

ГЕОГРАФИЯ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 550.461(424)

А.Ю. Опекунов¹, М.Г. Опекунова², В.В. Сомов³, Е.С. Митрофанова⁴, С.Ю. Кукушкин⁵**ВЛИЯНИЕ РАЗРАБОТКИ СИБАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ) НА ТРАНСФОРМАЦИЮ ПОТОКА МЕТАЛЛОВ В ПОДЧИНЕННЫХ ЛАНДШАФТАХ**

Изучены закономерности миграции и аккумуляции тяжелых металлов в геохимических сопряжениях в условиях горнопромышленного техногенеза на примере производства по добыче и обогащению медно-цинковых руд Сибайского месторождения. Объектами многолетних исследований стали геохимические ландшафты в долине р. Карагайлы, Южный Урал. Изучены почвы и растительность водосбора, речная вода, донные осадки, подотвальные и карьерные воды, поступающие в водоток. Оценена роль техногенных и искусственного геохимических барьеров.

Установлено, что горнопромышленное производство приводит к существенному загрязнению природных компонентов окружающей среды Cu, Zn, Cd, Fe, Pb. Максимальные нагрузки испытывают водные объекты, занимающие в геохимическом сопряжении самый нижний уровень. Концентрация Cu, Zn, Cd в потоке рассеяния (вода, донные осадки) в среднем на два порядка превышает кларковое значение. Процессы миграции и аккумуляции металлов подчинены техногенным физико-химическим барьерам, среди которых ведущую роль играет щелочной и сорбционный. Определено содержание ТМ в укосах биомассы, прибрежно-водной и наземной растительности. Установлены низкие значения коэффициента биологического поглощения растений по сравнению с фоном. Сделан вывод о том, что растения в круговороте вещества выступают фитобарьером, стабилизирующим техногенный поток и снижающим интенсивность поступления поллютантов в высшие звенья пищевой цепи. Показано нарушение взаимообусловленности потоков вещества в подчиненных ландшафтах и отсутствие скореллированности содержания металлов в почвообразующих породах, почвах, растениях, воде и донных осадках.

Ключевые слова: горнорудное производство, донные осадки, почвы, загрязнение, тяжелые металлы, геохимические барьеры.

Введение. Все природные компоненты тесно связаны между собой в биогеохимическом круговороте. Важнейшим механизмом поступления химических элементов в донные осадки водотоков в природных условиях служит латеральная миграция вещества в пределах ландшафтно-геохимической катены: от элювиальных позиций к субаквальным и аквальным [Перельман, Касимов, 1999; Schlesinger, Bernhardt, 2013]. При этом наблюдается преемственность химического состава горных пород, почв, растительности, воды и донных осадков. В районах активной хозяйственной деятельности процессы миграции и аккумуляции химических элементов претерпевают значительную трансформацию вследствие влияния техногенных потоков вещества [Геохимия ..., 2012]. Проблема состояния окружающей среды в районах разработки месторождений твердых полезных ископаемых, приводящей к масштабному загрязнению компонентов ландшафтов тяже-

лыми металлами (ТМ), вызывает большой интерес исследователей [Елпатьевский, 1993; Кошелева с соавт., 2010; Водяницкий, 2013; Baron et al., 2006; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007; Timofeev et al., 2016; Timofeev, Kosheleva, 2017 и др.]. К основным элементам вторичных ореолов рассеяния при разработке медноколчеданных месторождений относятся Cu, Zn, Cd и другие халькофильные элементы [Глазовская, 1988; Рафикова, Семенова, 2010; Siegel, 2002; Liu et al., 2010; Алибаева, Кулагин, 2012]. Гипергенные изменения рудных минералов сульфидных месторождений в присутствии кислорода, Fe₂(SO₄)₃ и H₂SO₄ приводят к окислению труднорастворимых сульфидов и образованию водных сульфатов металлов. В результате этих реакций наблюдается резкое уменьшение pH природных вод и почвенных растворов, сопровождаемое ростом окислительно-восстановительного потенциала [Емлин, 2005; Siegel, 2002]. Основные формы нахождения Cu, Zn и Cd в водных

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, кафедра геоэкологии и природопользования, профессор, докт. геол.-минерал. н.; *e-mail:* a_orekunov@mail.ru

² Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, кафедра геоэкологии и природопользования, профессор, докт. геогр. н.; *e-mail:* m.orekunova@mail.ru;

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, кафедра геоэкологии и природопользования, аспирант; *e-mail:* vomos_v_v@mail.ru

⁴ Санкт-Петербургская экологическая компания, вед. инженер; *e-mail:* mitrofanova.ek@mail.ru

⁵ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, кафедра геоэкологии и природопользования, ст. преподаватель; *e-mail:* steric@yandex.ru

растворах – катионы, а также гидроксильные или смешанные гидроксильно-сульфатные комплексы, которые при повышении pH переходят в твердую фазу.

В условиях горнопромышленного техногенеза латеральная миграция ТМ обуславливает их рассеяние и вызывает загрязнение природных вод, донных осадков, а также почв и растительности в подчиненных ландшафтах. Хорошо проявлена радиальная миграция ТМ при сезонном изменении уровня грунтовых вод с формированием блуждающих барьеров [Глазовская, 2012]. Это служит причиной образования на испарительном барьере в зоне аэрации неосульфатов и растворения их при выпадении атмосферных осадков и повышении уровня грунтовых вод [Емлин, 2005].

Концентрация ТМ в техногенных ореолах в несколько раз превышает их содержание в естественных геохимических аномалиях, а площадь территорий, подверженных загрязнению, значительно превосходит площадь вторичных ореолов рассеяния. Существенно, что металлы в донных осадках и почвах в пределах техногенных ореолов и потоков находятся в легкоподвижных формах [Опекунов с соавт., 2010; Опекунова, 2013; Регионы ..., 2014].

Несмотря на большой интерес со стороны исследователей к экологическим аспектам разработки сульфидных руд, решение проблемы загрязнения компонентов ландшафтов ТМ не утратило своей актуальности. Целью настоящей работы является изучение закономерностей миграции и аккумуляции металлов в подчиненных ландшафтах с оценкой роли техногенных и искусственных геохимических барьеров в условиях горнопромышленного техногенеза.

Объекты и методы исследований. Объектами изучения стали аквальные и наземные геохимические ландшафты в долине р. Карагайлы (Южный Урал). Территория исследований расположена в Сибайском рудном районе, характеризующимся наличием многочисленных медноколчеданных и полиметаллических рудопроявлений и месторождений. Здесь сформировалась естественная геохимическая аномалия, в пределах которой все компоненты ландшафтов отличаются высоким содержанием Fe, Cu, Zn и ряда халькофилов [Ковальский с соавт., 1981; Опекунов, Опекунова, 2013]. Горные породы разнообразны и представлены девонскими магматическими и вулканическими образованиями (гранитами, гнейсами, базальтами, порфирами и диабазами с прослоями яшмоидов), а также осадочными породами (известняками и доломитами) [Косарев с соавт., 2006].

Сложное геологическое строение и расчлененный рельеф способствуют образованию под степной и лесостепной растительностью мозаичного и комплексного почвенного покрова из черноземов (Chernozems по WRB [IUSS Working ..., 2015]) типичных, выщелоченных, обыкновенных, неполноразвитых, южных, а также темно-серых почв (Phaeozems), солонцеватых и примитивных органощебнистых почв – литоземов темногомусовых

(Cambisols) и петроземов гумусовых (Leptosols). Почвы формируются на делювии пород верхней части Улутауского базальт-андезит-риолитового комплекса [Косарев, 2006]. По гранулометрическому составу почвы глинистые и тяжелосуглинистые [Ковальский с соавт., 1981; Опекунова с соавт., 2017], величина pH почвенных растворов изменяется в пределах 5,3–7,2. Содержание гумуса в темногумусовом горизонте варьируется в широких пределах (4,98–14,5%) в зависимости от мощности и степени развитости почвенного профиля, а также положения его в латеральной структуре почвенной катены.

В почвах фоновых территорий металлы относительно малоподвижны. Их валовое содержание слабо изменяется по почвенному профилю. Коэффициенты радиальной миграции R близки к 1. Некоторое накопление у поверхности характерно для Cu и Zn. Концентрация подвижных (извлекаемых аммонийно-ацетатным буфером) форм увеличивается у поверхности (в слое 0–10 см), а также в горизонтах, обогащенных карбонатами. Значительная часть ТМ сосредоточена в илистой фракции (<0,001 мм). Латеральная миграция вдоль склонов увалов проявляется слабо, коэффициенты латеральной миграции $L \approx 1$. Хорошо увлажненные супераквальные фации отличаются более высокими содержаниями подвижных форм ТМ, в первую очередь Cu и Zn.

Источником техногенного загрязнения в регионе служат объекты горнорудного производства по добыче и обогащению сульфидных медно-цинковых руд Сибайского медноколчеданного месторождения. Оно относится к наиболее крупным в РФ и разрабатывается с 1939 г. открытым, а с 2003 г. – шахтным способом. Вблизи отвалов и карьера протекает р. Карагайлы (рис. 1). Ниже она пересекает г. Сибай с запада на восток и впадает в р. Худолаз – приток р. Урал. Русло р. Карагайлы имеет ширину 2–6 м с разливами до 20 м, длину около 11 км. Река берет начало из-под отвалов вскрышных пород Сибайского карьера. Источником служат перемешанные подотвальные и подземные (трещинные) воды [Опекунов, Митрофанова, 2016]. Ниже в реку впадает ручей, в который сбрасываются карьерные воды. Уровень концентрации ТМ в реке обуславливает загрязнение водотоков более высокого порядка на значительном удалении от источника [Кулагин с соавт., 2008; Алибаева, Кулагин, 2014; и др.]. В 2011 г. на берегу реки были построены очистные сооружения. Сброс очищенных карьерных вод, имеющих щелочную реакцию, привел в резкому изменению структуры техногенного потока рассеяния.

Экологические исследования проводились с 2004 по 2016 гг. [Опекунов, Опекунова, 2013]. В комплекс работ в долине реки входило изучение речной воды, донных осадков, почв и растительности, подотвальных и карьерных вод, поступающих в водоток. Пробные площадки (ПП) закладывались вдоль водотока через 500–600 м. В донных осадках и почвах определялось содержание валовых и подвижных (сорбционно-карбонатных) форм тяже-

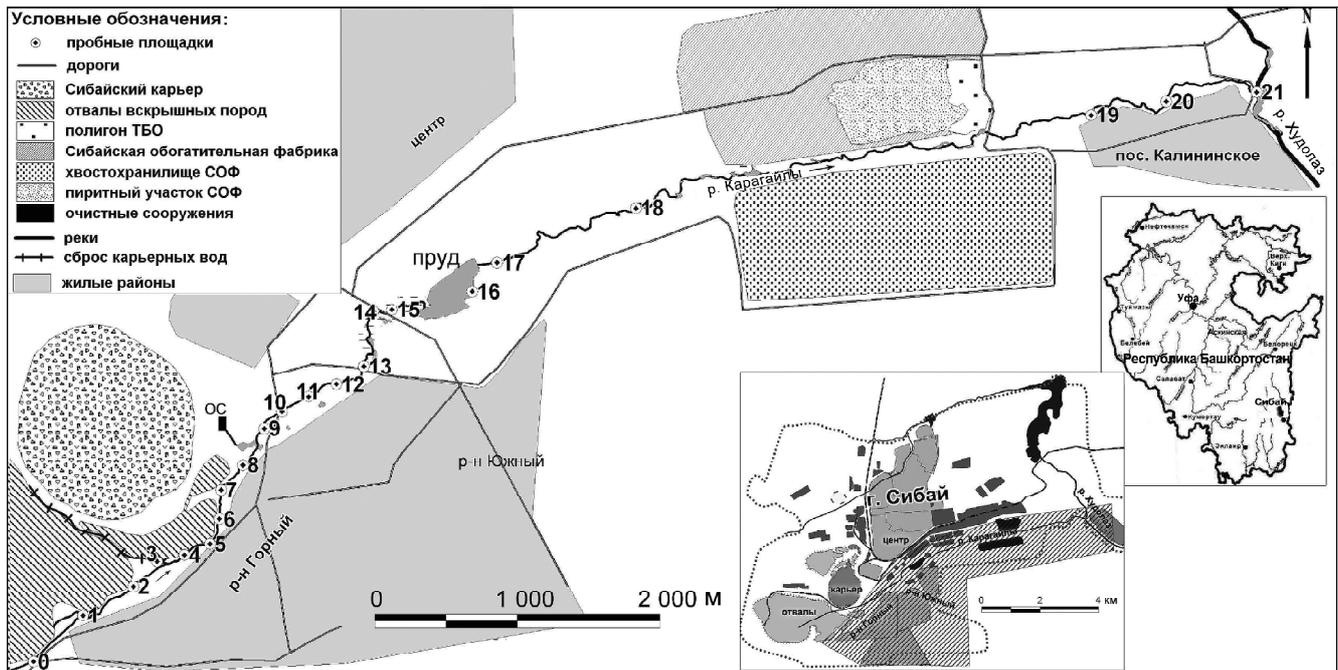


Рис. 1. Схема района исследований с размещением пробных площадок

Fig. 1. Scheme of the study area with the places of sample plots

лых металлов (Cu, Zn, Pb, Cd, Fe, Mn, Ni, Co). В сточных и речных водах анализировали содержание анионов и катионов, а также ТМ. Всего проанализировано 59 проб донных осадков, 25 проб воды, 52 пробы почв и 45 проб растений. Лабораторные анализы валового содержания ТМ в донных осадках, почвах, укосах биомассы и индикаторных видах растений проводили методом ИСП-МС на приборе «Optima-4300» с полным кислотным разложением проб. Содержание металлов в воде (включая иловые), подвижные формы металлов в почве и донных осадках (с использованием ацетатно-аммонийного буфера pH 4,8) и фазовый анализ – атомно-абсорбционным методом на спектрометре «AAS-povAA 300». Фазовый анализ: пять проб донных осадков включал определение: поверхностно-сорбированных форм (0,25 моль/л $MgCl_2$); фаз, связанных с карбонатными минералами и легко разлагаемым ОВ (ацетатный буферный раствор с pH=4,8); с органическим веществом (1 моль/л раствор уксусной кислоты и перекись водорода); сорбированных на гидроксидах железа и марганца (раствор солянокислого гидроксиламина); кристаллических (0,3 моль/л раствор соляной кислоты) и остаточных силикатных форм (по разнице валового содержания и полученных подвижных фаз) [Опекунов с соавт., 2010].

Характеристика пространственного распределения ТМ в донных осадках р. Карагайлы и почвах проведена с использованием мультипликативного показателя (МС). В данном случае он рассматривался как произведение содержания (в %) Cu, Zn и Cd, умноженное на 1000 для уменьшения разрядности величины. При сравнении содержания металлов в осадках и почвах применен метод ранжиро-

ванных геохимических спектров с использованием парного коэффициента корреляции Спирмена [Вострокнутов, 2002]. В настоящих исследованиях данная методика направлена на идентификацию источников поступления загрязнителей.

Оценка миграции и аккумуляции ТМ в почвах проведена с использованием кларка концентрации (Кк) и коэффициента радиальной дифференциации (R). Для определения поведения химических элементов в ландшафтно-геохимической катене использован коэффициент латеральной миграции (L) [Перельман, Касимов, 1999], а также почвенно-сидерационный коэффициент (K_{s-s}), представляющий отношение содержания металла в почве субквадратной фации к его содержанию в донных осадках. Для моделирования фазовых переходов в системе вода – донные осадки использован программный комплекс «Селектор-С», позволяющий проводить расчеты химических равновесий в изобарно-изотермических условиях в водном растворе электролита путем минимизации свободной энергии системы, состоящей из газовой, жидкой и твердой фаз [Шоба, Карпов, 2004].

Результаты исследований и их обсуждение. *Химический состав речной воды* определяется содержанием химических ингредиентов в подотвальных и карьерных водах, а также техногенными барьерами, вызывающими переход части металлов в твердую фазу. Состав воды, вытекающей из-под отвалов и формирующей сток реки в верхнем течении, отвечает сульфатно-магниевому типу. Минерализация составляет более 9 г/л (табл. 1) и соответствует категории солоноватых вод. В пробах обнаружены аномальные концентрации Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} . В 1 км от истока в реку впадает ручей, через кото-

Таблица 1

Содержание химических ингредиентов (мг/л) в речных, подотвальных и карьерных водах

Химический ингредиент	Воды			
	подотвальные	карьерные	речные	фоновые
K ⁺	2,66	2,2	2,3	0,91
Na ⁺	154,3	165,4	104,0	24,17
Mg ²⁺	1463,1	450,4	223,8	14,72
Ca ²⁺	369,2	248,7	114,6	60,16
Cl ⁻	<2,0	<2,0	66,7	35,46
SO ₄ ²⁻	7392,2	2916,7	1340,0	49,39
HCO ₃ ⁻	не обнаружены	не обнаружены	114,7	168,89
Zn	111,0	49,0	12,47	0,02
Cu	21,0	8,1	0,296	0,007
Cd	0,59	0,15	0,0254	0,001
Ni	0,24	0,12	0,021	0,02
Mn	1,117	нет данных	0,615	0,013
Fe	0,324	нет данных	0,240	0,256
pH	4,95	3,32	4,8–7,1	7,92
Тип воды	Сульфатно-магниевый			Гидрокарбонатно-кальциевый

рый осуществляется сброс карьерных вод. Их химический состав близок к составу подотвальных вод. Отмечается низкое значение кислотно-щелочного показателя (3,5–5,0). В летнее время расход ручья и реки в месте впадения сопоставимы между собой. В воде ручья установлено большое количество взвешенных тонкодисперсных частиц. Вниз по течению реки содержание ТМ в воде зависит от величины pH: при низких значениях в верхнем и среднем течении (4,8–5,5) концентрация их максимальна. Так, содержание Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ и Mn²⁺ превышает фон в 100–1000 раз. По мере роста pH концентрация ТМ и минерализация воды снижаются, однако средние содержания изученных ингредиентов в речных водах по сравнению с фоном характеризуются очень высоким уровнем.

Донные осадки реки сложены преимущественно пелитовыми алевритами, иногда с примесью песчаной фракции. В целом уровень накопления ТМ в осадках (табл. 2) отражает аномально высокую концентрацию их в воде. Содержание Cu, Zn, Cd в среднем на 2 порядка превышает фон. Сидерофилы (Fe, Mn, Ni и Co) и Pb характеризуются кларком концентрации (Кк) 2–4. Фазовый анализ форм Cu, Zn, Cd в донных отложениях показал, что преобладающим соединением Cu в верхнем течении водотока являются гидросульфаты. Доля их в валовом содержании вниз по течению реки уменьшается от 85 до 15% [Опекунов с соавт., 2010]. Одновременно с этим растет количество карбонатных и органических форм (с 9 до 50%). Количество адсорбированных катионов Cu²⁺ не превышает 7%. В составе силикатов

Таблица 2

Содержание металлов в донных осадках, почвах и растениях поймы р. Карагайлы после 2011 г. (мг/кг)

ТМ	Донные осадки (n=21)			Почвы (n=18)			Растения				
	валовое	доля подвижных форм, %	фон	валовое	доля подвижных форм, %	фон	укосы биомассы (n=18)	<i>Phragmites australis</i> (n=9)	<i>Artemisia austriaca</i> (n=18)	Кб макрофитов (Кб фон)	РКР
Cu	6848±2472	28,9	47	429±212	3,4	49	18,6–22,4	5,01±2,28	24,7±5,4	0,001 (0,07)	13
Zn	9419±2194	47,1	82	941±694	19,4	223	28,3–64	86±11	87,6±22	0,008 (0,283)	43
Cd	16,2±5,6	39,5	0,25	2,24±2,71	46,5	0,15	0,31–4,71	0,04±0,04	0,40±0,06	0,003 (0,128)	0,3
Pb	45,7±10,2	6,6	12	40,7±15,8	13,7	20	1,56–2,25	0,38±0,48	2,0±0,80	0,022 (0,037)	2,1
Mn	1243±403	16,3	1298	1815±768	10,0	1061	22,3–26,8	127±110	27±21	0,12 (0,013)	39
Fe	113 500±26 300	4,0	30 400	26 165±3150	0,2	37 102	286–320	48±15	308±118	0,001 (0,005)	145
Co	65,8±15,3	13,4	15	27,5±3,1	2,6	15	0,04–0,12	0,03±0,03	0,29±0,10	0,001 (0,238)	0,16
Ni	40,4±15,3	10,4	29	52,6±13,4	2,7	34	0,73–0,81	0,39±0,08	1,64±0,88	0,018 (0,105)	1,3

находится около 5% Cu. Более разнообразен фазовый состав Zn. В осадках доминируют силикатные фазы металла (32–45%). При этом высока доля карбонатных и органических форм (22–37%), а также гидросульфатов. Последние преобладают в верховьях реки (до 29%). Доля обменных форм сильно варьирует, достигая 13%. Кадмий в основном находится в адсорбированном состоянии (до 44%) и в качестве примеси в гидросульфатах (до 51%). Количество металла в составе карбонатов невелико (до 10%). Доля неподвижных силикатных форм незначительна. Таким образом, рудные металлы (особенно Cu и Cd) в донных осадках реки находятся, главным образом, в фазах, имеющих высокую потенциальную подвижность.

Места аккумуляции металлов обусловлены в основном техногенными физико-химическими барьерами. Дно реки от места выхода подотвальных вод, формирующих сток реки, на протяжении 1 км вниз по течению устлано белым порошкообразным осадком. Он сложен преимущественно гидросульфатами металлов, о чем свидетельствуют высокие содержания SO_4^{2-} (19,8%), Cu (1,24%), Zn (1,57%) и Cd (13,3 мг/кг) (рис. 2, ПП 1), значительно превышающие фоновые значения. Вероятные формы представлены купоросами Cu, госларитом ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и гидросульфатами Fe, Zn и Cu. В виде примеси в купоросы входит Cd. По термодинамическим расчетам в ПК «Селектор-С» в осадках образуется мелантерит и гипс, но содержание Fe и Ca невелико (2,14 и 0,86%). Высока доля подвижных (сорбционно-карбонатных) форм Cu, Zn и Cd (33,0, 26,0 и 22,0% соответственно). Таким образом, первый максимум концентрации ТМ в донных осадках обусловлен переходом сульфатов в твердую фазу на щелочном барьере. Он формируется при подщелачивании (до pH 6,5) кислого дренажа сульфидных пород трещин-

ными подземными водами, разгрузка которых происходит под отвалами.

Еще один пик концентрации металлов в донных осадках отмечается на щелочном барьере в месте впадения карьерных вод (рис. 2, ПП 3). Одновременно с этим подкисление воды в реке (до pH 4,85) вызывает снижение активности процесса образования гидросульфатов и способствует осаждению металлов на этом участке за счет адсорбции глинистыми минералами. Об этом свидетельствует рост доли сорбционно-карбонатных форм в донных осадках ниже впадения ручья, которая составила для Cu 70% (при среднем значении в реке – 25–30%), Zn – 82% (среднее около 50%) и Cd – 72% (среднее 35–45%).

Ниже по течению характер миграции металлов изменился после 2011 г., когда в реку начался сброс воды с очистных сооружений в 2,2 км ниже от истока реки (рис. 2, ПП 9). Очистка карьерных вод от Cu, Zn и других халькофильных элементов производится методом флокуляции после известкования воды. Очищенная вода, сбрасываемая в р. Карагайлы, имеет pH около 10,5, что приводит к значительному росту кислотно-щелочного показателя речной воды. До запуска очистных сооружений вода реки на среднем и нижнем участках характеризовалась слабокислой и нейтральной реакцией. В промышленной зоне города (рис. 2, ПП 9–16) pH составлял до 5,45–5,75, а в устье реки вода достигала нейтральных значений (6,45–7,10). При этом в среднем течении в слабокислой среде отмечалось низкоинтенсивное отложение гидросульфатов.

Запуск очистных сооружений и значительное увеличение pH речной воды (до 7,5–8,0) привело к образованию в месте сброса комплексного сорбционно-гидроксидного и щелочного барьера (рис. 2, ПП 9). При росте щелочности воды интенсифицировался процесс осаждения металлов в составе сульфатов, началось образование бикарбоната железа $\text{FeSO}_4 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CaSO}_4$ с переходом его в гидроксид: $2\text{Fe}(\text{HCO}_3)_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 6\text{CO}_2$. Это проявилось в охристой окраске осадков и аномально высокой концентрации в них Fe (до 21%). В речной воде в месте сброса содержание железа составляет 0,62 мг/л. В иловых водах донных осадков его количество снижается до порога обнаружения метода (менее 0,01 мг/л), что свидетельствует о тотальном переходе железа в твердую фазу. Свежеобразованный $\text{Fe}(\text{OH})_3$ активно адсорбирует рудные металлы. На это указывает высокая концентрация в донных отложениях Cu (до 0,83%), Zn (до 1,92%) и Cd (до 0,0048%). Содержание обменных форм этих металлов, максимальное в поверхностном слое, вниз по разрезу осадков падает в 1,3–1,8 раза вследствие раскристаллизации $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и недоступности металлов для ацетатно-аммонийной вытяжки. Таким образом, искусственный барьер вызвал активную аккумуляцию ТМ на дне в районе сброса и

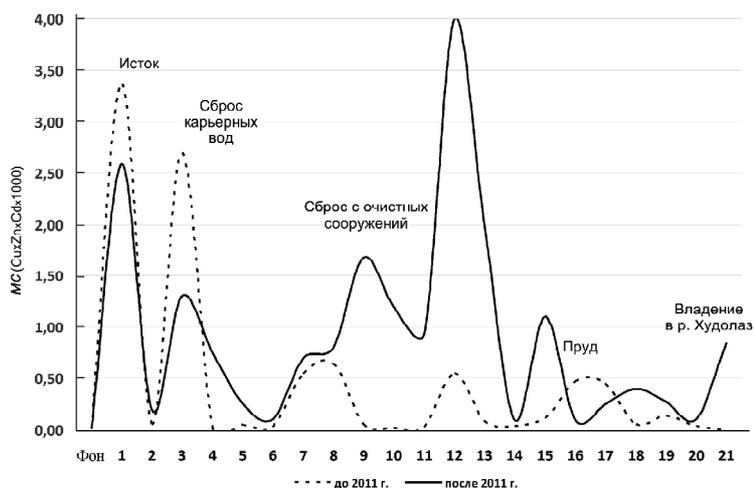


Рис. 2. Изменение мультипликативного показателя (MC) содержания Zn, Cu и Cd в донных осадках р. Карагайлы (по оси абсцисс – номера пробных площадок)

Fig. 2. Changes of the multiplicative coefficient (MC) of Zn, Cu and Cd concentrations in bottom sediments of the Karagaily River (the numbers of sample plots are indicated on abscissa axis)

ниже по течению реки (рис. 2, ПП 10–15). Его эффективность подтверждается сравнительными данными (рис. 3). Они указывают на рост концентрации валового содержания и подвижных форм ТМ в донных отложениях водотока после 2011 г. Однако при увеличении абсолютного содержания подвижных форм их доля в валовом содержании снижается, что еще раз подчеркивает возросшую роль гидроксидов железа в осаждении халькофилов.

Искусственный физико-химический барьер вызвал рост самоочищающего потенциала реки, что привело к заметному уменьшению концентрации металлов и минерализации речных вод в среднем и нижнем течении водотока. В устьевой зоне при впадении в р. Худолаз содержание Zn в воде снизилось с 15,8 до 0,826 мг/л, Cu – с 1,4 до 0,0125 мг/л и Cd – с 0,080 до 0,003 мг/л, то есть в 20–100 раз. Таким образом, качество воды р. Карагайлы в нижнем течении приблизилось к нормативному для природных вод в РФ. Одновременно уменьшилось количество металлов, которое выносится рекой Карагайлы в р. Худолаз. Предварительная оценка самоочищающей способности реки с учетом концентраций металлов в воде и расхода реки в верхнем и нижнем течении позволяет предположить, что до 2011 года около 50% Zn, поступающего в р. Карагайлы, выносилось в р. Худолаз. После запуска очистных сооружений эта величина сократилась до 5%. Для Cu аналогичный показатель изменился с 25 до 0,3%, для Cd – с 55 до 2%.

На участках расширения русла (рис. 2, ПП 8, 12 и 17) сформировались механические и биогеохимические барьеры. Но интенсивность концентрации металлов в донных осадках на них невысока (в 1,5–2,0 раза).

Почвы в пойме реки представлены черноземами гидрометаморфизованными сильногумусированными иловато-тяжелосуглинистыми. При переходе на плакор они сменяются черноземами глинисто-иллювиальными среднемоющими сильногумусированными легкоглинистыми. Средняя мощность почв составляет 1,0–1,5 м, мощность гумусового горизонта – 0,5–0,7 м. Под влиянием техногенеза химический состав почв в долине реки существенно трансформирован (табл. 2). Это отражается в концентрации в верхнем горизонте (0–10 см) халькофилов, которая превышает фоновые значения до 10 раз и более. Содержание сидерофилов близко к фону ($K_k < 2$). В отличие от гумусового горизонта, на всем протяжении реки содержание металлов в горизонте С изменяется незначительно и не превышает фоновые показатели.

Загрязнение почв происходит, главным образом, через аэротехногенный перенос и осаждение пылеватых частиц, представленных оксидами и сульфидами металлов. В пользу этого свидетельствует преимущественное накопление ТМ не в илстой, а в крупнопылевой фракции. При приближении к промышленным объектам количество Cu, сосредоточенное во фракции ила и коллоидов в гумусовом горизонте, уменьшается с 88 до 30%. В горизонте С доля

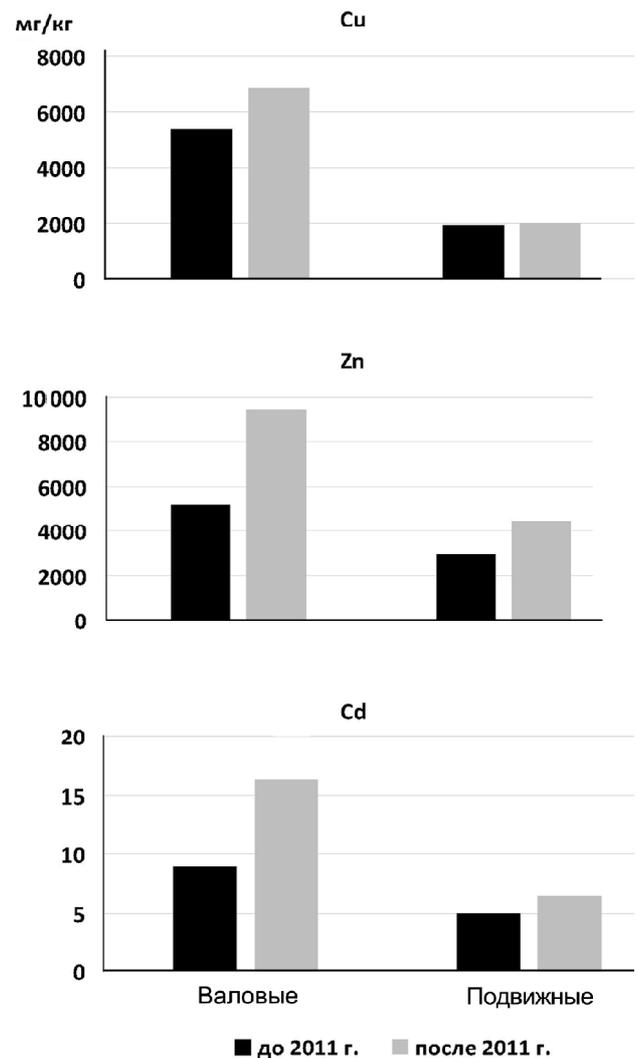


Рис. 3. Содержание валовых и подвижных форм металлов в донных осадках р. Карагайлы до начала работы и после запуска очистных сооружений в 2011 г.

Fig. 3. Concentrations of total and mobile forms of metals in bottom sediments of the Karagaily River before and after the commissioning of water treatment facilities in 2011

Zn, Fe и Cu в илстой фракции постоянна как на фоновой, так и на загрязненной территориях и составляет для Zn – 62–68%, Fe – 46–51%, Cu – 55–65%.

В верховьях реки по мере удаления от отвалов Сибайского карьера в почвах наблюдается плавное снижение валового содержания Fe, Cu, Zn и увеличение Cd (рис. 4). Однако в среднем ее течении на берегу пруда (ПП 16) отмечается резкий рост концентрации Cu, Zn и Cd, достигающей максимальных показателей и превышающей региональный фон в 17, 13 и 69 раз. В низовьях реки (ПП 19) валовое содержание Cu, Zn, Cd сопоставимо с концентрацией в верховьях реки и превышает фон в 10, 3 и 9 раз соответственно.

Почвы на берегах реки имеют слабощелочную реакцию (pH 7,88–8,24) в гумусовом горизонте и щелочную (pH 8,95) в горизонте С. Несмотря на то, что в этих условиях ТМ образуют слаборастворимые соединения, концентрация подвижных форм Cu, Zn и

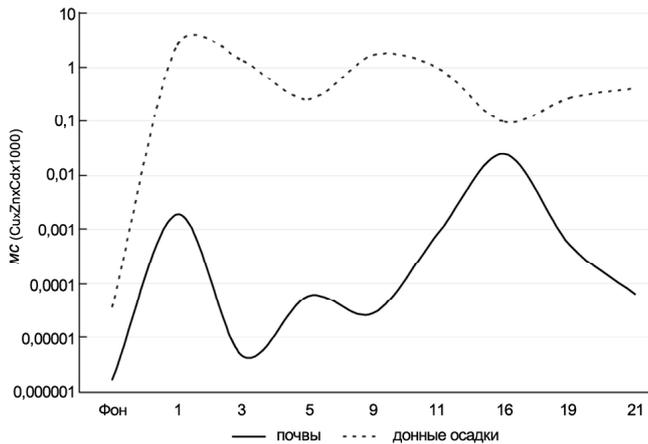


Рис. 4. Изменение мультипликативного показателя (MC) содержания Zn, Cu и Cd в донных осадках и почвах пойменной террасы р. Карагайлы (по горизонтальной оси – сопряженные точки отбора проб почв и донных осадков)

Fig. 4. Changes of the multiplicative coefficient (MC) of Zn, Cu and Cd concentrations in bottom sediments and soils of the floodplain terrace of the Karagaily River (the duplicate sampling points of soils and bottom sediments are indicated on the horizontal axis)

Cd достигает 57, 867 и 4,81 мг/кг. При этом их доля в валовом содержании составляет соответственно 6,8, 29,9 и 46,3%, что для Cu и Zn в среднем на порядок больше фона. Это можно объяснить ростом карбонатности почв в низовьях реки и соответственно увеличением доли металлов, адсорбированных $CaCO_3$ и извлекаемых ацетатно-аммонийным буфером.

На фоне аномально высоких концентраций ТМ в техногенных потоке (воде, донных осадках) и ореоле рассеяния (почвах) биогеохимическая активность ТМ в **прибрежно-водной и наземной растительности** долины р. Карагайлы относительно невелика. Содержание большинства ТМ в биомассе тростника *Phragmites australis* (Cav.) Trin. Ex Steud. близко к фоновым значениям (табл. 2). Исключение составляет только повышенная концентрация Zn, превосходящая региональный кларк растений (РКР) в 3–7 раз. В укосах наземной фитомассы содержание металлов в целом сопоставимо с РКР. Степная растительность естественных геохимических аномалий, состоящая главным образом из злаков, адаптированных к избытку ТМ в почвах, устойчива и к техногенному загрязнению.

Исследование химического состава растений группы разнотравья позволило выявить виды-концентраторы ТМ [Опекунова, 2013], которые могут быть использованы при оценке интенсивности техногенеза – *Artemisia austriaca* L., *Veronica incana* L., *Thymus marschallianus* L. Содержание Zn, Cu, Fe и Pb в них в несколько раз превосходит РКР.

Расчет коэффициентов биологического поглощения (K_b) показал, что в техногенных ландшафтах уменьшается интенсивность аккумуляции рудных элементов растениями по сравнению с фоном. Так, у макрофитов она в среднем меньше практически на порядок. То есть растения в круговороте вещества выступают фитобарьером, стабилизирующим

(прерывающим) техногенный поток и снижающим интенсивность поступления поллютантов в высшие звенья пищевой цепи.

Анализ **структуры техногенных потоков в системе вода – донные отложения – почва – растения** показал (табл. 2), что под действием техногенеза нарушается преемственность и взаимосвязь химического состава компонентов ландшафта: горных пород, почв, воды, донных осадков, растительности. Концентрация ТМ в воде и в донных осадках существенно превышает значение регионального кларка. В донных осадках кларк концентрации достигает у Cu – 146, Zn – 115, Cd – 65. В меньшей степени это относится к почвам и растительности, которые сохраняют существенную связь с подстилающими породами. Значение кларков концентрации в почвах значительно ниже: Cu – 8,8, Zn – 4,2, Cd – 14,9.

В фоновых условиях Башкирского Зауралья содержание ТМ в донных осадках эквивалентно их концентрации в почвах субаквальных позиций, так что отношение между ними для разных ТМ находится в диапазоне $K_{s-s} = 0,5–1,3$ [Опекунов с соавт., 2017]. В техногенном потоке наблюдается выраженное накопление металлов в донных осадках реки (величина коэффициента достигает 16). Ряд уменьшения величины K_{s-s} представляет следующую последовательность: Cu (15,9) > Zn (8,7) > Cd (6,6) > Fe (4,3) > Co (2,4) > Pb (1,1) > Ni (0,8) > Cr (0,7) > Mn (0,6), причем максимальные величины присущи типоморфным элементам медноколчеданных руд. Заметный рост величины K_{s-s} объясняется тем, что решающую роль в поступлении металлов в речную систему играют подотвальные воды (рис. 1, ПП 1) и сброс карьерных вод (ПП 3). По нашим расчетам в техногенном потоке ежегодно в реку поступает около 53 т Zn, 3 т Cu и 100 кг Cd. Масса металлов, мобилизация которых в водоток происходит в результате латеральной миграции с водосбора, несопоставимо меньше, исходя из запасов подвижных форм в пойменных почвах (табл. 2). Эта особенность подтверждается и величиной почвенно-седиментационного коэффициента.

Металлы в донных отложениях отличаются от почв большей подвижностью, что указывает на различие форм их нахождения в твердой фазе. На долю подвижных (сорбционно-карбонатных) форм Cu и Zn приходится соответственно 25,3 и 43,0%, в почвах существенно меньше – 3,4 и 19,4%. Доля лабильных Cd и Pb в почвах больше, но в абсолютном измерении подвижный Cd преобладает в осадках. Относительно высокая подвижность Pb в почвах, вероятно, вызвана выбросами автотранспорта, влияние которого наблюдается повсеместно.

Выше отмечалось, что дифференциация металлов в реке определяется физико-химическими барьерами, в первую очередь, щелочным и сорбционно-гидроксидным. В воде величина pH меняется от верховий к устью в диапазоне 5,40–7,86; в донных осадках – 5,17–8,65. Такой градиент pH в перечисленных средах определяет высокую активность фа-

зовых переходов ТМ. В отличие от речной системы, в почвах значение рН более постоянно и характеризуется нейтральной и слабощелочной реакцией, что способствует фазовой устойчивости вещества.

Сопряженный анализ изменения химического состава почв и донных отложений под влиянием техногенеза с использованием R , L , K_{s-s} и корреляционных зависимостей показал отсутствие связи между содержанием ТМ в почвах и донных осадках. Коэффициент корреляции значений мультипликативного показателя содержания рудных металлов составил $r = -0,27$, что еще раз указывает на разорванность процессов миграции и аккумуляции металлов в подчиненных ландшафтах. Исключением служит верхнее течение реки (рис. 4, ПП 1 и 3), где наблюдается скоррелированный рост концентрации металлов в почвах и донных осадках. Здесь он вызван определяющим значением прямого поступления ТМ на почвенный покров и в водоток из-под отвалов горных пород. Ниже по течению установлена отрицательная связь между накоплением ТМ в почвах и донных осадках: увеличение MC в почвах сопровождается его сокращением в речных отложениях, например на ПП 16. Концентрацию металлов в почвах на этом участке можно объяснить нейтральным значением рН (около 7,5), наиболее благоприятным для уменьшения подвижности катионогенных металлов. Уменьшение MC в донных отложениях говорит о понижении ассимиляционного потенциала искусственного барьера вниз по реке. В результате наблюдается отсутствие взаимообусловленности процессов, которая присуща природным ландшафтам [Перельман, Касимов, 1999; Геохимия ..., 2012]. Это явление можно объяснить и разными механизмами поступления металлов. С одной стороны, аэротехногенный перенос и латеральная миграция ТМ в почвенной катене водосбора до субаквальной позиции. С другой – прямое поступление из-под отвалов и карьера и перенос в техногенном потоке рассеяния с аккумуляцией на аквальных геохимических барьерах.

Этот вывод подтверждается изучением ранжированных геохимических спектров донных осадков и почв. В качестве эталона сравнения использован спектр элементов в гидросульфатах из истока реки. По сути дела, они являются продуктом гипергенеза медно-цинковых руд, добыча и обогащение которых ведет к загрязнению окружающей среды. Коэффициенты корреляции Спирмена ранжированных спектров гидросульфатов и донных осадков характеризуются очень высокими значениями (0,87–0,99) на всем протяжении реки. Коэффициент парной корреляции геохимического спектра осредненного состава осадков с гидросульфатами составляет 0,98 (рис. 5). Ранжированные спектры ТМ в почве в меньшей степени отвечают спектру гидросульфатов. Коэффициенты парной корреляции меняются в широких пределах (от -0,25 до 0,83) в зависимости от положения в долине реки. Коэффициент парной корреляции ранжированного спектра осредненного состава почв и гидросульфатов составил 0,8. Полученные результаты под-

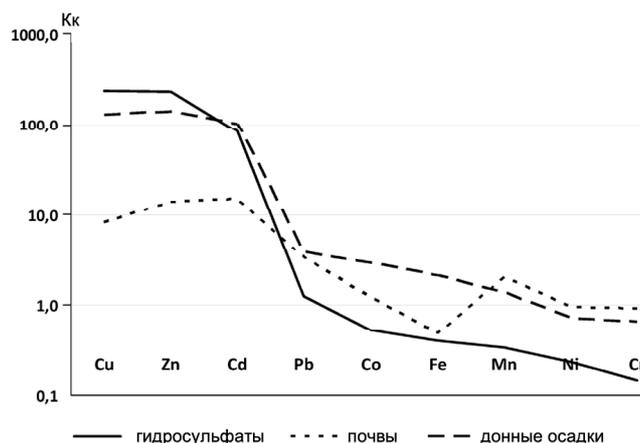


Рис. 5. Ранжированные геохимические спектры металлов в гидросульфатах, донных осадках и почвах подчиненных ландшафтов (по оси ординат – кларк концентрации металлов)

Fig. 5. The ranked geochemical spectra of metals in hydrosulphates, bottom sediments and soils of the subordinated landscapes (the percentage abundance of metals is indicated on the ordinate axis)

черкивают относительно разный спектральный состав осадков и почв и заметные отличия последнего от спектра гидросульфатов. Это, в свою очередь, указывает на различные механизмы поступления металлов, вовлеченных в латеральную миграцию в почвенной катене по склону долины и техногенном потоке рассеяния вниз по руслу реки.

Выводы:

- горнопромышленное производство приводит к существенному загрязнению окружающей среды рудными (Cu, Zn) и сопутствующими (Cd, Fe, Pb) металлами. Наиболее уязвимы к загрязнению водные объекты, занимающие в катене нижний уровень. Процессы миграции и аккумуляции металлов в аквальном ландшафте обусловлены структурой техногенных физико-химических барьеров, среди которых ведущую роль играют щелочные. Насыщенность потока металлами приводит не только к их концентрации на геохимических барьерах, но и к выносу за пределы геотехногенной системы;

- под влиянием техногенеза нарушается взаимосвязь состава компонентов в геохимическом сопряжении. В донных осадках формируются вторичные техногенные потоки, а в почвах и растениях – ореолы рассеяния. В донных отложениях р. Карагайлы накапливается большое количество рудных и сопутствующих металлов, весомая доля которых (до 50% и более) находится в сорбционно-карбонатных формах. Концентрация Cu, Zn, Cd в потоке рассеяния в среднем на два порядка превышает кларковое значение. Содержание сидерофилов (Fe, Mn, Ni и Co) и Pb характеризуется кларком концентрации (Кк) 2–4. Загрязнение почв происходит, главным образом, через аэротехногенный перенос и осаждение пылеватых частиц, представленных оксидами и сульфидами металлов. Это выражается в преимущественном накоплении ТМ в крупнопылевой фракции и в более низких концентрациях халькофилов (Кк = n–10) и сидерофилов (Кк < 2), а также в

меньшей их подвижности по сравнению с донными осадками. Латеральная миграция по склону речной долины не оказывает влияния на химизм донных осадков, который в условиях горнопромышленного техногенеза определяется техногенным потоком рассеяния веществ по руслу водотока от источника загрязнения (подотвалы и карьерные воды). Об этом свидетельствует значительный рост по сравнению с фоном почвенно-седиментационного коэффициента рудных металлов. Низкие значения коэффициента биологического поглощения растений, по сравнению с фоном, указывают на стабилизирующую (прерывающую) роль фитобарьера в техногенном потоке вещества, снижающую интенсивность поступления поллютантов в высшие звенья пищевой цепи;

– сброс щелочных сточных вод с очистных сооружений в р. Карагайлы с 2011 г. привел к формированию искусственного комплексного (щелочного и сорбционно-гидроксидного) барьера, который уве-

личил самоочищающуюся способность водотока и заметно уменьшил объем выносимых металлов в р. Худолаз – приток р. Урал. Это вызвало рост в последние годы концентрации ТМ в осадках р. Карагайлы с одновременным снижением доли обменных и карбонатных форм;

– для оценки трансформации потока металлов был использован мультипликативный показатель, который решает проблему свертки геохимической информации и облегчает проведение сравнительного анализа данных. Эффективность его применения в подчиненных ландшафтах повышается при использовании предложенного в статье почвенно-седиментационного коэффициента K_{3-5} . Кроме того, большую обоснованность выводам о происхождении и источниках вещества придает метод ранжирования геохимических спектров. Таким образом, использование в ландшафтно-экологических исследованиях методических приемов, принятых в поисковой геохимии, увеличивает информативность полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алибаева Л.Г., Кулагин А.Ю. Оценка уровня загрязнения тяжелыми металлами аллювиальных почв рек Башкирского Зауралья // Вестник Удмуртского ун-та. Биология, науки о Земле. 2012. Вып. 2. С. 3–9.
- Водяницкий Ю.Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами и их экологическая опасность (аналитический обзор) // Почвоведение. 2013. № 7. С. 872–881.
- Вострокнутов Г.А. Современные компьютерные технологии геохимического прогнозирования // Прикладная геохимия. М.: ИМГРЭ, 2002. Вып. 3. С. 287–304.
- Геохимия ландшафтов и география почв. 100 лет со дня рождения М.А. Глазовской / Под ред. Н.С. Касимова, М.И. Герасимовой. М.: АПР, 2012. 600 с.
- Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов. М.: Высшая школа, 1988. 328 с.
- Глазовская М.А. Геохимические барьеры в почвах равнин: типология, функциональные особенности и экологическое значение // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2012. № 1. С. 8–14.
- Елпатьевский П.В. Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах. М.: Наука, 1993. 253 с.
- Емлин Э.Ф. Прикладная геохимия. Миграция цинка и кадмия в геотехногенных системах сульфидного ряда. Уч. пособие. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2005. 97 с.
- Ковальский В.В., Кривицкий В.А., Алексеева С.А., Летунова С.В., Опекунова М.Г., Скарлыгина-Уфимцева М.Д., Берман Ш., Илзиль А., Петерсон Н., Жогова Е.П., Рублик Р.Я. Южно-Уральский субрегион биосферы // Тр. биогеохимической лаборатории. 1981. Т. 19. С. 3–64.
- Косарев А.М., Пучков В.Н., Серавкин И.Б. Петролого-геохимические особенности среднедевонско-каменноугольных островных и коллизионных вулканитов Магнитогорской зоны в геодинамическом контексте // Литосфера. 2006. № 1. С. 3–21.
- Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Бажа С.Н., Гунин П.Д., Голованов Д.Л., Ямнова И.А., Энхамгалан С. Загрязнение почв тяжелыми металлами в промышленных городах Монголии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2010. № 3. С. 20–27.
- Кулагин А.Ю., Кутляхметов А.Н., Дорожкин Е.М., Колесникова А.М. Техногенное загрязнение рек Башкирского Зауралья // Природное наследие России в 21-м веке. Вторая международная научно-практическая конференция, 2008. С. 230–234.
- Опекунов А.Ю., Леонтьева Л.В., Куприна М.С. Геохимические особенности современного осадкообразования в районе разработки Сибайского медноколчеданного месторождения (Южный Урал) // Вестн. СПб. ун-та. 2010. Сер. 7. Вып. 2(№ 15). С. 84–98.
- Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С. Миграция тяжелых металлов в техногенных потоках рассеяния Сибайского медноколчеданного месторождения // Геохимия ландшафтов (к столетию А.И. Перельмана). Докл. Всерос. научн. конф. Москва 18–20 октября 2016 г. Географический ф-т МГУ, 2016. С. 53–57.
- Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г. Геохимия техногенеза в районе разработки Сибайского медноколчеданного месторождения // Записки Горного института. Т. 203. 2013. С. 196–204.
- Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г., Сомов В.В. Особенности миграции и аккумуляции тяжелых металлов в геосистеме оз. Култубан (Южный Урал) // Международный научно-исследовательский журнал. 2017. № 2. С. 52–55.
- Опекунова М.Г. Диагностика техногенной трансформации ландшафтов на основе биоиндикации. Дис. ... докт. геогр. н.: 25.00.23. СПб.: СПб. гос. ун-т., 2013. 402 с.
- Опекунова М.Г., Сомов В.В., Папан Э.Э. Загрязнение почв в районе воздействия горнорудных предприятий Башкирского Зауралья // Почвоведение. 2017. № 6. С. 744–758. DOI: 10.7868/S0032180X17060089.
- Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрель-2000, 1999. 610 с.
- Рафикова Ю.С., Семенова И.Н. Отходы горнорудного производства и содержание металлов в окружающей среде // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2010. № 9. С. 73–74.
- Регионы и города России: интегральная оценка экологического состояния / Под ред. Н.С. Касимова. М.: ИП Филомонов М.В., 2014. 560 с.
- Шоба В.Н., Карпов И.К. Физико-химическое моделирование в почвоведении. Новосибирск: РПО СО РАНХ, 2004. 180 с.
- Baron S., Carignan J., Ploquin A. Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-year-old pollution (Mont-Lozere, France) // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 5319–5326.
- IUSS Working Group WRB. World reference base for soil resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Report 106. FAO. Rome, 2015.

Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B. Trace elements from soil to human. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Germany, U.S., 2007. 550 p.

Liu L., Wu L., Luo Y., Zhang C., Jiang Y., Qiu X. The impact of a copper smelter on adjacent soil zinc and cadmium fractions and soil organic carbon // *J. the Soils and Sediments*. 2010. V. 10. № 5. P. 808–817.

Schlesinger W.H., Bernhardt E.S. Biogeochemistry: An analysis of global change. 3-rd edition. Elsevier, 2013. 688 p.

Siegel F.R. Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Springer-Verlag, Berlin, 2002. 218 p.

Timofeev I.V., Kosheleva N.E. Geochemical disturbance of soil cover in the nonferrous mining centers of the Selenga River basin // *Environ. Geochem. Health*. 2017. V. 39. P. 803–819. DOI:10.1007/s10653-016-9850-0.

Timofeev I.V., Kosheleva N.E., Kasimov N.S. et al. Geochemical transformation of soil cover in copper – molybdenum mining areas (Erdenet, Mongolia) // *J. Soil Sediments*. 2016. V. 16. P. 1225–1237. DOI: 10.1007/s11368-015-1126-2.

Поступила в редакцию 05.03.2017

Принята к публикации 13.09.2017

**A.Y. Opekunov¹, M.G. Opekunova², V.V. Somov³,
E.S. Mitrofanova⁴, S.Y. Kukushkin⁵**

INFLUENCE OF THE EXPLOITATION OF SIBAY DEPOSIT (THE SOUTHERN URALS) ON THE TRANSFORMATION OF METAL MIGRATION IN SUBORDINATE LANDSCAPES

The regularities of migration and accumulation of heavy metals in geochemical conjugations under mining technogenic conditions were studied. The case study examines mining and milling of copper-zinc ore deposits in Sibay (the South Urals region). Landscapes in the valley of the Karagaily River, the Southern Urals, have been the objects of investigation since 2004. Soils and vegetation of the watershed, river water, bottom sediments and mine wastewater entering the watercourse were investigated, and the role of technogenic and artificial geochemical barriers was estimated.

It is found that mining industry causes significant contamination of natural environment with Cu, Zn, Cd, Fe and Pb. Water bodies occupying the lowest level in geochemical interactions experience the maximum load. On the average the concentrations of Cu, Zn and Cd in dispersion flow (water, bottom sediments) are by two orders of magnitude higher than their percentage abundances. Migration and accumulation of metals are governed by technogenic physical and chemical barriers, among which the alkaline and sorption ones play the leading role. Heavy metal concentrations in biomass, coastal aquatic and terrestrial vegetation were found. Low values of the coefficient of biological absorption by plants compared to the background were revealed. We concluded that plants act as a certain phyto-barrier stabilizing the technogenic flow of substances and reducing the intensity of pollutants consumption by top organisms of the food chain. The violation of interdependence of substance flows in subordinate landscapes and the lack of correlation between concentrations of metals in soil-forming rocks, soil, plants, water and bottom sediments are also shown.

Key words: mining production, bottom sediments, soil, pollution, heavy metals, geochemical barriers.

REFERENCES

Alibaeva L.G., Kulagin A.Ju. Ocenka urovnya zagryazneniya tyazhelymi metallami allyuvial'nyh pochv rek Bashkirskogo Zaural'ya [Assessment of the level of heavy metals pollution of alluvial soils of the rivers of the Bashkir Trans-Urals] // *Vestnik Udmurtskogo universiteta. Biologiya, Nauki o Zemle*. 2012. Vyp. 2. P. 3–9 (in Russian).

Baron S., Carignan J., Ploquin A. Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-year-old pollution (Mont-Lozere, France) // *Environ. Sci. Technol*. 2006. V. 40. P. 5319–5326.

Elpat'evskij P.V. Geohimiya migracionnyh potokov v prirodnyh i prirodno-tehnogennyh geosistemah [Geochemistry of

migration flows in natural and natural-anthropogenic geosystems] M.: Nauka, 1993. 253 p. (in Russian).

Emlin Je.F. Prikladnaya geohimiya. Migraciya cinka i kadmiya v geotehnogennyh sistemah sul'fophil'nogo ryada. [Applied Geochemistry. Migration of zinc and cadmium in geo-technogenic systems of sulfophilous series] Textbook. Ekaterinburg: Izd-vo UGGU, 2005. 97 p. (in Russian).

Geohimiya landshaftov i geografiya pochv. 100 let so dnya rozhdeniya M.A. Glazovskoj [Landscape Geochemistry and Soil Geography. Centenary of the birth of M.A. Glazovskaya] / Pod red. N.S. Kasimova, M.I. Gerasimovoj. M.: APR, 2012. 600 p. (in Russian).

¹ Saint-Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Department of Geoecology and Environmental Management, Professor, D.Sc. in Geology and Mineralogy; *e-mail*: a_opekunov@mail.ru

² Saint-Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Department of Geoecology and Environmental Management, Professor, D.Sc. in Geography; *e-mail*: m.opekunova@mail.ru

³ Saint-Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Department of Geoecology and Environmental Management, post-graduate student; *e-mail*: vomos_v_v@mail.ru

⁴ Saint-Petersburg ecological company, Management Engineer; *e-mail*: mitrofanova.ek@mail.ru

⁵ Saint-Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Department of Geoecology and Environmental Management, Senior Lecturer; *e-mail*: stepic@yandex.ru

Glazovskaya M.A. Geohimicheskie bar'ery v pochvah ravnin: tipologiya, funkcional'nye osobennosti i ekologicheskoe znachenie [Geochemical barriers in the soils of plains: typology, functional features and environmental significance] // Vestnik Mosk. un-ta. Ser. 5: Geografija. 2012. № 1. P. 8–14 (in Russian).

Glazovskaya M.A. Geohimiya prirodnyh i tehnogennyh landshaftov [Geochemistry of natural and technogenic landscapes]. M.: Vysshaya shkola, 1988. 328 p. (in Russian).

IUSS Working Group WRB. World reference base for soil resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Report 106. FAO. Rome. 2015.

Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B. Trace elements from soil to human. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Germany, U.S., 2007. 550 p.

Kosarev A.M., Puchkov V.N., Seravkin I.B. Petrologo-geohimicheskie osobennosti srednedevonsko-kamennougol'nyh ostrovoduzhnyh i kollizionnyh vulkanitov Magnitogorskoj zony v geodinamicheskom kontekste [Petrological and geochemical features of the Early Devonian-Eifelian island-arc and collisional volcanites of the Magnitogorsk zone in the geodynamic context] // Litosfera. 2006. № 4. P. 3–21 (in Russian).

Kosheleva N.E., Kasimov N.S., Bazha S.N., Gunin P.D., Golovanov D.L., Yamnova I.A., Jenhamgalan S. Zagryaznenie pochv tyazhelymi metallami v promyshlennyh gorodah Mongolii [Pollution of soils with heavy metals in the industrial cities of Mongolia] Vestnik Mosk. un-ta. Ser. 5: Geografiya. 2010. №3. P. 20–27 (in Russian).

Koval'skij V.V., Krivitskij V.A., Alekseeva S.A., Letunova S.V., Opekunova M.G., Skarlygina-Ufimtseva M.D., Berman Sh., Ilzin' A., Peterson N., Zhogova E.P., Rublik R.Ya. Yuzhno-Ural'skij subregion biosfery [The Southern Urals subregion of the biosphere] // Tr. biogeokhim. lab. 1981. T. 19. P. 3–64 (in Russian).

Kulagin A.Yu., Kutliahmetov A.N., Dorozhkin E.M., Kolesnikova A.M. Tehnogennoe zagryaznenie rek Bashkirskogo Zaural'ya [Technogenic pollution of rivers in the Bashkir Trans-Urals] // Prirodnoe nasledie Rossii v 21-m veke. Vtoraya mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya, 2008. P. 230–234 (in Russian).

Liu L., Wu L., Luo Y., Zhang C., Jiang Y., Qiu X. The impact of a copper smelter on adjacent soil zinc and cadmium fractions and soil organic carbon // J. the Soils and Sediments. 2010. V. 10. № 5. P. 808–817.

Opekunov A.Yu., Leont'eva L.V., Kuprina M.S. Geohimicheskie osobennosti sovremennogo osadkoobrazovaniya v rajone razrabotki Sibajskogo mednokolchedannogo mestorozhdeniya (Juzhnyj Ural). [Geochemical features of modern sedimentation in the development area of Sibay massive sulfide deposit (Southern Urals)] // Vest. S.-Peterb. un-ta. 2010. Ser. 7. Vyp. 2. (№ 15). P. 84–98 (in Russian).

Opekunov A.Yu., Mitrofanova E.S. Migraciya tyazhelyh metallov v tehnogennyh potokah rasseyaniya Sibajskogo mednokolchedannogo mestorozhdeniya [Migration of heavy metals in technogenic dispersal flows of the Sibay massive sulfide deposit] Geohimiya landshaftov (k stoletiyu A.I. Perel'mana) // Dokl. Vseross. nauchn. konf. Moskva 18–20 oktyabrya 2016 g. Geograficheskij f-t MGU, 2016. P. 53–57 (in Russian).

Opekunov A.Yu., Opekunova M.G. Geokhimiya tekhnogeneza v rayone razrabotki Sibajskogo medno-kolchedannogo mestorozhdeniya // [Geochemistry of technogenesis in the area of the Sibay massive sulfide deposit development] Zapiski Gornogo instituta. T. 203. 2013. P. 196–204 (in Russian).

Opekunov A.Yu., Opekunova M.G., Somov V.V. Osobennosti migracii i akkumuljacii tyazhelyh metallov v geosisteme oz. Kultuban (Yuzhnyj Ural). [Specific features of migration and accumulation of heavy metals in the ecosystem of the Kultuban Lake (the Southern Urals)] // Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal. 2017. № 2. P. 52–55 (in Russian).

Opekunova M.G. Diagnostika tehnogennoj transformacii landshaftov na osnove bioindikacii [Diagnostics of the anthropogenic transformation of landscapes on the basis of bioindication.]. Diss. dok. geogr. nauk: 25.00.23: zashhishhena 05.03.13 : utv. 10.02.14. SPb.: Sankt-Peterburgskij gos. un-t., 2013. 402 p. (in Russian).

Opekunova M.G., Somov V.V., Papyan E.E. Soil Contamination in the Impact Zone of Mining Enterprises in the Bashkir Transural Region // Eurasian Soil Science. 2017. V. 50. № 6. P. 732–745. DOI: 10.1134/S1064229317060084

Perel'man A.I., Kasimov N.S. Geohimiya landshafta [Landscape Geochemistry]. M.: Astreya-2000, 1999. 610 p. (in Russian).

Rafikova Yu.S., Semenova I.N. Othody gornorudnogo proizvodstva i sodержanie metallov v okruzhayushhej srede [Mining wastes and metal concentrations in the environment] // Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij. 2010. № 9. P. 73–74 (in Russian).

Regiony i goroda Rossii: integral'naja ocenka ekologicheskogo sostoyaniya [Regions and cities of Russia: an integrated assessment of the environmental condition] / Pod red. N.S. Kasimova. M.: IP Filimonov M.V., 2014. 560 p.

Schlesinger W.H., Bernhardt E.S. Biogeochemistry: An analysis of global change. 3-rd edition. Elsevier, 2013. 688 p.

Shoba V.N., Karpov I.K. Fiziko-himicheskoe modelirovanie v pochvovedenii [Physical-chemical modeling in the soil science]. Novosibirsk: RPO SO RASHN, 2004. 180 p. (in Russian).

Siegel F.R. Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Springer-Verlag, Berlin, 2002. 218 p.

Timofeev I.V., Kosheleva N.E. Geochemical disturbance of soil cover in the nonferrous mining centers of the Selenga River basin // Environ. Geochem. Health. 2017. V. 39. P. 803–819. DOI:10.1007/s10653-016-9850-0.

Timofeev I.V., Kosheleva N.E., Kasimov N.S. et al. Geochemical transformation of soil cover in copper – molybdenum mining areas (Erdenet, Mongolia) // J. Soil Sediments. 2016. V. 16. P. 1225–1237. DOI: 10.1007/s11368-015-1126-2.

Vodyanickij Yu.N. Zagryaznenie pochv tyazhelymi metallami i metalloidami i ih ekologicheskaya opasnost' (analiticheskij obzor) [Pollution of soils with heavy metals and metalloids and their environmental hazard (analytical review)] // Pochvovedenie. 2013. № 7. P. 872–881 (in Russian).

Vostroknutov G.A. Sovremennye komp'yuternye tehnologii geohimicheskogo prognozirovaniya [Modern computer technologies of geochemical forecasting] // Prikladnaya geohimiya. M.: IMGRE, 2002. Vyp. 3. P. 287–304 (in Russian).

Received 05.03.2017
Accepted 13.09.2017