осадков в период селе- и паводковой опасности может стать причиной прорыва дамб и сброса всей массы отходов в озеро Байкал [5], а именно одновременно в озеро может попасть столько отходов шлам-лигнина, сколько действующий комбинат мог бы сбросить за 700 лет.

Задачи утилизации накопленных отходов БЦБК и рекультивация карт-накопителей становятся неотложными, учитывая квазипериодические циклы (40–50 лет) катастрофических селей, которые происходили на Южном Байкале в 1928 г. [3] и 1971 г. [4]. Сейчас эти процессы, видимо, активизируются, о чем свидетельствуют катастрофические паводки летом 2019 г. на реках в зоне расположения карт-накопителей [1].

Для выбора технологии очистки надшламовых вод нужен постоянный мониторинг их состава, который зависит от истории заполнения и последующей эксплуатации карт-накопителей. В данной работе исследован широкий спектр химических элементов надшламовых вод, который может быть получен только методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

## 1. Методы и материалы

### 1.1. История формирования карт-накопителей БЦБК и их эксплуатации

История формирования карт-накопителей и их эксплуатации, согласно отчетным докумен-

там БЦБК и нашим наблюдениям и исследованиям, такова [8].

#### *Солзанский полигон*

Карта 1 — заполнялась до 1980 года шлам-лигнином, затем на восточной части карты стали складировать мусор (промышленный — с территории комбината и бытовой — с территории города). Водой покрыто 70 % карты. Из-за сброса мусора в воде повысились минерализация и микробиологическое обсеменение.

Карта 2 — оставлена на самозаращение. Мощность водного зеркала от 0,5 до 1,5 м. Сбрасывалась только пульпа шлам-лигнина. Со временем гидратированный лигнин выпал в осадок, а первоначальная сточная вода с pH около 5,5 с большим содержанием сульфатов и хлоридов стала разбавляться метеорными водами. Эксперименты по омоноличиванию и сушке шлам-лигнина нарушили стабилизированный состав надшламовой воды.

Карта 3 — состав и история формирования надшламовой воды аналогичны карте 2, включая неудачные эксперименты.

Карта 4 — поверх стабилизированного слоя шлам-лигнина с 1990 года стали сбрасывать щелочную зольную пульпу (pH 8,5–9). Образовавшаяся после отстоя вода имела другой состав. Зола из карты также пытались осушить на пресс-фильтрах.

Карты 5 и 6 после сброса зольной пульпы поверх шлам-лигнина в 1990-х годах за счет метеорных вод содержат стабилизированную воду с микроэлементной спецификой вод золоотвалов.

Карта 7 в течение многих лет служит основным местом сброса зольной пульпы ТЭЦ. Выше 3-метрового слоя шлам-лигнина намыт 1,5-метровый слой золы. Состав надшламовой воды соответствует составу воды зольной пульпы, частично измененный метеорными водами и растворами коллоидного шлам-лигнина.

Карты 8, 9 и 10 заполнены шлам-лигнином. Их надшламовая вода значительно разбавлена метеорными водами и по составу отличается от вод рек, впадающих в Байкал.

*Бабхинский полигон*, на котором расположены карты 12–14, предназначался для удаленного сброса зольной пульпы и шлама зеленого щелока.

Карта 12 после прекращения сброса золы превращена в свалку бытовых отходов со значитель-

ными микробиологическим и микроэлементным загрязненностями как самой карты, так и ограничивающих ее дамб.

Карта 13 — сброс золы прекращен. Покрыта малым (до 1 м) слоем надшламовой воды. В связи с начинающимся сбросом мусора в воде имеет место бактериальное загрязнение.

Карта 14 — сбрасывалась зола ТЭЦ. При закрытии БЦБК в карту слили высокотоксичный зеленый щелок. За 5 лет под воздействием метеорных вод состав воды в карте стабилизировался. Сброса бытового мусора в карту нет.

### 1.2. Описание района работ, отбор проб

Отбор проб воды осуществлялся 11 ноября 2018 г. На Солзанском полигоне промышленных отходов БЦБК были опробованы все карты полигона (К1–К10) с западной стороны, а карта К7 дополнительно с южной стороны под трубой неработающего пульпосброса (рис. 1). На Бабхинском полигоне была опробована карта К14, а также р. Бабха выше садоводства «Бабха 1» и ниже садоводства «Бабха 2» перед автомобильным мостом (рис. 2). На момент отбора проб водное зеркало карт было покрыто льдом толщиной 2–5 см. Лед проламывали с помощью лома, подледную воду из лунок отбирали одноразовыми медицинскими шприцами объемом 10 мл и в количестве 2 мл сразу же фильтровали через одноразовые полистирольные стерильные шприц-насадки Minisart 16555-K (0,45 мкм, ацетат целлюлозы, Sartorius Stedim Biotech GmbH, Германия) в предварительно взвешенные полипропиленовые пробирки Эппендорфа (2 мл, Axugen Scientific, Cat.-No. MCT-200-C, США, Мексика), содержащие 40 мкл консерванта с внутренним стандартом (70 %-ная  $\text{HNO}_3$ , дважды очищенная с помощью суббойлинговой системы перегонки кислот Savillex DST-1000 sub-boiling distillation system, Япония, содержащая индий с концентрацией 368 ppb).

Воду из рек Большая Осиновка и Малая Осиновка на Солзанском полигоне выше и ниже карт отбирали 12-13 октября 2014 г. (см. рис. 1, табл. 1). 7 августа 2019 г. была отобрана проба воды из устья «Поганого ручья» — загрязненного водотока, образовавшегося в ходе катастрофического паводка и впадающего в оз. Байкал между прудами-отстойниками № 1 и 2 (см. рис. 1).

Отбор и подготовка проб осуществлялись аналогично описанной выше методике.

### 1.3. Многоэлементный ИСП-МС анализ

Подготовленные растворы измеряли на квадрупольном ИСП-МС масс-спектрометре Agilent 7500се согласно методике, описанной в [9]. Для улучшения качества определений главных элементов дополнительно использовали растворы катионов (Na, Mg, K, Ca, Fe, Hg) и анионов (Si, P, S, Cl, Br, I), приготовленные смешением одноэлементных ИСП-МС стандартных растворов компании Inorganic Ventures (США): Na (Cat. No. MSNA-100PPM), Mg (Cat. No. MSMG-100PPM), K (Cat. No. MSK-100PPM), Ca (Cat. No. CGCA1), Fe (Cat. No. MSFE-100 ppm), Hg (Cat. No. MSHGN-10PPM), Si (Cat. No. MSSI-100PPM), P (Cat. No. MSP-100 ppm), S (Cat. No. CGS1), Cl (Cat. No. CGICCL1), Br (Cat. No. CGICBR1), I (Cat. No. CGIC11). Металлы и Si в стандартных растворах присутствовали в азотнокислой среде, S и P — в форме серной и ортофосфорной кислот соответственно, галоген-



Рис. 1. Космоснимок с указанием мест отбора проб воды из карт Солзанского полигона БЦБК (красные кружки) 11 ноября 2018 г. и из рек (синие кружки) Б. Осиновка (№ 99–103) и М. Осиновка (№ 91–94) 12-13 октября 2014 г. Желтым кружком отмечено место отбора пробы воды из «Поганого ручья» (ПР) 7 августа 2019 г.



Рис. 2. Космоснимок с указанием мест отбора проб воды из 14 карты Бабхинского полигона БЦБК (К14 — красный кружок) и из р. Бабха (Б1, Б2 — синие кружки) 11 ноября 2018 г.

ниды — в водном растворе аммонийных солей. Концентрации элементов в рабочем стандартном растворе анионов и катионов готовили исходя из их типичных содержаний (кроме ртути и фосфора) в пресных природных водах: Na (3 ppm), Mg (3 ppm), K (1 ppm), Ca (16 ppm), Fe (0,3 ppm) и Hg (0,6 ppb), Si (2 ppm), P (1 ppm), S (5 ppm), Cl (4 ppm), Br (40 ppb) и I (20 ppb).

## 2. Результаты исследования и обсуждение

Результаты многоэлементного ИСП-МС анализа образцов воды представлены на рис. 3 (72 химических элемента), а их описание, координаты, pH и минерализация даны в табл. 1.

Вода из рек Малая Осиновка и Большая Осиновка, обрамляющих карты К8–К10 с восточной и западной сторон, была исследована ранее (отбор проб произведен 12-13 октября 2014 г.) в ходе изучения влияния поселков и техногенных объектов на открытые водотоки Южного Байкала. Было установлено, что концентрации элементов в реках на участке «выше карт – устье» не изменяются (в пределах точности определения),

Таблица 1

Описание, координаты, pH и общая минерализация (ОМ) проб воды, отобранных на картах БЦБК и в р. Бабха (Б1, Б2, 11.11.2018 г.), а также в р. Большая Осиновка (БО), р. Малая Осиновка (МО, 12-13.10.2014 г.) и «Поганом ручье» (ПР, 07.08.2019 г.)

Шифр	Описание пробы	N	E	Высота, м	pH	ОМ, мг/дм <sup>3</sup>
К1	Карта 1, западная часть	N51°29'41.11"	E104°13'33.15"	479	7,93	570
К2	Карта 2, западная часть	N51°29'38.59"	E104°13'32.16"	489	6,23	110
К3	Карта 3, западная часть	N51°29'31.93"	E104°13'29.48"	483	7,22	470
К4	Карта 4, западная часть	N51°29'30.56"	E104°13'27.63"	503	7,27	470
К5	Карта 5, западная часть	N51°29'22"	E104°13'24.36"	507	7,61	320
К6	Карта 6, западная часть	N51°29'17.82"	E104°13'26.6"	507	8,17	170
К7	Карта 7, западная часть	N51°29'15.15"	E104°13'24.87"	528	7,81	410
К7 (п)	Карта 7, южная часть, место сброса пульпы	N51°29'5.8"	E104°13'56.71"	520	7,28	320
К8	Карта 8, западная часть	N51°29'43.77"	E104°14'36.24"	464	7,13	64
К9	Карта 9, западная часть	N51°29'33.51"	E104°14'32.24"	482	7,22	76
К10	Карта 10, западная часть	N51°29'20.87"	E104°14'28.72"	495	6,14	19
К14	Карта 14, западная часть	N51°31'37.89"	E104°4'0.37"	495	7,59	350
Б1	р. Бабха, выше СНТ «Бабха-2»	N51°31'0.09"	E104°4'32.61"	520	6,84	54
Б2	р. Бабха, ниже СНТ «Бабха-1», перед АМ мостом	N51°31'30.76"	E104°5'24.83"	476	7,09	54
МО	р. М. Осиновка (12.10.2014)	N51°29'00.01" – N51°29'50.26"	E104°15'06.48" – E104°15'12.45"	549–456	н.о.	85
БО	р. Б. Осиновка (13.10.2014)	N51°28'36.59" – N51°30'01.08"	E104°13'46.96" – E104°14'38.28"	541–452	н.о.	100
ПР	Поганный ручей (07.08.2019)	N51°30'09.30"	E104°13'32.28"	458	7,17	51

н.о. – не определяли.

поэтому в данной работе мы используем осредненные составы вод этих рек (рис. 3).

Согласно полученным данным, каждый объект характеризуется уникальным составом (абсолютной концентрацией и соотношением) химических элементов, который при использовании широкого спектра элементов можно рассматривать как своеобразный «отпечаток пальца».

Кластерный анализ по методу Варда [11] выявляет два главных кластера (рис. 4), которые можно условно назвать «Чистые воды» и «Загрязненные воды».

Первый кластер делится на три более мелкие группы (подкластеры), куда входят (1) оз. Байкал и реки; (2) карты К8–К10 со шлам-лигнином; (3) карты К5 и К6 со смешанным составом (шлам-лигнин + зола).

Во втором кластере можно выделить четыре более мелкие группы, куда входят (4) карта К1 (шлам-лигнин + мусор), карта К2 (шлам-лигнин + эксперименты) и «Поганный ручей»; (5) карта К3 (шлам-лигнин + эксперименты) и карта К4 (шлам-лигнин + зола + эксперименты); (6) карта К7 (шлам-лигнин + зола) и зона сброса зольной пульпы К7(п); (7) карта Бабхинского полигона К14, заполненная золой ТЭЦ.

## 2.1. Кластер «Чистые воды»

### 2.1.1. Карты К8–К10

Карты Солзанского полигона, которые попали в кластер «Чистые воды» (К5 и К6, К8–К10, см. рис. 3), давно (с 1980 года) оставлены на самозаращение и не тронуты полупромышленными экспериментами. Общая минерализация воды в картах, заполненных шлам-лигнином (К8–К10), составляет 19–64 мг/дм<sup>3</sup>, что сопоставимо со значениями в реках (54–100 мг/дм<sup>3</sup>), примыкающих к полигонам, и ниже, чем в оз. Байкал (~100 мг/дм<sup>3</sup>), см. табл. 1. По сравнению с Байкалом и реками в картах К8–К10 повышена концентрация большинства химических элементов, в наибольшей степени (в среднем, раз): Mn (956), легких редкоземельных элементов LREE {La (24), Ce (87), Pr (15), Nd (13)}, Fe (43), Al (41), B (36), Cl (22), Ge (18), Zn (13) и Ga (11). Концентрация Mg, Si, Sc, Ca, Re и U, наоборот, понижена. Концентрация K, Cu, Se, Sr, Mo, Ag, Sn, Te, Hf, Ta, W, Hg, платиноидов практически одинакова (различается в среднем не более чем на 20 %), см. рис. 3.

В воде карт К8–К10, как и в воде других карт с чистым шлам-лигнином (К1, К2), как правило, повышены концентрации Al, Zn, Br, REE и Pb по сравнению с картами со смешанным типом осадка (шлам-лигнин + зола: К4–К7) и зольной картой (К14).

По большинству нормируемых химических элементов (Na, Al, P, S, Cl, K, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Cd и Pb) надшламовые воды карт К8–К10 удовлетворяют жестким требованиям, предъявляемым к сточным водам, сбрасываемым в водные объекты в пределах центральной и буферной экологических зон Байкальской природной территории (табл. 2). Небольшие превышения есть по S (1,2–1,3 ПДК), более значительные — по Al и Fe (3–4 ПДК), высокие — по Mn (7,6–17 ПДК). Вода карт К8 и К9 по концентрации Mo почти достигает значений ПДК, а вода карты К8 также и по концентрации Zn. Превышения по S, Al и Fe нивелируются в рамках статуса сточных вод, сбрасываемых централизованными и локальными системами водоотведения поселений или городских округов в тех же зонах БПТ (табл. 2 {данные в фигурных скобках}). Концентрация марганца зависит от степени насыщения воды кислородом и значительно варьирует в реках в зависимости от сезонов [9]. Поэтому оксигенация сточных вод — наиболее простой способ понизить концентрацию марганца.

Нам видится довольно простой и экологически приемлемый способ утилизации надшламовых вод карт К8–К10 путем их аккуратного слива в промежуточные емкости напорной флотации, где стоки будут активно насыщаться кислородом воздуха. После фильтрации от взвешенных частиц их небольшим потоком можно будет сбрасывать в обрамляющие реки. Важно, чтобы наполнитель фильтрующей системы обладал также сорбционными свойствами в отношении вредных органических веществ, которые могут содержаться в надшламовой воде (хлорорганические вещества, фенолы и пр.).

### 2.1.2. Карты К5 и К6

Поскольку карты К5 и К6 поверх шлам-лигнина покрыты золой, состав их надшламовых вод заметно отличается от состава вод карт с чистым шлам-лигнином (см. рис. 3). Прежде всего, эти воды обогащены щелочноземельными элементами Ca > Mg > Sr > Ba (К5), а также B, входящими

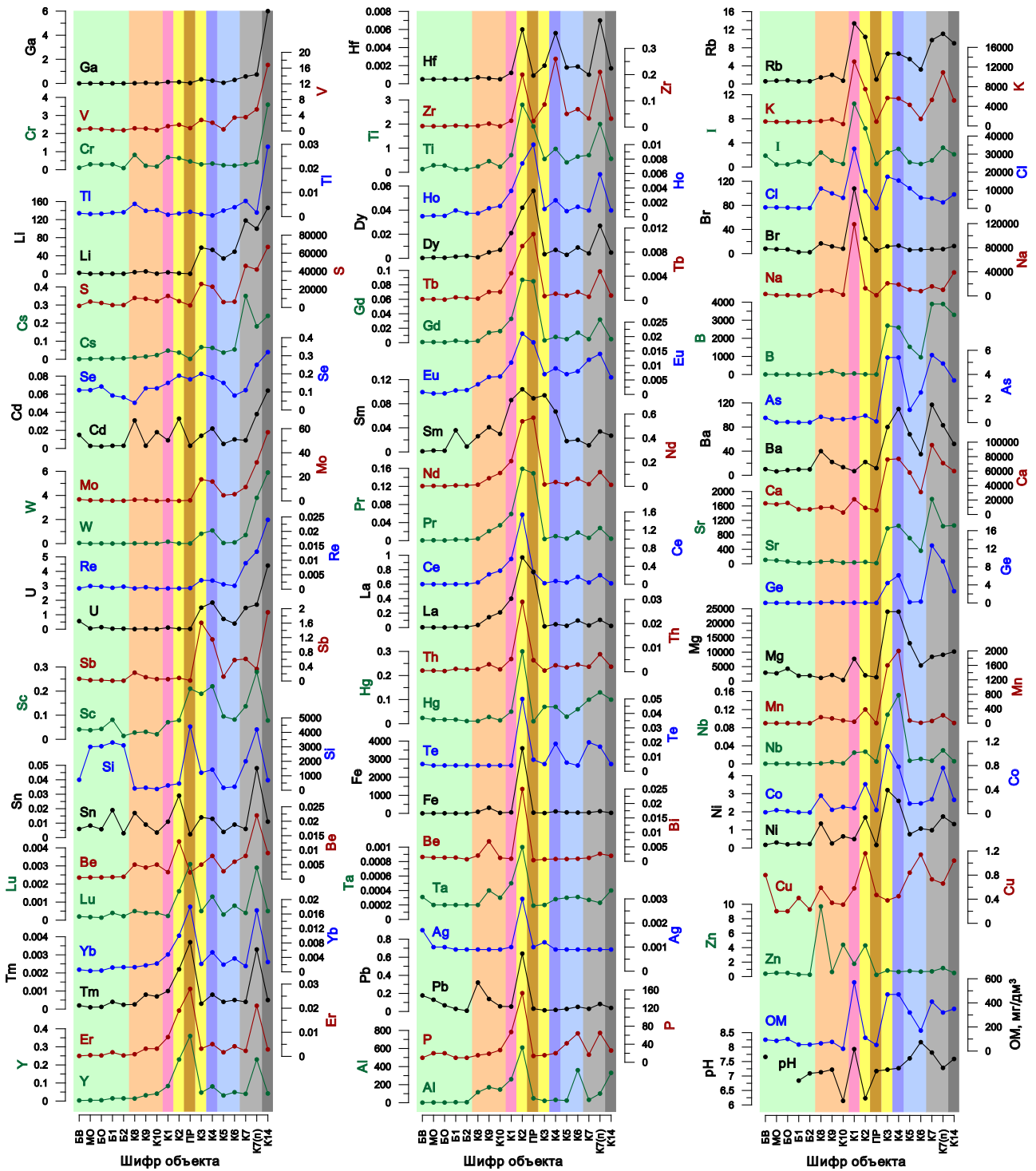


Рис. 3. pH, OM и концентрация элементов (мкг/дм<sup>3</sup>) в воде карт БЦБК (К1–К14), р. Бабье (Б1, Б2), р. Малая Осиновка (МО), р. Большая Осиновка (БО), «Поганом ручье» (ПР, см. текст) по результатам многоэлементного ИСП-МС анализа в сопоставлении с глубиной (500 м) байкальской бутылированной водой (БВ). Цвет заливки соответствует цвету объектов на кластерной диаграмме (рис. 4)

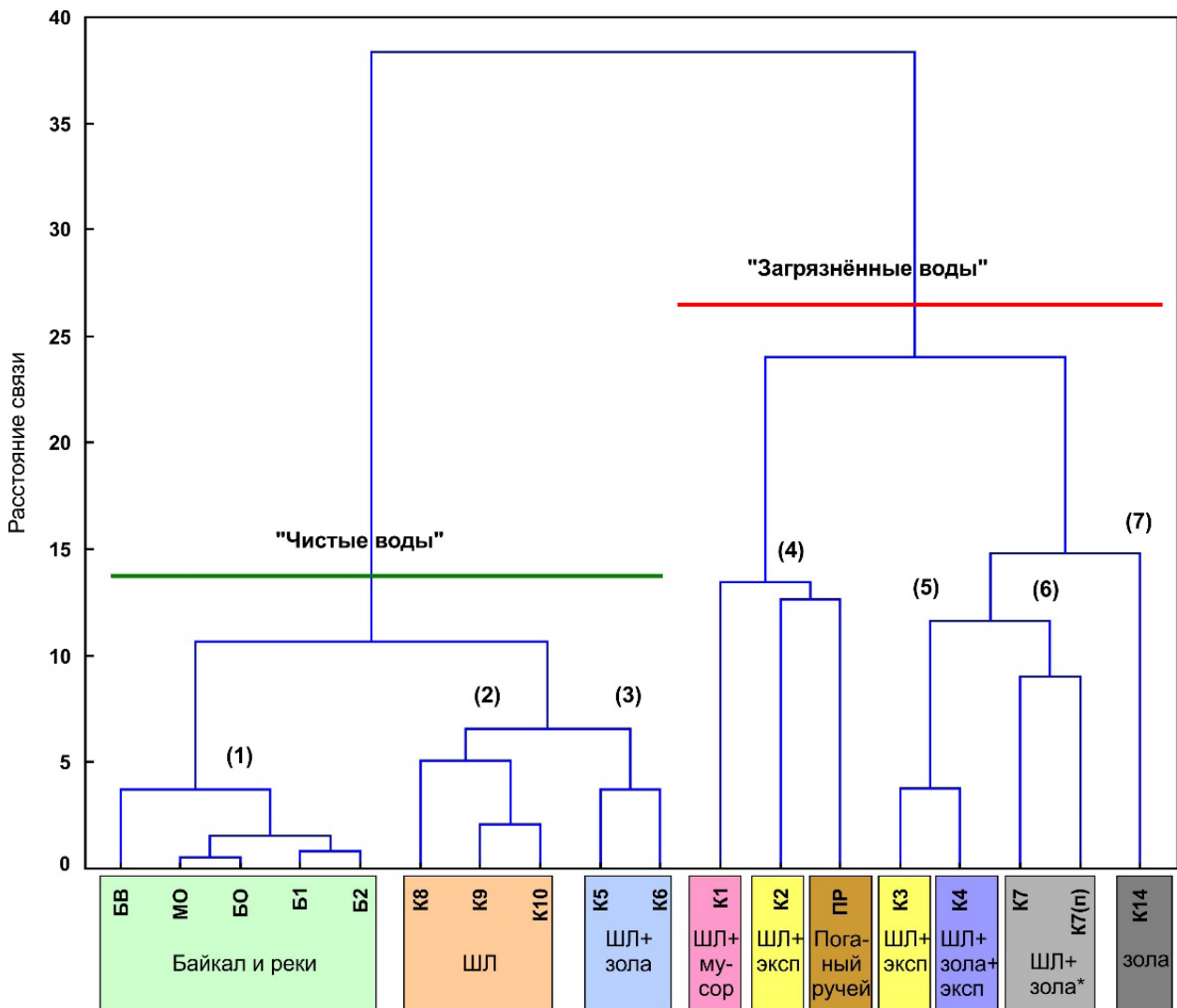


Рис. 4. Кластерная диаграмма элементных составов байкальской воды (БВ), воды из р. Малая Осиновка (МО), р. Большая Осиновка (БО), р. Бабха (Б1, Б2), карт БЦБК (К1–К14) и «Поганого ручья» — загрязненного водотока, впадающего в оз. Байкал между прудами-отстойниками № 1 и 2. В расчет были включены 55 надежно определяемых химических элементов (Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sb, I, Cs, Ba, REE, W, Re, Hg, Tl, Pb, Th, U). Кластерный анализ выполнен в программе Statistica 8.0 методом Варда с евклидовыми расстояниями между кластерами. ШЛ — шлам-лигнин, эксп — карты, на которых проводились полупромышленные эксперименты, зола\* — мощный слой золы (до 1,5 м) над трехметровым слоем шлам-лигнина. Цифрами в скобках обозначены более мелкие подкластеры (см. текст)

в состав золы углей. Повышены также концентрации К и следовых элементов Li, Rb, Cs, Sc, Ga, Ge, Zr, Nb, Hf, As, Mo, Re, W и U, и, наоборот, немного понижены концентрации Al, S, Mn, Zn, Br, Pb и Bi (во всех или в отдельных случаях). Общая минерализация воды К5 (320 мг/дм<sup>3</sup>) и К6 (170 мг/дм<sup>3</sup>) заметно выше, чем вода в картах с чистым шлам-лигнином. Реакция среды в К5 (рН 7,61) и К6 (рН 8,17) сдвинута в щелочную сторону в большей степени, чем вода в К8–К10 (рН 6,14–7,22, см. рис. 3, табл. 1).

Как и для карт К8–К10, надшламовая вода карт К5 и К6 по большинству химических элементов соответствует нормативам сточных вод БПТ (табл. 2), за исключением Mn (1,2–7,4 ПДК), Cu (К6 — 1,1 ПДК), Sr (К5 — 1,8 ПДК) и Mo (4,7–5,6 ПДК). Данные воды можно сбрасывать в реки, только разбавив на порядок дождевой/речной водой или же разрабатывать специальные схемы очистки, поскольку городские очистные сооружения г. Байкальска технологически для этого не приспособлены. Следует отметить,

что требования качества для сточных вод, установленные в 2020 г., приравнены или даже более жесткие по сравнению с ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения (табл. 2). Добиться такой степени очистки сточных вод без специальных технологий невозможно, поэтому все города и поселки в центральной и буферной зонах Байкальской природной территории (БПТ) на сегодняшний день функционируют с нарушениями законодательства. Обоснованность таких жестких требований для сточных вод вызывает сомнения. В этой связи утилизацию надшламовых вод всех других карт БЦБК, кроме К8–К10, необходимо проводить с использованием комплексных схем очистки [7].

## 2.2. Кластер «Загрязненные воды»

### 2.2.1. Карты К1, К2, «Поганый ручей»

Надшламовые воды кластера «Загрязненные воды» более минерализованные (кроме К2 и ПР, табл. 1) по сравнению с рассмотренными выше и имеют свой специфичный состав. Подкластер (8), куда входят К1, К2 и ПР (см. рис. 4), имеет максимальные различия по минерализации. Карта К1, куда сбрасывали промышленный и бытовой мусор, имеет самую большую минерализацию (570 мг/дм<sup>3</sup>), К2 — низкую (110 мг/дм<sup>3</sup>), «Поганый ручей» (ПР) — еще ниже (51 мг/дм<sup>3</sup>). Выделение этих объектов в один подкластер обусловлено тем, что концентрация ряда элементов в них относительно низкая (Li, B, S, Mo, Sb, Ca, Mg, Sr, Ba, Cs, V, Cr, Ga, Ge, As, W, Re, Tl и U) и близка по величине к концентрациям в водах подкластеров (1) и (2) кластера «Чистые воды» (см. рис. 3). Другой общей чертой этих вод являются повышенные, высокие или максимальные концентрации Ti, Th и редкоземельных элементов (Y, лантаниды), особенно в К2 и ПР. Последнее явилось хорошим «диагностическим» признаком при поиске источника происхождения «Поганого ручья», сбрасывавшего мутные воды в оз. Байкал (рис. 5) в период сильных паводков и переполнения карт в июле-августе 2019 г. На рис. 4 видна наиболее тесная связь на кластерной диаграмме между К2 и ПР. После оперативного выявления данной связи (отбора и анализа проб) и закрытия сливного колодца на карте К2 «Поганый ручей» иссяк.

Кроме минерализации, различия вод в этом подкластере (и по отношению к другим картам)

сводятся к следующему. К1 имеет максимальные концентрации Na, K, Rb, Cl, Br и I (из всех изученных объектов), высокие — Al и P, повышенные — Ti, Th, редкоземельных элементов (REE). К2 имеет максимальные концентрации Th, легких (La, Ce, Pr) и части средних (Sm, Eu, Gd) редких земель, Al, P, Ti, Fe, Ag, Ta, Hg, Pb и Bi, а также относительно высокие концентрации, Be, K, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, I, Rb, Zr, Cd, Sn, Hf и остальных редких земель (Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). «Поганый ручей» имеет максимальные концентрации Si, Y, тяжелых (Ho, Er, Tm, Yb, Lu) и части средних (Nd, Tb, Dy) редких земель и относительно высокие концентрации остальных редких земель. Можно заметить, что по ряду специфичных элементов К2 и ПР существенно различаются, и говорить о полной идентичности источника «Поганого ручья» и К2 не приходится. Очевидно, что во время катастрофического паводка надшламовые воды сильно разбавляются (что видно по уменьшению минерализации и концентрации консервативных элементов Li, Na, K, Rb в ПР относительно К2), при этом часть элементов может раствориться, а другая, наоборот, выпасть в осадок или сорбироваться на взвешенном веществе, в большом количестве несущимся с паводковыми водами (рис. 5). Высокие концентрации REE в «Поганом ручье» с большей долей тяжелых REE по сравнению с К2 свидетельствуют о том, что происходили интенсивные процессы экстракции редких земель при взаимодействии вода–порода. При этом, в силу химических свойств, тяжелые REE лучше растворялись в воде по сравнению с легкими REE [2, 10]. Источником такой породы, вероятно, являлись осадки карты К2, дополнительно нарушенные полупромышленными экспериментами.

Сравнивая состав надшламовых вод карт с нарушенным (К2) и ненарушенным (К8–К10) осадком шлам-лигнина отчетливо видно (см. рис. 3), что взмучивание осадка в результате экспериментов по омоноличиванию и сушке шлам-лигнина приводит к увеличению концентрации многих элементов в надшламовой воде. Концентрации таких элементов, как Al, P, Ca, Ti, Fe, Rb, Y, Zr, REE, Hf, Hg, Bi и Th, в карте К2 в три и более раз выше, чем максимальные концентрации в воде карт К8–К10. Та же тенденция, но с другим набором элементов, характерна и для карт со смешан-

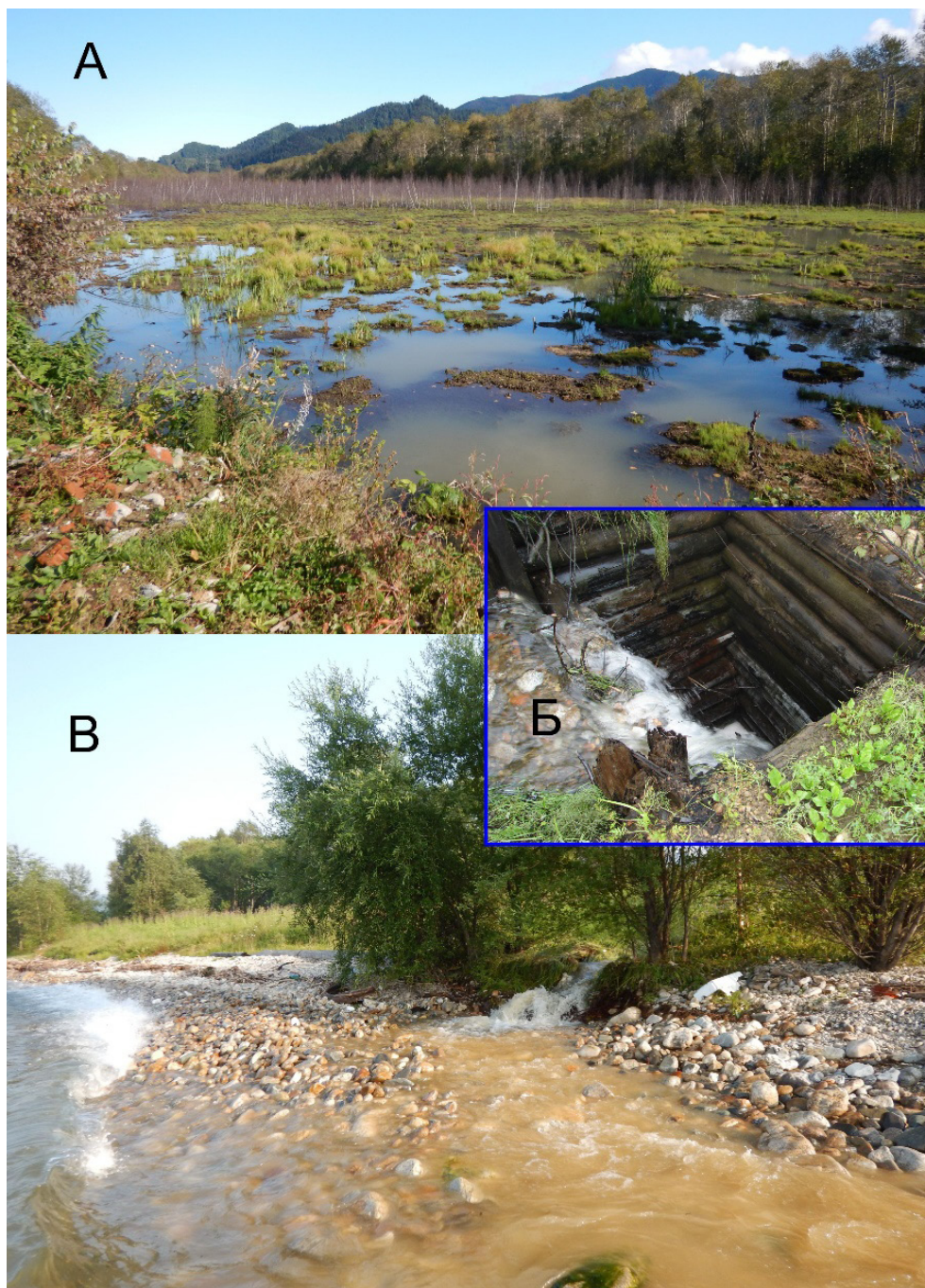


Рис. 5. Карта К2 Солзанского полигона БЦБК (А), сливной колодец карты К2 (Б), место впадения «Поганого ручья» в оз. Байкал (В) 7 августа 2019 г.

ным составом осадка: концентрации Si, S, Mn, Co, Ge, Zr, Nb, Mo, I, Hf и W в карте К4, где проводились полупромышленные эксперименты по отжиму осадков на пресс-фильтрах, в три и более раз выше, чем максимальные концентрации в воде карт К5, К6, которые оставались нетронутыми. Данный факт необходимо учитывать при

проектировании комплексной схемы утилизации накопленных отходов: сначала целесообразно слить и очистить надшламовые воды, затем приступить к переработке шлам-лигнина.

Надшламовая вода карт К1 и К2 превышает нормативы сточных вод БПТ (табл. 2) {в фигурных скобках — относительно нормативов для

Таблица 2  
**ПДК химических элементов в сточных водах, сбрасываемых в водные объекты в пределах центральной и буферной экологических зон БПТ {в том числе сбрасываемых централизованными и локальными системами водоотведения поселений или городских округов}<sup>1</sup> и степень превышения этих нормативов в надшламмовой воде карт БЦБК в сопоставлении с нормативами качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения<sup>2</sup>**

	Na	Al	P (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	S (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Cl	K	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Mo	Cd	Pb
ПДК БПТ, мкг/дм <sup>3</sup>	20 000	40 {500}	200 {100}	8 333 {+16 667}	12 000 {+150 000}	7000	8	10	100 {300}	8	1	10	400	1	5	6
ПДК рыб, мкг/дм <sup>3</sup>	120 000	40	50	33 333	300 000	50 000	20	10	100	10	1	10	400	1	5	6
K8 (ШЛ)	0,4	<b>2,9</b> {0,2}	0,1 {0,2}	<b>1,3</b> {0,6}	0,9 {0,1}	0,1	0,1	<b>17</b>	0,9 {0,3}	0,2	0,6	0,97	0,1	0,9	0,01	0,1
K9 (ШЛ)	0,5	<b>4,3</b> {0,3}	0,1 {0,2}	<b>1,2</b> {0,6}	0,7 {0,1}	0,2	0,03	<b>13</b>	<b>3,1</b> {1}	0,03	0,3	0,1	0,2	<b>1</b>	0,001	0,02
K10 (ШЛ)	0,1	<b>3,7</b> {0,3}	0,1 {0,3}	0,8 {0,4}	0,5 {0,04}	0,1	0,02	<b>7,6</b>	0,3 {0,1}	0,1	0,3	0,4	0,1	0,1	0,004	0,01
K1 (ШЛ+соли+мусор)	<b>6</b>	<b>6,5</b> {0,5}	0,3 {0,7}	<b>1,5</b> {0,8}	<b>2,8</b> {0,2}	<b>1,9</b>	0,1	<b>4,1</b>	0,6 {0,2}	0,1	0,6	0,2	0,1	0,5	0,002	0,01
K2 (ШЛ+ эксл)	0,6	<b>15</b> {1,2}	0,8 {1,5}	0,8 {0,4}	0,8 {0,1}	<b>1,1</b>	0,1	<b>38</b>	<b>36</b> {12}	0,2	<b>1,2</b>	0,4	0,1	0,1	0,01	0,1
K3 (ШЛ+ эксл)	<b>1,1</b>	0,5 {0,04}	0,1 {0,2}	<b>3,1</b> {1,6}	<b>1,5</b> {0,1}	0,8	0,04	<b>160</b>	0,2 {0,1}	0,4	0,4	0,1	<b>2,5</b>	<b>18</b>	0,003	0,002
K4 (ШЛ+ зола+эксп)	<b>1</b>	0,8 {0,1}	0,1 {0,2}	<b>2,8</b> {1,4}	<b>1,3</b> {0,1}	0,8	0,04	<b>200</b>	<b>1,1</b> {0,4}	0,3	0,5	0,1	<b>2,6</b>	<b>16</b>	0,004	0,003
K5 (ШЛ+зола)	0,5	0,6 {0,05}	0,2 {0,4}	0,7 {0,4}	0,9 {0,1}	0,6	0,03	<b>7,4</b>	0,6 {0,2}	0,1	0,8	0,1	<b>1,8</b>	<b>4,7</b>	0,001	0,005
K6 (ШЛ+зола)	0,4	<b>9</b> {0,7}	0,3 {0,6}	0,8 {0,4}	0,5 {0,04}	0,2	0,03	<b>1,2</b>	0,4 {0,1}	0,1	<b>1,1</b>	0,1	0,9	<b>5,6</b>	0,002	0,01
K7 (ШЛ+зола*)	0,8	0,8 {0,1}	0,1 {0,2}	<b>5,5</b> {2,8}	0,5 {0,04}	0,8	0,04	<b>6,1</b>	0,4 {0,1}	0,1	0,7	0,1	<b>4,5</b>	<b>12</b>	0,002	0,01
K7(п) (ШЛ+зола**)	0,5	<b>2,5</b> {0,2}	0,3 {0,7}	<b>5</b> {2,5}	0,3 {0,02}	<b>1,6</b>	0,1	<b>22</b>	<b>1,2</b> {0,4}	0,2	0,7	0,1	<b>2,6</b>	<b>32</b>	0,01	0,01
K14 (зола+ЗЩ)	<b>2</b>	<b>8,3</b> {0,7}	0,1 {0,3}	<b>8</b> {4}	0,6 {0,1}	0,7	0,5	0,6	0,3 {0,1}	0,2	<b>1</b>	0,1	<b>2,7</b>	<b>57</b>	0,01	0,01

*Примечания.*

1. Значения, достигающие ПДК, выделены жирным шрифтом. Серой заливкой отмечены значения, которые нивелируются в рамках статуса сточных вод, сбрасываемых централизованными и локальными системами водоотведения поселений или городских округов.

2. ШЛ — шлам-лигнин. ЗЩ — «зеленый щелок».

\*\*Мощный слой золы (до 1,5 м) над трехметровым слоем шлам-лигнина. \*\*Зона сброса золы пулпы.

<sup>1</sup> Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации (2020). Приказ № 83 от 21.02.2020 об утверждении нормативов предельно допустимых воздействий на уникальную экологическую систему озера Байкал и перечня вредных веществ, в том числе веществ, относящихся к категориям особо опасных, высокоопасных, опасных и умеренно опасных для уникальной экологической системы озера Байкал [online]. Доступно по ссылке: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202004230027> [дата обращения: 08.07.2020].

<sup>2</sup> Министерство сельского хозяйства Российской Федерации (2016) Приказ № 552 от 13.12.2016 об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. [online]. Доступно по ссылке: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201701160006> [дата обращения: 08.07.2020].

поселений с централизованными или локальными системами отведений} по Na (K1 — 6 ПДК), Al (6,5–15 {0,51,2} ПДК), P ({1,5 ПДК}), S (K1 — 1,5 {0,8} ПДК), Cl (K1 — 2,8 {0,2} ПДК), K (1,1–1,9 ПДК), Mn (K1 — 4,1 ПДК, K2 — 38 ПДК), Fe (K2 — 36 {12} ПДК) и Cu (K2 — 1,2 ПДК).

### 2.2.2. Карты K3, K4

Карты K3 и K4 разные по составу осадков, однако попали в один подкластер (5) по элементному составу надшламовых вод (см. рис. 4). Это связано с тем, что осадки карты K4, содержащие шлам-лигнин и золу, отжимали на пресс-фильтрах, а отделяемую воду сбрасывали в карту K3, содержащую чистый шлам-лигнин. Состав воды этих карт типичен для карт, содержащих золу. Они в еще большей степени обогащены щелочноземельными элементами (Ca, Mg, Sr, Ba) и В по сравнению с картами K5 и K6 с ненарушенным осадком (см. рис. 3), а также щелочными металлами (Li, K, Na, Rb, Cs), галогенами (Cl, I, Br), Sc, Ge, S, As, Sb, Mo, Re, W и U. В этих водах обнаружены максимальные концентрации Mg, Mn, Co, Ni и Nb. В карте K4, по сравнению с K3, немного повышены концентрации Zr, Hf, Ti, REE и Th. Вода в обеих картах имеет одинаковую минерализацию — 470 мг/дм<sup>3</sup> и вторую по абсолютной величине после карты K1 (см. табл. 1). Реакция среды также почти одинакова (рН 7,22 и 7,27) и немного ниже, чем в картах с нетронутым смешанным составом (K5, K6, рН 7,61 и 8,17). Снижение значений рН, вероятно, связано с перемешиванием зольных слоев с более кислыми шлам-лигниновыми.

Надшламовая вода карт K3 и K4 превышает нормативы сточных вод БПТ (табл. 2) по Na (1–1,1 ПДК), S (2,8–3,1 {1,4–1,6} ПДК), Cl (1,3–1,5 {~0,1} ПДК), Mn (160–200 ПДК), Fe (K4 — 1,1 {~0,4} ПДК), Sr (2,5–2,6 ПДК) и Mo (16–18 ПДК).

### 2.2.3. Карты K7, K14

K7 много лет (с 1990 года) служила основным местом сброса зольной пульпы ТЭЦ. Поверх трехметрового слоя шлам-лигнина намыт достаточно мощный (до 1,5 м) слой золы. Экспериментов на этой карте не проводилось и осадок карты не нарушен. Вода в карте 7 взята в двух местах — с западной стороны и в зоне сброса зольной пульпы ТЭЦ (см. рис. 1). Эти две пробы (K7, K7(п)) образуют отдельный подкластер

(6) (см. рис. 4) с составом вод, характерным для карт, содержащих золу.

K14 находится на Бабхинском полигоне, в нее сбрасывалась зола ТЭЦ в последние годы работы комбината, а при закрытии полигона в 2013 г. в нее слили высокотоксичный зеленый щелок (рН 11,8–12).

Общей чертой для вод этих карт являются высокие или максимальные концентрации большинства щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) и щелочных (Li, K, Rb, Cs) металлов, а также Ge, В, S, As, V, Sb, Re, W, Hg и U (см. рис. 3). K7 имеет максимальные концентрации В, Ca, Sr, Ba, Ge и Cs. Вода в зоне сброса пульпы K7(п) максимально обогащена Si, Sc, Be, Hf, Sn и имеет относительно высокие концентрации P, Ti, Co, Ni, Zr, Mo, Cd и REE, что, вероятно, связано с вовлечением в процесс взаимодействия «вода–осадок» нижележащих слоев шлам-лигнина. Характерная особенность K14 — максимальные и резко повышенные относительно всех других вод концентрации V, Ga, Cr и Tl, а также максимальные концентрации Li, S, Se, Mo, Sb, Cd, W, Re, U и повышенные концентрации Na и Al.

Надшламовая вода K7 превышает нормативы сточных вод БПТ (см. табл. 2) по Al (K7(п) — 2,5 {0,2} ПДК), S (5–5,5 {2,5–2,8} ПДК), K (K7(п) — 1,6 ПДК), Mn (6,1–22 ПДК), Fe (K7(п) — 1,2 {0,4} ПДК), Sr (2,6–4,5 ПДК) и Mo (12–32 ПДК). Надшламовая вода карты K14 превышает нормативы по Na (2 ПДК), Al (8,3 {0,7} ПДК), S (8 {4} ПДК), Sr (2,7 ПДК) и Mo (57 ПДК) и достигает значений ПДК по Cu. Большие величины превышения ПДК по Mo обусловлены его высоким содержанием в золе и эффективной экстракцией в надшламовые воды.

### 2.3. Специфика надшламовой воды карт БЦБК по нормируемым элементам для выбора способов ее утилизации

При рассмотрении специфики надшламовой воды для ее утилизации мы ориентировались на требования, предъявляемые к сточным водам, сбрасываемым в водные объекты в пределах центральной и буферной экологических зон БПТ (Приказ № 83 от 21.02.2020 Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации), (табл. 2). В этом документе установлены ПДК по 16 химическим элементам: Na, Al, P (фосфатный), S (сульфатная), Cl, K, Cr, Mn, Fe,

Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Cd и Pb. Степень превышения установленных ПДК в надшламовой воде представлена в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что надшламовая вода каждой карты характеризуется своим набором элементов, превышающих значения ПДК, и степенью этого превышения. Для карт с осадками, нетронутыми полупромышленными экспериментами, с чистым шлам-лигнином или в дополнении с золой, таких элементов не более четырех: K8 (Al, S, Mn), K9 (Al, S, Mn, Fe), K10 (Al, Mn), K5 (Mn, Sr, Mo), K6 (Al, Mn, Cu, Mo), K7 (S, Mn, Sr, Mo). Исключение составляет вода в зоне сброса зольной пульпы на K7 — K7(п) (Al, S, K, Mn, Fe, Sr, Mo), вода зольной карты K14 (Na, Al, S, Cu, Sr, Mo), куда дополнительно сбросили зеленый щелок при закрытии БЦБК, и вода шлам-лигниновой карты K1 (Na, Al, S, Cl, K, Mn), куда сбрасывали промышленный и бытовой мусор. Количество элементов, превышающих ПДК, возрастает в них до шести-семи. То же самое характерно и для карт с осадками, нарушенными полупромышленными экспериментами: K2 (Al, P, K, Mn, Fe, Cu), K3 (Na, S, Cl, Mn, Sr, Mo) и K4 (Na, S, Cl, Mn, Fe, Sr, Mo).

Как было рассмотрено выше (п. 2.1.1), вода карт K8–K10 при учете нормативов сточных вод, сбрасываемых централизованными и локальными системами водоотведения поселений или городских округов, имеет превышения ПДК только по Mn. Вода этих карт может быть слита в реки, обрамляющие полигон, если устранить избытки марганца путем напорной флотации и последующей фильтрации от взвешенного вещества.

Для всех других случаев необходимо использовать специальные схемы очистки вод от указанных выше элементов. Выбор конкретных технологий и схем очистки необходимо проводить с учетом специфики состава вод и экономической целесообразности. Особые требования к качеству очищенных сточных вод, сбрасываемых в оз. Байкал и его притоки, предполагают новые инновационные подходы к работе очистных сооружений. Изучение лучших систем охраны озер от стоков показало [7], что те параметры, которых они достигают, не подходят для байкальских стандартов. Новые очистные сооружения на Байкале должны проектироваться с максимальным увеличением роли физико-химических методов

очистки, микробиологических способов доочистки, дезинфекции и дезодорации стоков [7].

### Заключение

Проведенный анализ надшламовых вод карт-накопителей БЦБК на широкий спектр химических элементов (72) с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой позволил выявить особенности их состава, связанные с историей заполнения карт и проведением последующих полупромышленных экспериментов.

Спецификой карт, заполненных шлам-лигнином, является, как правило, более высокая концентрация Al, Zn, Br, REE и Pb в надшламовых водах, по сравнению с картами со смешанным типом осадков (шлам-лигнин + зола).

Вода карт с осадками, содержащими золу поверх шлам-лигнина, а также зольной карты (K14), характеризуется повышенными, высокими или максимальными концентрациями В, щелочноземельных (Ca, Mg, Sr, Ba) и щелочных (Li, K, Rb, Cs,) металлов, Sc, V, Ge, Zr, Nb, Hf, Sb, As, Mo Re, W, Hg и U. Максимальная концентрация S обнаружена в воде карты K7 с мощным слоем золы (до 1,5 м), а также в воде чисто зольной карты K14. Последняя также характеризуется максимальными и резко повышенными относительно всех других вод концентрациями V, Ga, Cr и Tl.

Установлено, что более чистая вода находится в картах с ненарушенными осадками. Среди них вода карт со шлам-лигнином (K8–K10) наиболее чистая и может быть утилизирована с наименьшими затратами (оксигенация + фильтрация).

Полупромышленные эксперименты с осадками карт (омоноличивание, сушка, отжим на пресс-фильтрах) приводят к нарушению равновесия «вода–осадок» и увеличению концентраций большинства элементов в надшламовых водах. В картах с чистым шлам-лигнином наибольшее увеличение концентраций (в три и более раз) характерно для Al, P, Ca, Ti, Fe, Rb, Y, Zr, REE, Hf, Hg, Bi и Th, в картах со смешанным типом осадков (шлам-лигнин+зола) — для Si, S, Mn, Co, Ge, Zr, Nb, Mo, I, Hf и W.

В надшламовой воде карт для 11 из 16 нормируемых химических элементов обнаружены превышения нормативов, установленных для сточных вод, сбрасываемых в водные объекты в пределах центральной и буферной экологических

зон БПТ. Наибольшие превышения ПДК (раз) обнаружены по Mn (до 200), в меньшей степени по Fe (1–36), Mo (4,7–18), Al (2,5–15), Na (1,1–6), S (1,2–5,5) и Sr (1,8–4,5) и небольшие по Cl (1,3–2,8), K (1,1–1,9), Cu (1,1–1,2) и P (1,5). Превышений ПДК по Cr, Ni, Zn, Cd и Pb не обнаружено.

Каждая карта характеризуется своим набором элементов, превышающих значения ПДК, и степенью этого превышения. Наибольшее количество элементов (6–7), превышающих значения ПДК, характерно для воды карт с нарушенным осадком (K2–K4), воды в зоне сброса зольной пульпы (K7(п)), зольной карты K14 и карты K1, куда сбрасывали промышленный и бытовой мусор. При выборе технологий и схем очистки надшламовых вод необходимо учитывать специфику их состава.

На примере «Поганого ручья» (загрязненного водотока, впадавшего в оз. Байкал в период катастрофических паводков летом 2019 г.) показана возможность использования многоэлементного ИСП-МС анализа для поиска источников загрязнений от промышленных объектов.

#### Благодарности

Работа выполнена по теме МИНОБРНАУКИ №0345–2019–0010(АААА-А16-116122110062-3) «Влияние изменяющихся природных и антропогенных факторов на биогеохимические процессы на каменистой литорали Байкала» (научный руководитель канд. г.-м. наук А. Н. Сутурин).

Работа выполнена с использованием ИСП-МС спектрометра Agilent 7500се в ЦКП «Ультрамикроанализ» при Лимнологическом институте СО РАН ([www.lin.irk.ru](http://www.lin.irk.ru))

#### Литература

1. Арбатская, Л. (2019). Наводнение в Байкальске: ликвидация последствий ЧС идет непрерывно. [online] Комсомольская правда. Иркутск. Доступно по ссылке: <https://www.irk.kp.ru/daily/27008.5/4070544/> [Дата обращения: 08.07.2020].
2. Балашов, Ю. А. (1976). Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 267 с.
3. Задонина, Н. В. и Леви, К. Г. (2008). Хронология природных и социальных феноменов в Сибири и Монголии. Иркутск: Издательство Иркутского государственного университета, 760 с.
4. Лапердин, В. К. и Качура, Р. А. (2010). Геодинамика опасных процессов в зонах природно-техногенных комплексов Восточной Сибири. Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 311 с.

5. Лапердин, В. К., Леви, К. Г., Имаев, В. С. и Молочный, В. Г. (2016). Опасные геологические процессы в юго-западном Прибайкалье. Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 206 с.

6. Сутурин, А. Н. (2012). Экосистема Байкала может быть уничтожена техногенными отходами. Экология и жизнь, № 2. сс. 82–85.

7. Сутурин, А. Н. и Гончаров А. И. (2019). Очистка сточных вод городов и поселков ЦЭЗ оз. Байкал: новый инновационный комплексный подход. Международный научно-исследовательский журнал, Т. 79, Часть 2, № 1, сс. 35–39. DOI: 10.23670/IRJ.2019.79.1.035.

8. Сутурин, А. Н., Гончаров, А. И. и Дамбинов, Ю. А. (2015). Рекультивация карт-шламонакопителей Байкальского ЦБК. Целлюлоза. Бумага. Картон, № 6, сс. 2–4.

9. Чебыкин, Е. П., Сороковикова, Л. М., Томберг, И. В., Воднева, Е. Н., Рассказов, С. В., Ходжер, Т. В. и Грачев, М. А. (2012). Современное состояние вод р. Селенги на территории России по главным компонентам и следовым элементам. Химия в интересах устойчивого развития, Т. 20, № 5, сс. 613–631.

10. Chudaev, O. V., Chelnokov, G. A., Bragin, I. V., Kharitonova, N. A., Blokhin, M. G. and Aleksandrov, I. A. (2015). REE fractionation in the rivers of Eastern and Southern Sikhote Alin with natural and anthropogenic anomalies. *Russian Journal of Pacific Geology*, Vol. 9, No. 6, pp. 428–438. DOI: 10.1134/S1819714015060020.

11. Ward, J. H. (1963). Hierarchical grouping to optimize an objective function. *Journal of the American Statistical Association*, Vol. 58, Issue 301, pp. 236–244.

#### References

1. Arbatskaya, L. (2019). *Flooding in Baykalsk: continuous emergency response and recovery*. [online] Komsomolskaya Pravda. Irkutsk. Available at: <https://www.irk.kp.ru/daily/27008.5/4070544/> [Date accessed July 08, 2020].
2. Balashov, Yu. A. (1976). *Geochemistry of rare earth elements*. Moscow: Nauka, 267 p.
3. Zadonina, N. V. and Levi, K. G. (2008). *Chronology of natural and social phenomena in Siberia and Mongolia*. Irkutsk: Publishing House of Irkutsk State University, 760 p.
4. Laperdin, V. K. and Kachura, R. A. (2010). *The geodynamics of hazardous processes in the zones of natural-technical complexes of East Siberia*. Irkutsk: Institute of the Earth's Crust of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 311 p.
5. Laperdin, V. K., Levi, K. G., Imaev, V.S. and Molochny, V. G. (2016). *Geological hazards of the southwestern Baikal region*. Irkutsk: Institute of the Earth's Crust of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 206 p.
6. Suturin, A. N. (2012). Baikal ecosystem can be destroyed by technogenic waste. *Ecology and Life*, No. 2, pp. 82–85.
7. Suturin, A. N. and Goncharov, A. I. (2019). Sewage purification of cities and villages of pulp and paper plant on Baikal: new innovative complex approach. *International Research Journal*, Vol. 79, Part 2, No. 1, pp. 35–39. DOI: 10.23670/IRJ.2019.79.1.035.
8. Suturin, A. N., Goncharov, A. I. and Dambinov, Yu. A. (2015). Recultivation of sludge accumulation cells at Baykalsk Pulp and Paper Mill. *Cellulose. Paper. Cardboard*, No. 6, pp. 2–4.
9. Chebykin, E. P., Sorokovikova, L. M., Tomberg, I. V., Vodneva, E. N., Rasskazov, S. V., Khodzher, T. V. and Grachev, M. A. (2012). Modern state of water in the Selenga River at the territory of Russia over major components and trace elements.

*Chemistry for Sustainable Development*, Vol. 20, No. 5, pp. 613–631.

10. Chudaev, O. V., Chelnokov, G. A., Bragin, I. V., Kharitonova, N. A., Blokhin, M. G. and Aleksandrov, I. A. (2015). REE fractionation in the rivers of Eastern and Southern Sikhote Alin with natural and anthropogenic anomalies. *Russian Journal of Pacific Geology*, Vol. 9, No. 6, pp. 428–438. DOI: 10.1134/S1819714015060020.

11. Ward, J. H. (1963). Hierarchical grouping to optimize an objective function. *Journal of the American Statistical Association*, Vol. 58, Issue 301, pp. 236–244.

#### **Авторы**

**Чебыкин Евгений Павлович**, канд. хим. наук  
Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, Россия  
E-mail: cheb@lin.irk.ru

**Дамбинов Юрий Алексеевич**  
Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, Россия  
E-mail: dambinov19@mail.ru

**Сутурин Александр Николаевич**, канд. геол.-мин. наук  
Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, Россия  
E-mail: san@lin.irk.ru

#### **Authors**

**Chebykin Eugene Pavlovich**, PhD in Chemistry  
Limnological Institute of Siberian Branch of the Russian  
Academy of Sciences, Irkutsk, Russia  
E-mail: cheb@lin.irk.ru

#### **Dambinov Yurii Alexeevich**

Limnological Institute of Siberian Branch of the Russian  
Academy of Sciences, Irkutsk, Russia  
E-mail: dambinov19@mail.ru

**Suturin Alexandr Nikolaevich**, PhD in Geology and  
Mineralogy

Limnological Institute of Siberian Branch of the Russian  
Academy of Sciences, Irkutsk, Russia  
E-mail: san@lin.irk.ru