

*На правах рукописи*



**УДАЧИН Валерий Николаевич**

**ЭКОГЕОХИМИЯ ГОРНОПРОМЫШЛЕННОГО  
ТЕХНОГЕНЕЗА ЮЖНОГО УРАЛА**

25.00.09 – геохимия, геохимические методы  
поисков полезных ископаемых

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора геолого-минералогических наук

Томск – 2012

**Работа выполнена** в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте минералогии Уральского отделения Российской академии наук, г. Миасс.

**Официальные оппоненты: ЕМЛИН Эдуард Федорович,**

доктор геолого-минералогических наук, профессор, Уральский государственный горный университет, профессор кафедры МПиГ

**БОРТНИКОВА Светлана Борисовна,**

доктор геолого-минералогических наук, профессор, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, заведующая лабораторией геоэлектрохимии

**ЯЗИКОВ Егор Григорьевич,**

доктор геолого-минералогических наук, профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, заведующий кафедрой ГЭГХ ИПР

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук.

**Защита диссертации состоится** 29 мая 2012 года в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.269.03 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 5, 20-й корпус ТПУ, ауд. 504.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (634050, г. Томск, ул. Белинского, 55).

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» 2012 г.

Ученый секретарь совета, к.г.-м.н.

Лепокурова Олеся Евгеньевна

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность исследований.* Необходимость изучения геохимических условий миграции микроэлементов и их роли в функционировании природных экосистем обусловлена растущим техногенным воздействием, особенно при разработке крупных месторождений цветных металлов. Возникновение на участках природных аномалий геотехнических систем сопровождается коренной перестройкой миграционных циклов вещества и энергии внутри и между блоками геосистем [Сочава, 1975; Елпатьевский, 1993; Емлин, 1990]. В связи с высокой насыщенностью Южного Урала геотехническими системами (ГТС), в которых совмещены процессы добычи, обогащения полезных ископаемых и пирометаллургии, в регионе происходят процессы изменения природной атмосферной миграции микроэлементов, их накопления и трансформации в депонирующих средах, изменяются природные связи в системах: атмосфера – почва, атмосфера – водная поверхность, вода – донные отложения.

Основополагающие отечественные работы по геохимии и биогеохимии природных и техногенных ландшафтов представлены обобщающими публикациями геохимиков [Полынов, 1953; Перельман, 1975; Глазовская, 1998; Перельман, Касимов, 1999; Ермаков, 2000; Рихванов, 2007; Бортникова, 2004; Язиков, 2006]. В этих трудах детально рассмотрены вопросы миграции макро- и микроэлементов в различных ярусах ландшафтов в широком диапазоне меняющихся физико-химических условий. Наиболее масштабные работы по гидрогеохимии и гидрогеологии зоны гипергенеза, включая техногенные процессы, выполнены С.Л. Шварцевым, Н.И. Плотниковым, Ф.И. Тютюновой [Шварцев, 1998; Плотников, 1989; Тютюнова, 1987]. Разработка теоретических основ нового научного направления по геологической эволюции и самоорганизации системы «вода–порода» принадлежит С.Л. Шварцеву [Шварцев, 1998].

Особенно активно процессы горнопромышленного техногенеза, с образованием масштабных ореолов техногенного рассеяния халькофильных элементов, протекают в районах эксплуатации колчеданных месторождений. Здесь на высокий природный фон микроэлементов в горных породах, почвах и растительности [Ковальский и др., 1981] накладывается техногенная компонента, обусловленная атмосферным переносом тонкодисперсного материала от мест расположения отходов добычи и хранилищ отходов обогащения руд, медеплавильных заводов. В связи с этим, в работе, вместе с характеристикой поведения в сопряженных средах 48 микроэлементов, исследования сфокусированы на особенностях миграции халькофильных элементов (Cu, Zn, Pb, Cd, Se, As, Bi, Sb, Sn), поскольку именно халькофилы являются типоморфными при

горнопромышленном техногенезе «колчеданного» типа на Урале [Емлин, 1991; Табаксблат, 1998; Мельчаков, 2010].

Исследования, выполненные ранее, касались особенностей атмосферной миграции микроэлементов на Южном и Среднем Урале [Черняева и др., 1978; Мельчаков, 2010] геохимии и минералогии техногенеза колчеданных месторождений Урала [Емлин, 1991; Емлин, 1997], включая особенности миграции микроэлементов в кислых рудничных водах [Табаксблат, 1997; Табаксблат, 2000]. Изучение минерального и химического состава взвешенных частиц, поступающих из атмосферы, в природных и техногенных условиях миграции имеет принципиальное значение для экологической геохимии.

Увеличивающиеся потоки техногенных веществ в окружающей среде поднимают вопросы о выборе наиболее информативных индикаторов в оценке масштабов техногенеза [Щербов и др., 1997; Даувальтер, 1998; Гавшин и др., 1999; Страховенко, 2011]. Установленные закономерности осадконакопления в малых континентальных водоемах сводятся к сумме четырех основных факторов [Страхов, 1954]: отношению дренируемой водосборной площади к площади водного зеркала; климатическим условиям; литологическому составу водосбора; степени расчлененности рельефа. Наряду с этим, для озер импактной зоны следует выделить объем, химический и минеральный состав атмосферных поступлений от источников эмиссии, роль которых для озерного седиментогенеза частично исследована для олиготрофных озер Кольского полуострова [Даувальтер, 1999; Даувальтер, 2002]. Донные отложения озер рассматриваются в диссертационной работе как естественный архив истории окружающей среды в период горнопромышленного техногенеза.

Основы методологии изучения процессов техногенеза рассмотрены в работах геохимиков [Алексеев, 2006; Башкин, 2006; Гребенщикова и др., 2008] и минералогов [Чесноков, 1995; Чесноков и др., 1998; Сокол, 2003]. Актуальность работы определяется необходимостью углубления и развития теоретических и практических основ экологической геохимии применительно к таким объектам регионального уровня как приземный слой атмосферы, гидросфера, педосфера.

**Цель работы:** изучение процессов миграции микроэлементов халькофильного ряда при региональном атмосферном переносе, накопления и трансформации в депонирующих (почвы и донные отложения озер) и транспортных (поверхностные воды) средах.

**Задачи:**

1. Изучить закономерности региональной атмосферной миграции анионов, катионов и микроэлементов при различных траекториях перемещения воздушных масс и определить

модули поступления элементов в условиях, приближенных к фоновым и при горнопромышленном техногенезе.

2. По данным электронной микроскопии и селективного химического анализа выявить фазовый состав, специфику поведения в миграционных циклах твердофазных компонентов атмосферных аэрозолей, их минералого-геохимические особенности и роль в фиксации халькофильных элементов.

3. Изучить пространственно-временные особенности накопления халькофильных элементов в почвах контрастных ландшафтно-климатических зон и донных отложениях озер под влиянием пирометаллургии. Определить формы нахождения микроэлементов в депонирующих средах при горнопромышленном техногенезе.

4. Исследовать закономерности миграционных циклов халькофилов в поверхностных водах, установить механизмы миграции взвешенных и растворенных форм элементов в поверхностных водах геотехнических систем и оценить роль аутигенного минералообразования в аквальном техноседиментогенезе.

5. Охарактеризовать вновь сформированные гидроресурсы геотехнических систем (карьерные озера) и изучить механизмы их функционирования.

6. Обосновать комплекс изотопно-геохимических критериев и продемонстрировать их возможности для исследования геохимии регионального горнопромышленного техногенеза.

**Объекты исследования** представлены геотехническими системами Южного Урала, сформированными под влиянием горнопромышленного техногенеза и расположенными в двух контрастных ландшафтно-климатических зонах – зоне южной тайги с гумидным климатом и степной зоне с семиаридным климатом.

**Научная новизна.** В диссертационной работе получило развитие современное научное направление, связанное с изучением геохимии техногенеза. Определены масштабы атмосферной миграции микроэлементов и их роль в трансграничных и региональных уровнях переноса вещества. Для транспортных и депонирующих сред определены статистические параметры миграции и накопления 48 микроэлементов. Впервые для поверхностных вод природных и горнопромышленных ландшафтов с использованием каскадной ультрафильтрации установлены преимущественные формы миграции халькофильных элементов и определен баланс их поступления в промежуточные и конечные бассейны седиментации. С использованием радиометрических трассеров выявлены механизмы крупномасштабных геохимических процессов, протекающих на водосборных территориях озер в условиях горнопромышленного техногенеза. Разработана методика комбинированного использования природного ( $^{210}\text{Pb}$ ) и антропогенного ( $^{137}\text{Cs}$ ) радионуклидов для датировки техногенных процессов. В комплексе с оценкой изотопных отношений свинца ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  и

$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ) это позволило получить первые сравнительные количественные характеристики скорости осадконакопления и роль техногенеза в эвтрофных и олиготрофных озерах региона.

#### *Защищаемые положения*

1. Атмосферное поступление микроэлементов в геотехнических системах Южного Урала в составе твердофазных выпадений определяется элементами халькофильного ряда с аномальной ассоциацией Se-Cu-Sb-As-Cd-Bi-Pb-Zn-Sn. Минералого-геохимические особенности атмосферной взвеси характеризуются сменой силикатного и алюмосиликатного состава тонкодисперсных фаз и фаз почвенного выветривания в условно фоновых территориях на преимущественно оксидные, сульфидные и сульфатные в геотехнических системах с увеличением модулей атмосферного поступления халькофильных элементов при горнопромышленном техногенезе на 2-3 порядка.

2. При горнопромышленном техногенезе на Южном Урале в депонирующих средах сформированы контрастные геохимические аномалии с техногенно-аккумулятивным типом накопления и ассоциацией As-Cd-Se-Cu-Sb-Pb-Zn в почвах горно-лесной зоны и As-Sb-Bi-Se-Cu-Cd-Pb – степной зоны. Донные отложения озер горно-лесной зоны, являющиеся природным архивом накопления аномальных концентраций техногенных элементов с факторами обогащения от 100 для Zn до 800 для Sb, характеризуются наличием прочнофиксированных форм Cu, Pb, Zn с гидроксидами Fe и Mn и органической матрицей и высокой долей (20% от валовых содержаний) обменных форм Cd.

3. В кислых рудничных водах геотехнических систем основной миграционной формой микроэлементов является фракция истинных растворов, сменяющаяся на участках смешения с нейтральными водами фракцией грубодисперсных коллоидов с преобладанием в составе аутигенных фаз гипса, гидроксисульфатов Fe и Al. Сформированный при горнопромышленном техногенезе основной объем потенциальных гидроресурсов представлен кислыми водами карьерных озер, развивающихся на регрессивной стадии техногенеза как меромиктные.

4. С применением радиометрических трассеров ( $^{210}\text{Pb}$  и  $^{137}\text{Cs}$ ) оценены скорости седиментации для озер горно-лесной зоны от 1.5–2.4 мм/год (удаленные от источников эмиссии) до 4.8 мм/год (импактная зона) и масштабы поступления халькофильных элементов при горнопромышленном техногенезе. Использование изотопно-геохимических методов (включая оценку изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  и  $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ) для объектов окружающей среды Южного Урала позволило разработать историческую модель развития техногенеза, учитывающую: изотопные отношения Pb для объектов окружающей среды природных и техногенных ландшафтов; состав и удельную нагрузку поступающих

аэральных выпадений; исторические особенности проявлений техногенеза в депонирующих средах.

### ***Практическое значение полученных результатов***

Практическая значимость определяется новым вкладом в познание закономерностей транспорта, накопления и миграции микроэлементов в геотехнических системах «колчеданного» профиля на Южном Урале. Разработанные в диссертационной работе методические приемы оценки геохимии экосистем успешно реализованы при эколого-геохимическом картировании территорий (оценка фоновое состояние объектов окружающей природной среды с сульфидной минерализацией) по заказам горнопромышленных предприятий Свердловской, Челябинской, Оренбургской областей и республики Башкортостан. Апробированная комплексная методика изучения сопряженных объектов окружающей среды в геотехнических системах (атмосферные потоки – накопление в депонирующих средах – внутрипочвенный сток – почвенный сток – аквальный техноседиментогенез) используется при эколого-геохимических исследованиях. Разработаны конкретные методики комплексных инструментальных исследований для количественных оценок накопления техногенных элементов в депонирующих средах экосистем Южного Урала.

Полученные основные результаты по процессам миграции элементов в поверхностных водах реализованы при первоочередных технологических мероприятиях по реабилитации кислых рудничных вод региона. Разработанные методики изотопно-геохимических исследований для характеристики регионального горнопромышленного техногенеза представляют собой самостоятельное научное достижение.

***Фактический материал***, положенный в основу диссертационной работы, собран автором в составе лаборатории минералогии техногенеза и геоэкологии Института минералогии УрО РАН в период с 1994 по 2011 гг. Методологическими основами исследований явились комплексные работы междисциплинарного плана по оценке геохимии в блоках геосистем: атмосфера–почва; атмосфера–донные отложения; атмосфера–поверхностные воды; депонирующие среды–транспортные среды и биокосные соотношения в перечисленных блоках. Аналитические исследования выполнены с использованием современных методов рентгенофазового анализа, электронной микроскопии с локальным рентгеноспектральным анализом, инфракрасной и Рамановской спектроскопии, атомно-абсорбционной спектрометрии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и изотопно-геохронологических методов. Отобрано и проанализировано: 315 проб атмосферных

выпадениям, 160 проб поверхностных вод, 86 проб воды карьерных озер, 320 проб почв и 512 проб донных отложений озер, 51 проба мхов и лишайников из гербарных коллекций (начиная с 1856 г.) и 60 проб современного периода. Изотопный состав свинца и радиометрические маркеры  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{210}\text{Pb}$  проанализированы в 208 пробах почв и донных отложениях озер.

**Связь работы с научными программами и научно-исследовательскими темами.** Исследования выполнены в рамках госбюджетных тем Института минералогии УрО РАН. В работах по проектам TACIS FINRUS 9802 (1998–1999 гг.) «Состояние окружающей среды при отработке крупных колчеданных месторождений Южного Урала» и 5<sup>ой</sup> научно-технической программы Евросоюза COPERNICUS (2000–2003 гг.) «Минеральные ресурсы Урала: возникновение, развитие и воздействие на окружающую среду» автор участвовал в качестве руководителя тематических разделов по геохимии окружающей среды. При выполнении исследований по проекту 7<sup>ой</sup> рамочной программы ЕС (2010–2012 гг.) «Ориентированный дистанционный мониторинг последствий эксплуатации минеральных ресурсов», интеграционных проектов СО РАН – УрО РАН, ДВО – СО – УрО РАН № 01-95-2010, гранту ОФИ УрО РАН № 11-5-19-ЯЦ и гранту РФФИ № 07-05-96024-р\_урал\_a автор принимал участие в качестве руководителя. По тематике геохимии регионального горнопромышленного техногенеза с участием автора в качестве научного руководителя защищены 4 кандидатские диссертации, одна работа готовится к защите. По заказам горнопромышленных предприятий Урала защищены 19 отчетов по хоз. договорным темам, где автор являлся руководителем.

**Апробация результатов исследования и публикации.** Материалы диссертации докладывались на семинарах Института минералогии УрО РАН, а также на научных конференциях:

– *международных*: Международном геологическом конгрессе (Бразилия, 2000, секция Y); Международной конференции «Проблемы рудных месторождений и минимизации услуг по их разведке» (Ташкент, 2003); VII международной научной конференции (Рудный, 2006); Международном семинаре «От экологических исследований к экологическим технологиям» (Миасс, 2006); V международной научно-практической конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде» (Семипалатинск, 2008); международных студенческих школах «Металлогения древних и современных океанов – 1998; 2008; 2010»;

– *всероссийских*: «Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия» (Сыктывкар, 1996); «Степи Евразии» (Оренбург, 1997); «Минералогия Урала» (Миасс, 1998); «Биокосные взаимодействия: жизнь и камень» (Санкт-Петербург, 2002); конференции «Современные экологические проблемы Севера» (Апатиты, 2006); совещании «Проблемы

устойчивого развития городов России» (Миасс, 2006); совещании «Проблемы геоэкологии Южного Урала» (Оренбург, 2005);

– *специальных научных совещаниях*: «Школа экологической геологии и рационального недропользования» (Санкт-Петербург, 2001); «Безопасность жизнедеятельности в третьем тысячелетии» (Челябинск, 2003); «Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии республики Башкортостан» (Уфа, 2003); научных семинарах «Минералогия техногенеза – 2005»; «Минералогия техногенеза – 2009»; совещании «Проблемы географии Урала и сопредельных территорий» (Челябинск, 2006). По теме диссертации опубликована 1 монография (в соавторстве) и 16 статей в журналах «Перечня ВАК».

**Личный вклад автора в работу.** Диссертационная работа является результатом многолетних исследований (1994–2011 гг.). Диссертантом сформулированы основная цель работы и основные задачи исследования, сделаны итоговые выводы. Под руководством автора в рамках Южно-Уральского центра коллективного пользования по исследованию минерального сырья создан и функционирует комплекс современного оборудования по исследованию минерального вещества и геохимии объектов окружающей среды. Диссертант организовывал, руководил и принимал участие во всех экспедиционных исследованиях, получении полевого материала, в обобщении и интерпретации полученных результатов, в подготовке всех научных публикаций, выступал с научными докладами на конференциях. Весь объем экспериментального материала получен автором или под его руководством. Работа представляет законченное самостоятельное исследование.

**Объем диссертации:** диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, содержит 368 страниц машинописного текста, иллюстрируется 85 рисунками, 34 таблицами в текстовой части и 22 таблицами в приложении. Список литературы включает 435 наименований.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность коллегам Анфилогову В.Н., Маслову А.В., Белогуб Е.В., Зайкову В.В., Масленникову В.В., Белковскому А.И., Сокол Э.В., Солотчиной Э.П. за ценные советы и конструктивную критику. Искренняя признательность аналитикам, оказавшим бесценную помощь в наполнении работы весомыми результатами: Лонцаковой Г.Ф., Удачиной Л.Г., Хворову П.В., Рябухиной Т.М., Вализер Н.И., Маляренко М.Н., Семеновой Т.В., Котлярову В.А., Блинову И.А., Никандровой Н.К., Киселевой Д.В., Адамович Н.А., Пирогову Д.В., Макарову А.В., Бычковой Я.В. На этапах полевых работ, сбора и обработки материала, предварительного обсуждения и оформления результатов работ большую помощь оказали Аминов П.Г., Дерягин В.В., Шафигуллина Г.Т. Филиппова К.А., Урбавичене И.А., Михайлова И.Н., Ганеев В.Е.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 приведены общие сведения о горнопромышленном техногенезе, направленности миграционных циклов халькофильных элементов и экологических последствиях формирования геотехнических систем.

Среди факторов, контролирующих миграцию элементов, вслед за рядом авторов [Сочава, 1975; Елпатьевский, 1993] можно выделить динамические факторы и консервативные. В главе 2 описаны климатические условия территории Южного Урала, особенности гидрологического стока, почвенно-растительный покров, составляющие группу динамических факторов миграции. Из группы консервативных факторов охарактеризованы: геологическое строение, рельеф и чехол рыхлых образований.

Территория Южного Урала охватывает пространство от 51°00' до 56°00' северной широты и от 56°00' до 61°30' восточной долготы. В северной части образует гористую местность с серией хребтов с высотными отметками от 1000 до 1639 м (Башкирский антиклинорий). Южная часть представляет собой слабо гористую местность с разницей в высотных отметках долин над вершинами от 100 до 250 м и участками плато. Ориентировка основных положительных геоморфологических элементов субмеридиональная при различной ориентировке речного стока. Климат территории от гумидного на севере до семиаридного на юге с количеством годовых осадков от 900 до 230 мм соответственно. Наличие климатораздела между климатическими областями (он проходит вблизи водораздельной границы) и неравномерное распределение осадков по сезонам (в теплый выпадает до 76 % годовой нормы) являются значимыми особенностями климата. Наибольшее количество зимних осадков выпадает в горной части на западных склонах. Максимум осадков приходится на начало зимы (ноябрь – декабрь), осадки второй половины (январь – март) – составляют лишь 10 %, а осадки весенних месяцев (апрель – май) не превышают 14–17 % годовой суммы. Меньше всего осадков выпадает в апреле, в мае количество их увеличивается вдвое.

Для исследований условий миграции халькофильных элементов выбрана территория Южного Урала, на которой места отбора проб сосредоточены в пределах ключевых участков (рис. 1, вклейка 1). Фоновый участок 3 характеризует условия горно-лесной зоны южной тайги с гумидным климатом, фоновый участок 4 отвечает ландшафтно-климатическим условиям степной зоны с семиаридным климатом. Участки 1 (Карабашская ГТС) и 2 (Медногорская ГТС) характеризуют территории с горнопромышленным техногенезом (добыча, обогащение и пирометаллургия меди) в горнолесной и степной зонах соответственно.

Глава 3 содержит сведения о методах отбора проб, первичной пробоподготовки, методах аналитических исследований и метрологических параметрах аналитических процедур.

Методы отбора проб атмосферных выпадений в зимний период реализованы опробованием снегового покрова согласно стандартным методикам полевых исследований [Василенко и др., 1985]. После варианта «быстрого» таяния выполнена процедура фильтрации под вакуумом через мембранные фильтры с диаметром пор 0.45 мкм с разделением на снеговой инфильтрат и снеговую пыль. Летние атмосферные выпадения отобраны с использованием пластиковых приемников осадков площадью 0.068 м<sup>2</sup>, устанавливавшихся на период прохождения атмосферных фронтов через область отбора. Дальнейшая пробоподготовка аналогична таковой для снеговых проб.

Пробы почв отобраны из подготовленных почвенных разрезов по вертикальной стенке с дискретностью по интервалам от 1.5 до 4 см для гумусово-аккумулятивных горизонтов и 6–10 см для иллювиальных горизонтов и почвообразующих пород. Отбор проб донных отложений озер проведен цилиндрическим пробоотборником с закрывающейся диафрагмой, последующим разделением стратифицированных колонок с дискретностью по интервалам от 1 до 3 см. По отдельным озерам отбор проб выполнен на всю мощность голоценовых разрезов (до 9 м) с дискретностью взятия проб 5 см.

Последовательно описаны методики инструментальных методов анализа, использовавшихся для получения аналитических данных: атомно-абсорбционной спектроскопии (Perkin-Elmer 3110, Aanalist 300), оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Varian 720E), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ELAN 6000 и ELAN 9000), мультиколлекторной масс-спектрометрии с определением изотопных отношений свинца (VG Axiom), радиометрических методов анализа по определению активностей <sup>210</sup>Pb и <sup>137</sup>Cs в донных отложениях озер, рентгенофазового анализа (ДРОН-2.0 и Shimadzu 6000), электронной микроскопии в вариантах трансмиссионной (TEM JEOL 2100) и сканирующей с энергодисперсионным анализом (SEM JEOL 5640, SEM JEOL 5900, TESCAN VEGA 3UB), включая энергодисперсионный анализ с ультратонким окном на детекторе для анализа Z-элементов в частицах (SEM JEOL 7100F). В главе приведены метрологические характеристики сопоставления данных при анализе международных стандартов.

В четвертой главе изложены данные о процессах региональной атмосферной миграции, химическом составе атмосферных выпадений в период двух климатических оптимумов. Подробно рассмотрен фазовый состав атмосферных выпадений в фоновых ландшафтах и в геотехнических системах.

Пятая глава посвящена геохимии почв и донных отложений озер, как главных депонирующих сред в условиях природных и природно-техногенных ландшафтов. В шестой главе рассмотрены химический состав и условия миграции халькофильных элементов в составе поверхностных вод.

Седьмая глава раскрывает роль изотопно-геохимических исследований в характеристике регионального горнопромышленного техногенеза.

### **ОБОСНОВАНИЕ ЗАЩИЩАЕМЫХ ПОЛОЖЕНИЙ**

***Положение 1. Атмосферное поступление микроэлементов в геотехнических системах Южного Урала в составе твердофазных выпадений определяется элементами халькофильного ряда с аномальной ассоциацией Se-Cu-Sb-As-Cd-Bi-Pb-Zn-Sn. Минералого-геохимические особенности атмосферной взвеси характеризуются сменой силикатного и алюмосиликатного состава тонкодисперсных фаз и фаз почвенного выветривания в условно фоновых территориях на преимущественно оксидные, сульфидные и сульфатные в геотехнических системах с увеличением модулей атмосферного поступления халькофильных элементов при горнопромышленном техногенезе на 2–3 порядка.***

Наиболее изученным моментом в области трансграничного переноса примесей и барьерного влияния Уральских гор являются результаты полетов самолета-лаборатории на высотах от 600 до 6000 м вкостростираания основных элементов геоморфологии региона [Антохин и др., 2010]. При измерении концентраций двуоксида углерода, озона и аэрозольных частиц в диапазоне 0.3–20 мкм установлено, что трансграничный перенос примесей из Европы в Азию по прямым траекториям возможен только в свободной тропосфере в слое выше 2 км. Согласно этим исследованиям, в пределах пограничного слоя атмосферы поступление примесей в направлении с запада на восток через Уральские горы возможно только по траекториям, огибающим хребет с севера или юга.

Согласно данным, основанным на анализе обратных траекторий для Евразии [Newell, Evans, 2000], до 40 % воздушных масс, прибывающих в Сибирь через Урал в климатическое межсезонье, загрязнены примесями микроэлементов от европейских источников эмиссии. Это подтверждают и данные моделирования [Stohl et al., 2002], согласно которым загрязненные массы из Европы распространяются на восток с максимумом влияния в летний период. О наличии и характере трансграничной атмосферной миграции свидетельствуют результаты работ по оценке конвекции в летний период [Dunkan, Bey, 1998]. В соответствии с этими данными выделены две максимальные области конвекции: первая приурочена к территории над Германией и Польшей, вторая к области над Уральской горной территорией. Исследования

российских авторов подтверждают вышеперечисленные особенности атмосферной миграции на территории бывшего СССР, включая уральский регион [Ryaboshapko et al., 1998].

Для исследования условий переноса микроэлементов и определения уровня их поступления на единицу площади отобраны пробы снегового покрова на двух трансектах вкрест простирания основным геоморфологическим структурам Южного Урала (рис. 1, вклейка 1). Количество снеговой пыли, как отражение содержания грубодисперсного аэрозоля в атмосфере региона в зимний период, для западных и восточных склонов, центральной области хребта находится в диапазоне от 10 до 15 мг·м<sup>2</sup>/сутки и соответствует модулям поступления атмосферной пыли фоновых территорий для центральных районов России [Учватов, 1994; Лисицын, 2011], нечерноземной зоны [Геохимия..., 1990] и Западной Сибири [Языков, 2006]. Трехкратное увеличение пылевой нагрузки на единицу площади в условиях Зауральской степи обусловлено специфическими процессами ветрового переметания снега и повышенной эрозионной активности обнаженных участков почвенного покрова равнинных безлесистых поверхностей в зимний период. В условиях импактных зон геотехнических систем модули поступления атмосферной пыли возрастают на два порядка и превышают величины 1000 мг·м<sup>2</sup>/сутки (рис. 2). Величины нагрузки по халькофильным элементам в зимний период для пары фон/техногенез (в мг·м<sup>2</sup>/сутки) составляют для Cu – 2/600, Zn – 4/700, As – 0.3/20, Pb – 0.8/80.

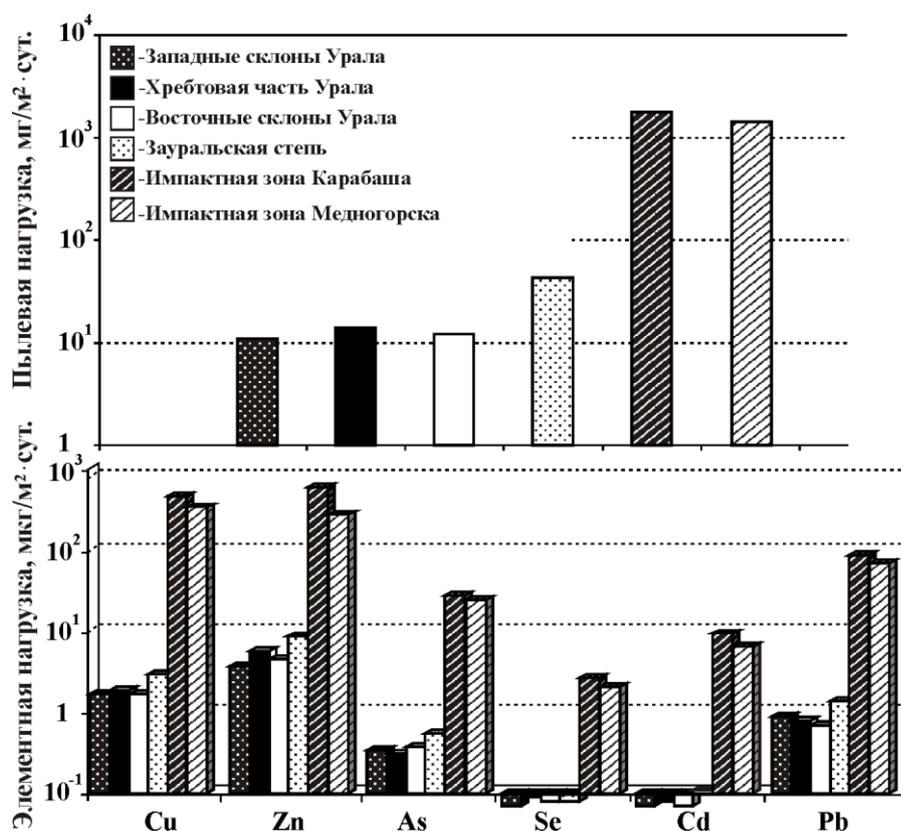
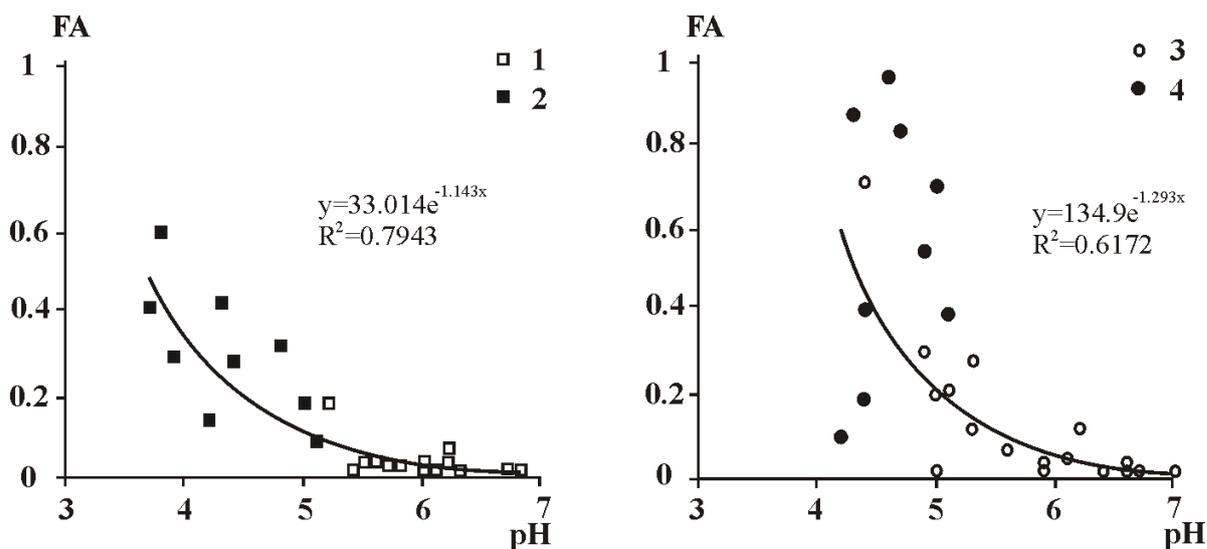


Рис. 2. Величины пылевой и поэлементной нагрузки основных ландшафтно-

## климатических зон и геотехнических систем Южного Урала.

Летние атмосферные выпадения Южного Урала по результатам разовых точечных отборов (38 проб) и на стационарной станции мониторинга (горно-лесная зона, 57 проб) представлены слабокислыми осадками с медианным значением pH 5.5. Потенциал нейтрализации кислотности для всех осадков, рассчитанный как «фракционирование кислотности» (FA), где  $FA = H^+ / (SO_4^{2-} + NO_3^-)$ , отображенный на рис. 3, свидетельствует о неполном буферировании кислотопродуцирующих анионов кислотонейтрализующими катионами.



**Рис. 3. Зависимость pH летних атмосферных осадков Южного Урала от величины фактора кислотности (FA).** 1 – степная зона (фоновые условия), 2 – степная зона (условия техногенеза), 3 – горно-лесная зона (фоновые условия), 4 – горно-лесная зона (условия техногенеза).

Для дождей степной зоны в фоновых условиях при pH 6.0 величина FA составляет 0.1, т.е. около 90 % кислотности оказывается нейтрализованной щелочными катионами (по расчетам, на 95 % эти два основных компонента представлены  $Ca^{2+}$  и  $NH_4^+$ ). В геотехнических системах, даже на подфакельных пробах дождей степной зоны при pH на уровне 4.5, величина FA составляет 0.3 с 70 % потенциалом буферирования кислотности. В горно-лесной зоне в фоновых условиях при медианном значении pH дождей 5.7, около 80 % кислотопродуцирования буферизуется щелочными катионами. В геотехнических системах при pH 4.5 и ниже отмечено отсутствие буферирования кислотной среды ( $FA = 0.85-0.95$ ).

Разделение выборки проб дождей по направлениям преимущественной миграции атмосферных масс в период отбора (программа вычисления обратных траекторий HYSPLIT) позволило выделить 3 типа миграции: преимущественная миграция с запада на восток (трансграничный фоновый перенос); миграция вдоль хребта (как с севера на юг, так и

обратно, мы назвали этот тип «уральским» переносом); незакономерная и часто меняющаяся по направлениям миграция локального уровня в геотехнических системах. Для оценки степени аномальности халькофильных элементов в атмосферной пыли, почвах, донных отложениях озер использована формула расчета степени аномальности в виде фактора обогащения.

$$EF = \frac{C_i(i\delta i\acute{a}\grave{a})/\tilde{N}_{Sc}(i\delta i\acute{a}\grave{a})}{\tilde{N}_i(\acute{e}\grave{e}\grave{a}\delta\grave{e})/\tilde{N}_{Sc}(\acute{e}\grave{e}\grave{a}\delta\grave{e})}$$

Этот объективный показатель хорошо зарекомендовал себя при эколого-геохимических работах и в качестве надежного критерия оценки степени аномальности в зарубежных публикациях [Reimann, Caritat, 2000; Weiss et al, 1999; Heyvaert et al., 2000; Han et al., 2007] и работах российских авторов по геохимии окружающей среды Сибири [Гавшин и др., 2004; Леонова, 2008]. Кларки Sc и нормируемых элементов для верхней части земной коры взяты из наиболее часто цитируемой работы [Taylor, McLennan, 1985]. Расчет фактора обогащения для растворимых форм атмосферных выпадений – снегового инфильтрата и дождей, выполнен по формуле EF с использованием вместо кларков значений средних концентраций элементов поверхностных вод суши [Martin, Witefield, 1983] при нормировании на Al.

$$EF = \frac{C_i(i\delta i\acute{a}\grave{a})/\tilde{N}_{Al}(i\delta i\acute{a}\grave{a})}{\tilde{N}_i(\acute{a}\grave{i}\acute{a}\grave{u} \cdot \tilde{n}\acute{o}\phi\grave{e})/\tilde{N}_{Al}(\acute{a}\grave{i}\acute{a}\grave{u} \cdot \tilde{n}\acute{o}\phi\grave{e})}$$

Для «фоновых» условий миграции при трансграничном переносе с преобладающим направлением перемещения воздушных масс из европейской части континента в азиатскую факторы обогащения растворимой фазы дождей имеют значения для Pb, Cd, Cu, Zn от 20 до 100, а для атмосферной пыли значения фактора обогащения не превышают 20 при смене последовательности халькофильных элементов: Cd-Se-Sb-Bi-As (рис. 4, вклейка 2).

Миграция атмосферных масс вдоль уральского хребта, будь то с юга или с севера, с неизбежным захватом тонкодисперсного аэрозольного материала размером первые микроны и доли микрона от уральских медеплавильных предприятий (гг. Красноуральск, Кировград, Ревда, Карабаш, Медногорск) относится к «уральскому» переносу. При «уральском» типе атмосферной миграции соответствующие количественные геохимические показатели для атмосферных выпадений возрастают на порядок (рис. 5, вклейка 2). Для растворимой фазы дождей аномальная ассоциация выглядит как: Cu-Cd-Pb-Zn с фактором обогащения от 100 для Zn до 600 для Cu. Для водонерастворимой пыли: Se-Cu-Cd-Pb-As-Sb-Bi-Zn с фактором обогащения от 100 для Zn до 700 для Se.

В работах по региональной оценке накопления халькофильных элементов в лишайниках [Purvis et al., 2004; Purvis et al., 2006] установлено, что на трансекте оз. Тургояк – г. Кыштым, проходящим через условный центр в г. Карабаше, по величине фактора

обогащения элементы расположены в ряду:  $Te > Cd > Se > Cu > Pb > Sb > As$ , что, в целом, совпадает с ассоциацией аномальных элементов в атмосферной пыли «фонового» и «уральского» типов миграции и подтверждает отсутствие в пределах Южного Урала условий «фонового» выпадения атмосферных осадков [Удачин и др., 2010]. Ранее, влияние металлургических предприятий Урала на атмосферное поступление техногенного аэрозольного материала на акваторию северных морей установлено в работах океанологов [Шевченко, 2006], методами расчета обратных траекторий [Виноградова и др., 2008].

Локализованные в пределах геотехнических систем летние атмосферные выпадения имеют значения фактора обогащения на уровне от 100 до 5000 (рис. 6, вклейка 3) при значительном увеличении доли сульфат-иона в составе анионов. Набор и степень аномальности халькофильных элементов в атмосферных выпадениях в геотехнических системах полностью повторяет перечень элементов в составе пылевой компоненты выбросов при пирометаллургии меди, определенный при анализе «сухих» подфакельных проб.

Установленный по анализу атмосферных осадков факт отсутствия «фоновых» условий миграции даже при трансграничном переносе, подтверждается анализом индивидуальных частиц на воздушном фильтре (рис. 7, вклейка 3). Наряду с фазами силикатного, алюмосиликатного, оксидного состава, характеризующими природную компоненту атмосферных аэрозолей, фиксируются техногенные сульфаты типа галотрихита (ближайший потенциальный источник эмиссии – Сибайская геотехническая система, 30 км) и Cu-Ni-шпинель (пирометаллургия никеля в г. Орске, 180 км).

Основными компонентами атмосферного аэрозольного материала в природных условиях являются тонкодисперсные фазы силикатного и алюмосиликатного состава эродированных коренных пород и фазы почвенного выветривания [Богатиков и др., 2003; Юшкин, 2007; Мельчаков, 2009]. Частицы размером 10–100 мкм переносятся в атмосфере на сотни и первые тысячи километров, а тонкий аэрозольный материал в диапазоне крупности 1–5 мкм мигрирует на десятки тысяч километров [Лисицын, 2011]. Следуя результатам экспериментальных медицинских исследований [Захаров, 2006], альвеолярные области легких могут противодействовать проникновению частиц крупностью до 5 мкм за счет турбулентности вдыхаемого воздуха и сложного гетерогенного характера работы клеток в преальвеолярной области. Но частицы крупностью менее 2–5 мкм при любых условиях будут депонированы в альвеолах и усвоены кровотоком.

В условиях трансграничного переноса атмосферных масс, с преобладающим западным направлением через Урал, состав твердофазных выпадений определяется тонкодисперсными частицами с размерностью 1–15 мкм, относящихся к различным классам соединений (табл. 1).

Первичные частицы представлены производными выветривания почв и коренных пород. Они преобладают в количественном отношении (табл. 1). Происхождение вторичных частиц, содержащих, с одной стороны, элементы «корового» происхождения (Si, Al, Ca, Mg и карбонатную компоненту), а с другой S и N, частью исследователей объясняется процессами взаимодействия атмосферных газов и влаги с пылевой составляющей атмосферы. После того, как азотная и серная кислоты, произведенные в атмосфере при окислении SO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub>, адсорбируются на частицах пыли, они могут быть полностью или частично нейтрализованы щелочными компонентами частиц пыли, иногда, до полных псевдоморфоз сульфатов или нитратов [Hwang and Ro, 2006]. Такие тончайшие по размерности псевдоморфозы идентифицируются как «вторичные частицы» [Sullivan et al., 2007]. Часто встречаются и частицы первичных карбонатов и силикатов, прореагировавшие с производными HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или их солями [Geng et al., 2009]. Анализ состава «вторичных частиц» при трансграничном переносе на Южном Урале свидетельствует о близости таковых частицам, идентифицируемым при трансграничном переносе в юго-восточной Азии и Японии [Kang et al., 2009; Koyashi et al., 2010]. Оценка размерности 2150 частиц в автоматизированном режиме на электронном микроскопе позволила определить медианное значение величины частиц на уровне 8 мкм.

В Карабашской и Медногорской ГТС основной объем пылевой нагрузки создается техногенными фазами, среди которых существенная доля приходится на водорастворимые сульфаты типа ганнингита (рис. 8).

**Таблица 1**

**Состав твердофазных выпадений при преимущественном переносе воздушных масс западного направления через Урал**

Тип частиц		Горно-лесная зона					Степная зона				
		Доля частиц в пробе, %									
Пробы		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
«Первичные» произ- водные выветривания	Al, Si-содержащие (>60%)	35	30	28	34	32	22	21	25	25	22
	Si-содержащие(Si>90%)	11	15	14	12	12	6	7	5	6	7
	CaCO <sub>3</sub>	0	0	1	0	0	5	5	4	6	3
	CaSO <sub>4</sub>	4	1	2	1	3	8	7	8	9	7
	Прочие	9	8	7	9	10	7	8	7	10	9
«Вторичные» частицы		7	9	10	9	11	17	16	20	16	14
Углеродсодержащие C>25%)		1	4	7	5	5	6	6	4	5	7

Органические	12	9	14	12	12	11	8	7	5	4
Сферические с С, N, O, S	1	3	4	6	6	4	6	5	4	5
К-Na-содержащие	5	4	4	3	2	3	4	2	6	7
Fe-содержащие	7	6	5	7	4	7	9	6	5	8
Сферические с Si,Al	8	11	4	2	3	4	3	7	5	7

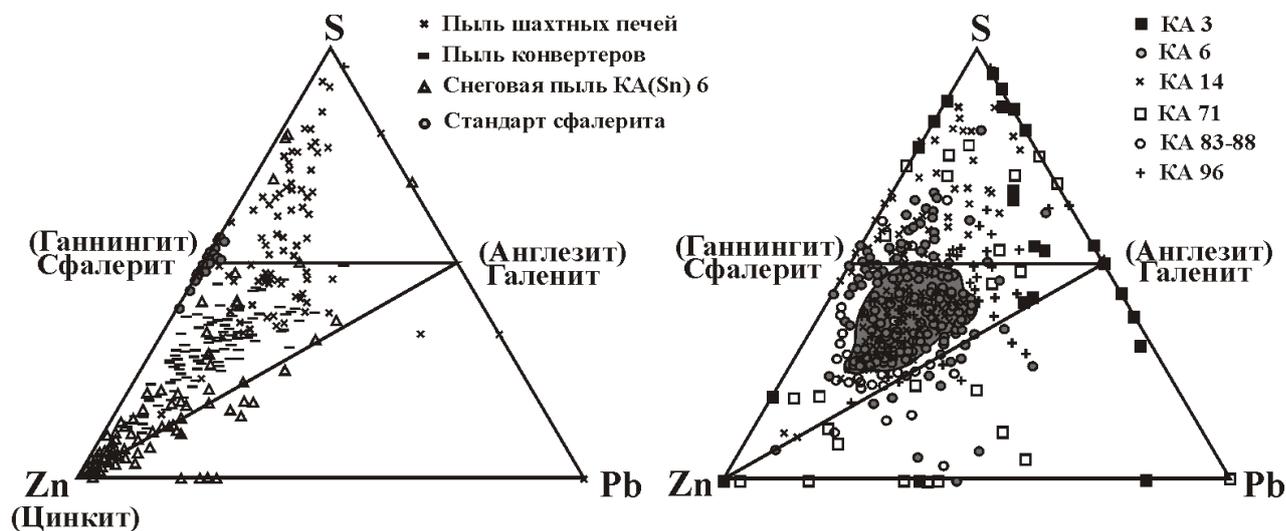


Рис. 8. Треугольные диаграммы (Pb-Zn-S) в атомных процентах для: пыли шахтных печей, конвертеров и снеговой пыли в точке КА 6 для частиц с  $(Pb+Zn)_n > 0.1$  (слева) и частиц аэральных фильтров с  $(Pb+Zn)_n > 0.1$  – типом. Анализы частичек сфалерита с размером менее 10 мкм приведены для сравнения. Тонкие линии отражают стехиометрические составы англезита, галенита, ганнингита, сфалерита и цинкита.

Количество сульфат-иона, переходящее в растворимое состояние из пылей шахтной плавки составляет 2 % от общего объема пыли, а из пылей стадии конвертирования медного штейна от 32 до 40 %. Главным концентратом S, Zn, Cd в конверторных пылях является водорастворимый сульфат цинка – ганнингит.

Размерность техногенных соединений в атмосфере ГТС и их химический состав имеет решающее значение для оценки потенциальной биодоступности микроэлементов и оценки рисков. Величины эквивалентного сферического диаметра 1432 частиц с преобладанием в атмосфере в момент отбора пылей шахтной плавки имеют медианные значения 120 мкм. Основой минерального состава в таких сухих атмосферных выпадениях являются сульфиды Cu, Zn, Pb с примесью Cd, Se, Bi, Sb, As (в составе пыли концентратов, не дошедших до зоны плавки и поступающих в атмосферу в составе «золы дальнего уноса») и новообразованные Cu-Zn-шпинель, фаялит с субмикронными каплевидными включениями Cu-Zn-штейна, гематит. Эквивалентный сферический диаметр 1187 частиц с преобладанием в атмосфере в

момент отбора пылей конверторов не превышает 0.5 мкм при медианном значении 0.37 мкм [Williamson et al., 2004]. В минеральном составе преобладают цинкит, англезит, ганнингит. Иногда примесные сульфаты представлены халькантитом. Учитывая мельчайшую размерность частиц, большое количество минеральных фаз с высокой долей водорастворимых сульфатов халькофильных элементов, следует отнести техногенные соединения в атмосфере уральских ГТС к категории высокого риска.

***Положение 2.*** При горнопромышленном техногенезе на Южном Урале в депонирующих средах сформированы контрастные геохимические аномалии с техногенно-аккумулятивным типом накопления и ассоциацией As-Cd-Se-Cu-Sb-Pb-Zn в почвах горно-лесной зоны и As-Sb-Bi-Se-Cu-Cd-Pb – степной зоны. Донные отложения озер горно-лесной зоны, являющиеся природным архивом накопления аномальных концентраций техногенных элементов с факторами обогащения от 100 для Zn до 800 для Sb, характеризуются наличием прочнофиксированных форм Cu, Pb, Zn с гидроксидами Fe и Mn и органической матрицей и высокой долей (20% от валовых содержаний) обменных форм Cd.

На исследуемой территории преобладающим развитием пользуются два зональных типа почв: серые лесные почвы, развитые в горно-лесной зоне под пологом светлохвойных и смешанных лесов; черноземы неполноразвитые и горные в степной зоне разнотравно-злаковых и ковыльных растительных сообществ. Первый тип почв характеризуется хорошо выраженной дифференциацией профиля, низким содержанием органического углерода в гумусово-аккумулятивных горизонтах, недосыщенностью основаниями, слабо сдвинутым в кислую область диапазоном pH органических горизонтов. Второй тип, в условиях горных черноземов, имеет редуцированный профиль со слабо выраженным иллювиальным горизонтом, высокую степень насыщенности основаниями, достаточно высоким содержанием органического углерода в гумусово-аккумулятивных горизонтах, реакцию pH, слабо сдвинутую в щелочную область. В двух перечисленных типах почв, в условиях природных ландшафтов, отсутствуют разности с  $pH_{\text{водн.}}$  ниже 5.2, что при существующей актуальной кислотности не приводит к появлению в составе обменных оснований  $Al^{3+}$  и  $H^+$ . В импактных зонах ГТС под влиянием кислых атмосферных осадков и больших количеств полуокисленных соединений серы формируется волна почвенной кислотности, которая приводит к появлению в составе обменных катионов почв  $Al^{3+}$  в количестве от 2 до 40 мг-экв/100 г и обменного  $H^+$  в таком же диапазоне концентраций. Эти процессы закисления верхних горизонтов почв фиксируются по величине водородного показателя, который не превышает 4.2 и гидролитической кислотности в диапазоне от 25 до 40 мг-экв/100 г.

В почвах ГТС приходная часть бюджета халькофильных элементов в значительной мере обусловлена пылевой составляющей процессов пирометаллургического передела. Формируются аномальные почвы с типичным техногенно-аккумулятивным типом распределения элементов в гумусово-аккумулятивных горизонтах (рис. 9).

Фактор обогащения по различным элементам составляет от 10 до 80 и остается значительным для халькофильных элементов даже на большом расстоянии от источника эмиссии (рис. 10).

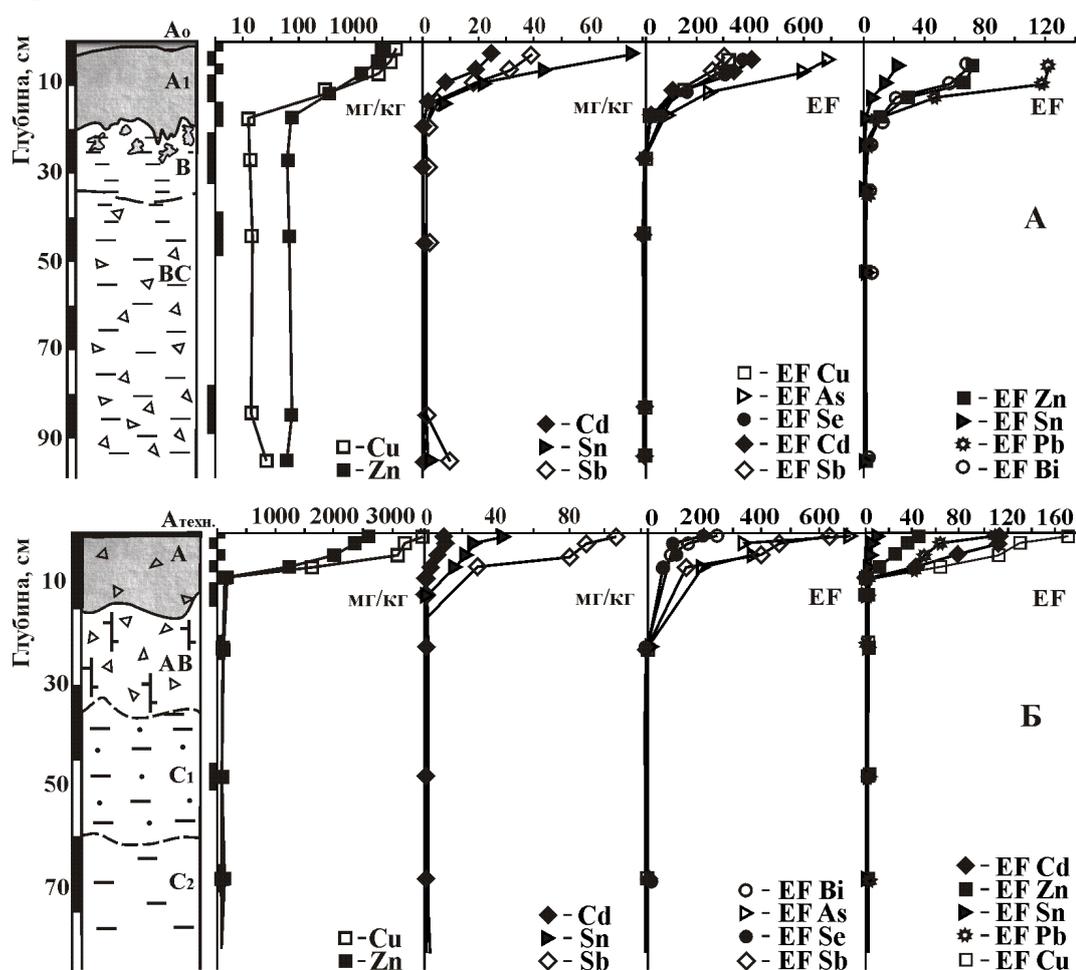
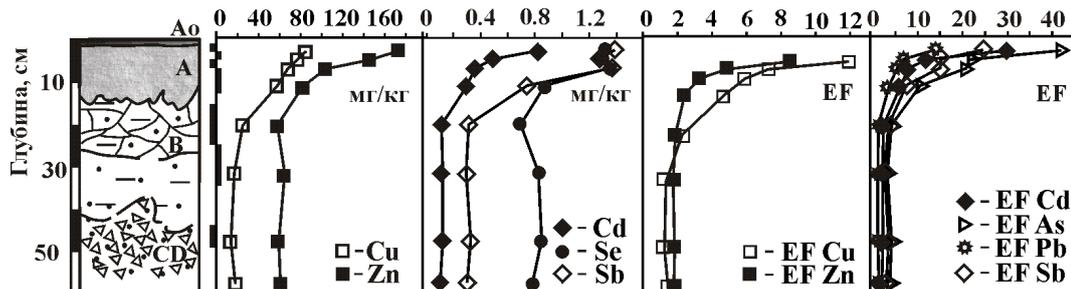


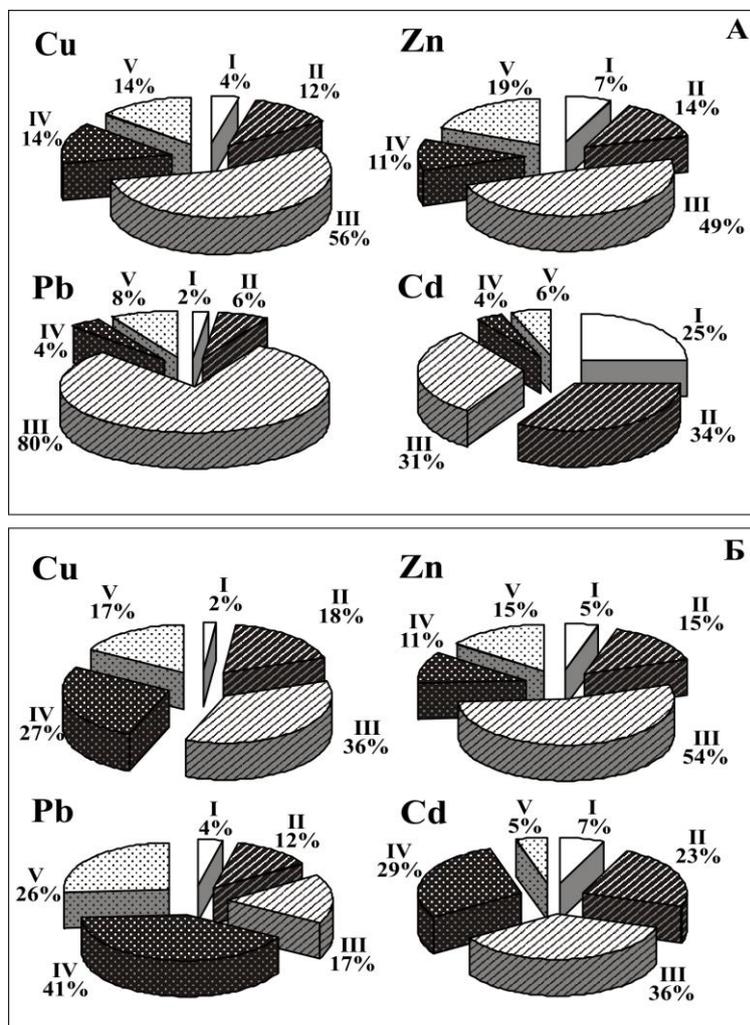
Рис. 9. Вертикальное распределение концентраций халькофильных элементов и фактора обогащения (EF) в почвенных разрезах горно-лесной (А) и степной (Б) зон при горнопромышленном техногенезе.



**Рис. 10. Вертикальное распределение концентраций халькофильных элементов и фактора обогащения (EF) в почвенном разрезе горно-лесной зоны в 51 км с наветренной стороны от источника эмиссии .**

Фракционный состав элементов в техногенных почвах, определенный по данным селективных химических экстракций [Tessier, 1979], свидетельствует о преобладающих формах связи Cu, Zn, Pb, Cd преимущественно с фракцией гидроксидов Fe и Mn и органической матрицей (рис. 11).

Потенциальная биоусваиваемость Zn и Cd, косвенно фиксируемая по значительной доле обменных форм, значительно выше в слабокислых хорошо дренируемых серых лесных почвах горно-лесной зоны. Потенциальный риск при движении по пищевым цепочкам Zn и Cd значительно ниже для территорий с тяжелосуглинистыми и богатыми гумусом черноземовидными почвами степной зоны.



**Рис. 11. Формы нахождения халькофильных элементов в гумусово-аккумулятивных горизонтах техногенных почв по результатам селективных химических экстракций**

(А – Карабашская ГТС, Б – Медногорская ГТС.

I – обменные,  
 II – связанные с карбонатами,  
 III – с гидроксидами Fe и Mn,  
 IV – с органикой,  
 V – силикатные).

По результатам электронной микроскопии индивидуальных фаз в полированных препаратах из гумусово-аккумулятивных горизонтов аэралью загрязненных почв фиксируются сульфидные частицы и фазы оксидов железа с примесью Cu, Zn, As, Pb

(рис. 12, вклейка 4). Преимущественной «визуализированной» формой нахождения As является тесная ассоциация с зернами купрошпинели (рис. 13, вклейка 4). В то же время, селективный фазовый состав As в почвах, свидетельствует о преобладании связи элемента с фракцией слабо окристаллизованных гидроксидов Fe (рис. 13, вклейка 4).

В рамках минералого-геохимической характеристики почв установлен преобладающий состав минеральных компонентов почв (гидроксиды и оксиды Fe, глинистые минералы). Хемогенно-биогенный оксидогенез в почвах лесной зоны приводит к формированию в гумусово-аккумулятивных горизонтах почв тонкодисперсных гетита, гидрогетита, ферригидрита. В почвах степной зоны преобладающими фазами являются лепидокрокит, маггемит, гематит и, в виде исключения, магнетит.

Выделенные из двух контрастных зональных типов почв препараты гуминовых кислот (ГК) по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии имеют разную структуру преобладающих функциональных групп (рис. 14).

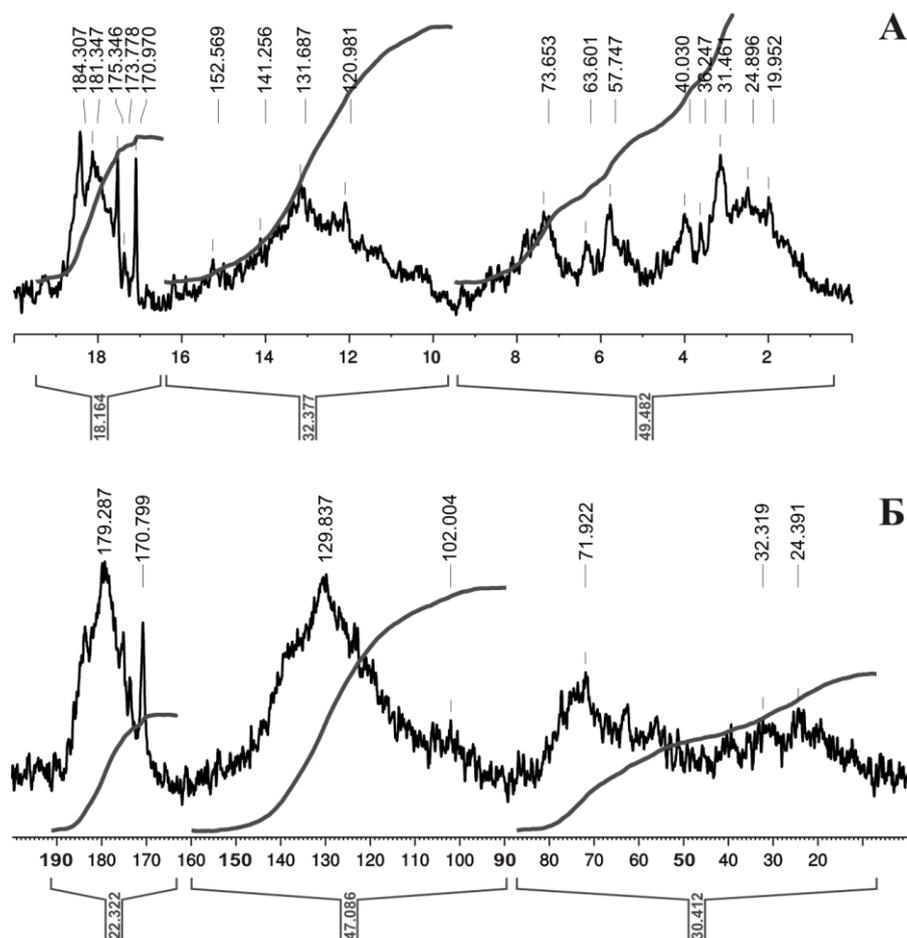
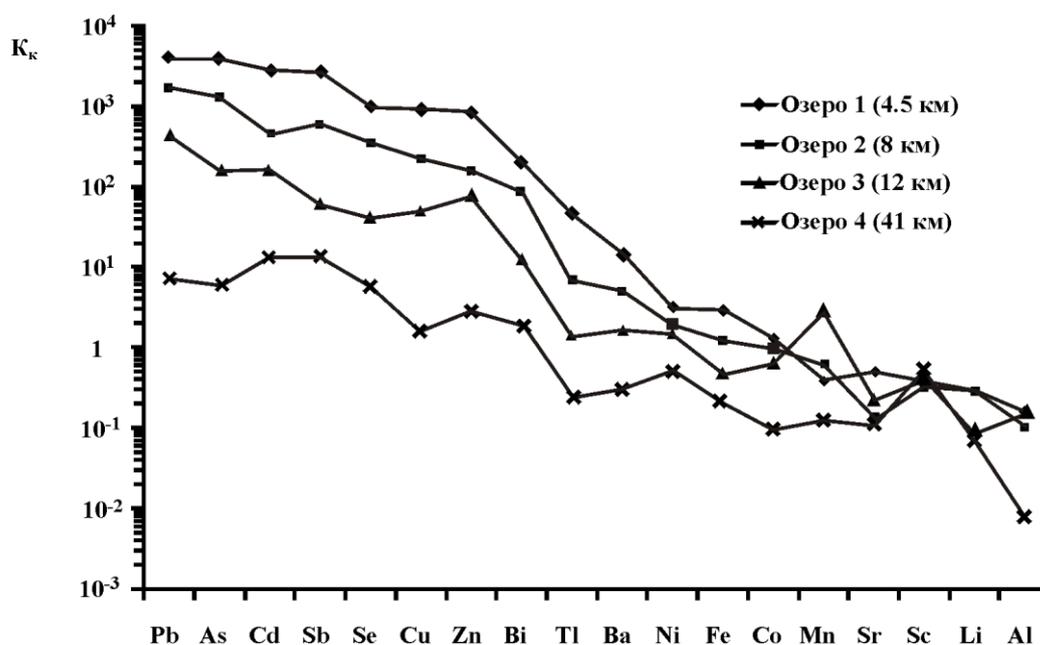


Рис. 14.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры гуминовых кислот серых лесных почв (А) и горных черноземов (Б) Южного Урала.

В почвах горно-лесной зоны основные сигналы на ЯМР-спектрах с 31 и 40 м.д. отвечают метиновым группам алкильных цепей, не являющихся активными комплексообразователями с микроэлементами и характеризующими «консервативную» часть гуминовых кислот. Напротив, сигналы 130 м.д. в препаратах степных черноземов соответствуют незамещенному или алкил-замещенному углероду ароматических колец. Ароматическая составляющая, характеризующаяся максимальной разветвленностью и сложностью строения, является основой функциональных групп, отвечающих за сорбцию микроэлементов в водных средах [Перминова, 2008].

Геохимия лизиметрических вод природных ландшафтов характеризуется субнейтральной реакцией среды с концентрациями халькофильных элементов на уровне фоновых атмосферных осадков. Резкое уменьшение значений водородного показателя для почв ГТС происходит уже в горизонте лесной подстилки серых лесных почв и достигает  $pH=4.8$ . Концентрации  $Cu$  и  $Zn$  в лизиметрических водах составляют десятки мг/л. Первоначальный гуматный тип органического вещества лизиметрических вод сменяется на фульватный. В почвенном стоке ГТС около 25 % нерастворимых соединений халькофильных элементов поступает из гумусово-аккумулятивного горизонта в нижележащие. С внутрпочвенным стоком в воды местного стока ГТС поступает около 30 % техногенно накопленных халькофильных элементов.

Поступление количества техногенного материала в составе аэрального потока в ГТС хорошо фиксируется по составу поверхностного микрослоя воды озер на границе раздела вода–атмосфера. Использован сетевой метод отбора проб поверхностного микрослоя [Савенко, 1996]. Этот тончайший (первые сотни микрон) слой в период длительных штилей является хорошим объектом мониторинга атмосферных выпадений как для характеристики степени аномальности химического состава поступающего материала, так и для характеристики водонерастворимой фракции атмосферного поступления (рис. 15, вклейка 5, рис. 16). Для озера 4, расположенного в 41 км с наветренной стороны от источника эмиссии перечень аномальных элементов с фактором обогащения более 10 в поверхностном микрослое характеризуется ассоциацией:  $Cd-Sb-Pb-As-Se$ . На континентальных водоемах для оценки поступления микроэлементов в составе твердофазных атмосферных выпадений данный метод использован впервые.



**Рис. 16.** Нормированные на средний состав земной коры (Taylor, McLennan, 1985) содержания микроэлементов в поверхностном микрослое воды озер (в скобках указано расстояние от источника эмиссии).

Донные отложения эвтрофных озер горно-лесной зоны, являющиеся естественным архивом поступающих природных и техногенных компонентов, в условиях горнопромышленного техногенеза несут следы ярко выраженного процесса аккумуляции аномальных концентраций халькофильных элементов (рис. 17). Формы нахождения элементов по результатам селективных химических экстракций отвечают, в целом, картине распределения этих элементов в почвах (рис. 18, вклейка 5). Велика доля обменных форм Zn, и, особенно, Cd (до 20 % от валовых содержаний). Состав поровых вод донных отложений в озерах импактной зоны характеризуется концентрациями Cu и Zn на уровне 100 мг/л и кислой реакцией с  $pH=3.5-4.2$ .

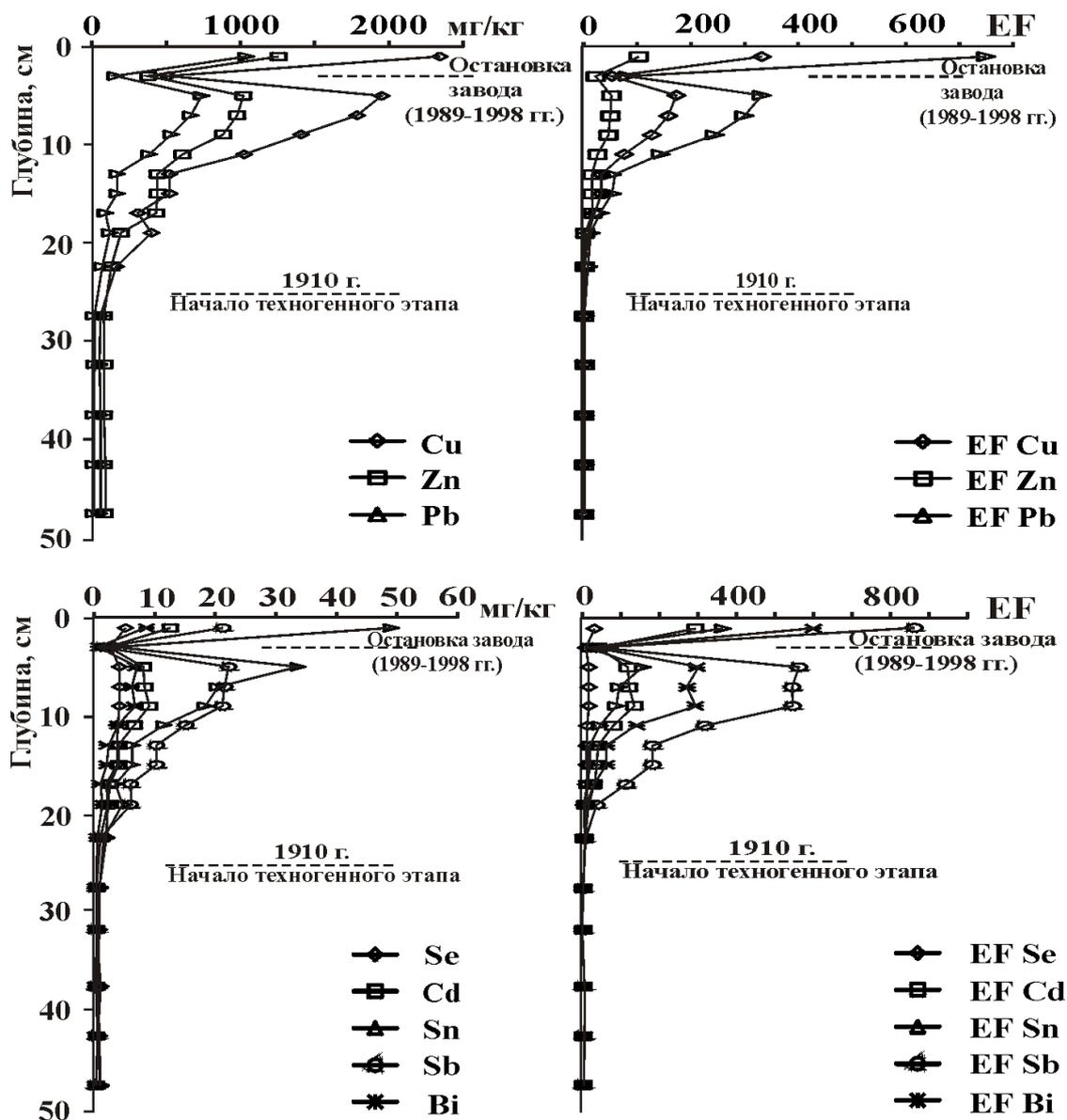
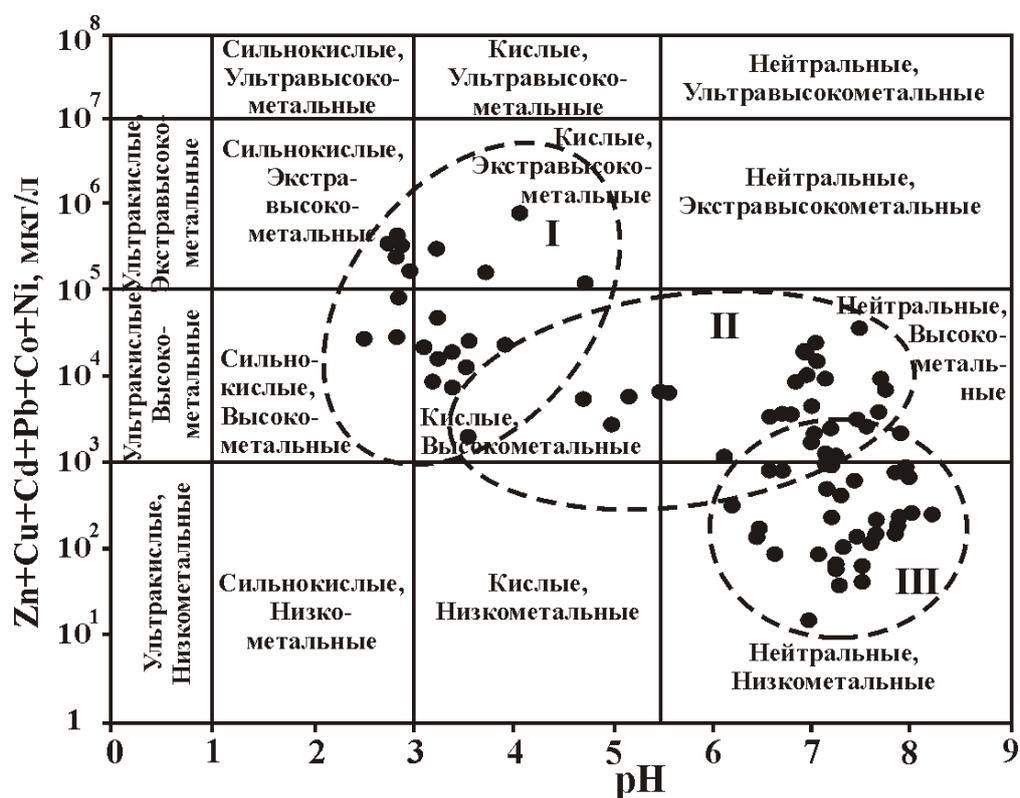


Рис. 17. Вертикальное распределение халькофильных элементов в донных отложениях озера Уфимское (7 км от источника эмиссии) и значения фактора обогащения (ЕF).

**Положение 3.** В кислых рудничных водах геотехнических систем основной миграционной формой микроэлементов является фракция истинных растворов, сменяющаяся на участках смешения с нейтральными водами фракцией грубодисперсных коллоидов с преобладанием в составе аутигенных фаз гипса, гидроксисульфатов Fe и Al. Сформированный при горнопромышленном техногенезе основной объем потенциальных гидроресурсов представлен кислыми водами карьерных озер, развивающихся на регрессивной стадии техногенеза как меромиктные.

Процессы окисления сульфидов в отходах добычи и переработки сульфидсодержащих руд и концентратов приводят к формированию кислой и ультракислой среды поверхностных

вод с высокими концентрациями сульфат-иона, Al, Fe, Ca, Mg и металлов халькофильной группы [Nordstorm, 1982; Kimball et al., 1998; Lee et al., 2007; Ожерельева, Бортникова, 2006]. При вынесении на классификационную диаграмму (рис. 19) вся совокупность проанализированных проб разбивается на три условных области, отвечающих кислым водам у источников эмиссии (отходы добычи руд и хвостохранилища), нейтральным водам природных ландшафтов и водам зон смешения первых двух типов. Нормирование на средний состав поверхностных вод суши демонстрирует anomalно высокие (с коэффициентом anomalности от 10 000 до 100 000) концентрации элементов халькофильной группы [Удачин и др., 2011].



**Рис. 19. Состав поверхностных вод природных и природно-техногенных ландшафтов Южного Урала (I – кислые техногенные, II – воды зон смешения, III – субнейтральные фоновые).**

Выполнен расчет форм миграции элементов в поверхностных водах, в различных точках гидросети, по результатам численного моделирования при помощи программы термодинамических расчетов WATEQ4F [Ball et al., 1991], которая предназначена для определения потенциальных форм нахождения элементов в растворе и расчета индекса насыщения различных минеральных фаз в природных низкотемпературных водах. В соответствии с термодинамическими расчетами в кислых рудничных водах с pH 2.7 все Fe находится в окисленной трехвалентной форме. Сульфатные комплексы  $\text{FeSO}_4^+$  и  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$  (84 %) доминируют над ионной и гидроксидной формами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$  (не превышает 15 %). Cu и Zn находятся в форме аквакомплексов нейтральных сульфатных комплексов  $\text{CuSO}_4^0$  (aq.),  $\text{ZnSO}_4^0$  (aq.) и в свободной ионной форме (до 63 %). Zn образует также

отрицательно заряженный комплекс  $Zn(SO_4)_2^{2-}$ . По результатам термодинамических расчетов в пересыщении находятся фазы барита, гематита, ярозитов различного состава. Дифрактограммы же реального состава донных отложений таких участков водотоков фиксируют наличие фаз, отвечающих составу сульфидсодержащих отходов обогащения – кварц, пирит, слюды, минералы группы полевых шпатов. Из новообразованных минералов на дифрактограммах фиксируется гипс, слабовыраженные пики минералов группы копиапита, образовавшихся из остаточных высокосульфатных растворов при высушивании проб.

В фоновых водотоках все Fe находится в гидроксидной форме, как в форме нейтральных акваионов  $Fe(OH)_3^0$  (от 60 до 85 %), так и различно заряженных ионов  $Fe(OH)_2^+$  и  $Fe(OH)_4^-$ . Большая часть Cu представлена нейтральными комплексами  $Cu(OH)_2^0$  и  $Cu(CO_3)^0$  (aq.) (до 35 %). До 10 % Cu может находиться в свободной ионной форме. Zn может находиться в форме карбонатных комплексов или в свободной ионной форме. Воды характеризуются потенциальным насыщением гидроксидными фазами, с меньшим количеством возможных минералов Al. Повышенное содержание Ca и Mg, в совокупности с гидрокарбонатным анионным составом, может приводить к образованию кальцита, арагонита, и доломита в донных отложениях (индексы насыщения соответственно: 0.410; 0.266; 0.408). Дифрактограммы реального состава отобранных в донных отложениях фоновых водотоков идентичны и представлены отражениями терригенных минералов: кварца, слюды и минералов групп хлорита, амфибола и полевых шпатов. Рассчитанные по термодинамике минеральные фазы, которые потенциально могут выпадать из раствора, на дифрактограмме реально не фиксируются. Это может происходить в результате сложных природных взаимодействий живых организмов, как с водой, так и с донными осадками. Ни одна из программ термодинамических расчетов не способна учитывать взаимодействия в системе: элемент – органические комплексы. Содержание органического углерода в донных отложениях колеблется от 5–8 до 14 %. Вероятно, подобными органическими комплексами и поглощается избыток Ca и Mg, а также других биофильных элементов, что препятствует образованию минералов этих элементов в осадке.

В зонах смешения природных вод с техногенными происходит резкая смена физико-химических условий, что приводит к трансформации форм нахождения элементов в растворе и минеральной фазе. Итог таких преобразований зависит от соотношения дебитов водотоков и исходного состава вод. При повышении pH происходит гидролиз Fe и Al, начинают выпадать гидроксидножелезистые охры и гидроксиды Al, что и наблюдается на участках

замедленного течения. По термодинамическим расчетам Fe в воде находится как в нейтральной  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$  форме, «микрочастицы», еще не выпавшие в осадок (до 10 %), так и в форме заряженных ионов:  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (до 90 %) и  $\text{FeOH}^{2+}$ . На щелочных барьерах значительная часть металлов сорбируется новообразованными гидроксидами, вследствие чего выводится из миграционного цикла (рис. 20, вклейка 6). Не сорбированная часть металлов продолжает мигрировать преимущественно в свободной ионной форме (до 80 %), но еще присутствуют акватированные нейтральные сульфатные комплексы  $\text{CuSO}_4^0$  (aq.),  $\text{ZnSO}_4^0$  (aq.) (до 20 %). Cu образует положительно заряженный комплекс  $\text{CuHCO}_3^+$  (до 10 %), а также нейтральный акватированный ион  $\text{CuCO}_3^0$  (aq.) до 5 %. Из-за резкого уменьшения концентраций металлов, насыщения раствора не наблюдается и, как показывают результаты термодинамического моделирования, минералообразование новых фаз здесь протекает слабо.

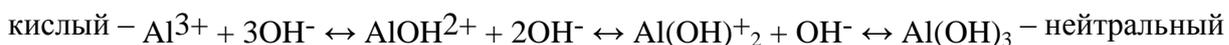
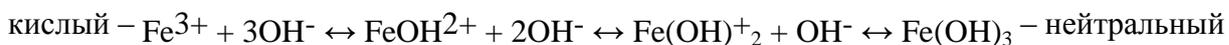
При дальнейшем разбавлении техногенных вод при слиянии с высокодебитными фоновыми, продолжают выпадать гидроксиды Fe и Al. До 20 % Cu еще мигрирует в свободной ионной форме, остальная Cu связана с гидрокарбонат-карбонатными комплексами, как и в фоновых водах. Только 25 % Zn связано с карбонатными формами, а основная часть мигрирует в свободной ионной форме (до 70 %) и даже в форме нейтральных акватированных ионов  $\text{ZnSO}_4^0$  (aq.) до 5 %. По расчетам, вода пересыщена относительно фаз оксидов и гидроксидов Al и Fe. Минеральная часть отложений представлена теми же фазами, что и в фоновых водах, а также отмечаются хорошо фиксируемые отражения, соответствующие пириту. Количественно рентгеноаморфная составляющая здесь представлена органикой и новообразованными охрами Fe. Это подтверждается визуальными наблюдениями и степенью эвтрофикации водотоков в точках отбора проб. Благодаря связыванию с органической матрицей здесь увеличивается доля «прочносвязанных» Zn, Cd (до 50 %) и Cu (до 90 %), причем 65 % Cu связано с органическим веществом.

Исследование форм миграции халькофильных элементов в составе поверхностных вод выполнено с использованием каскадной ультрафильтрации с последовательным выделением и анализом взвешенных форм (осадок на мембранных фильтрах 0.45 мкм), коллоидов (раствор после фильтрации через мембраны) и истинных растворов (полисульфоновые мембраны Sartorius с отсекающей массой 10 кДа). При этом учитывали общепринятую размерность и классификацию взвеси, коллоидов и истинных растворов [Pokrovsky et al., 2006]: взвесь (крупнее 0.45 мкм) – коллоиды (0.45 мкм – 2.5 нм) – истинные растворы (менее 2.5 нм). Для определения закомплексованности халькофильных элементов и размерности преобладающей фракции в пробах воды определяли содержания органического

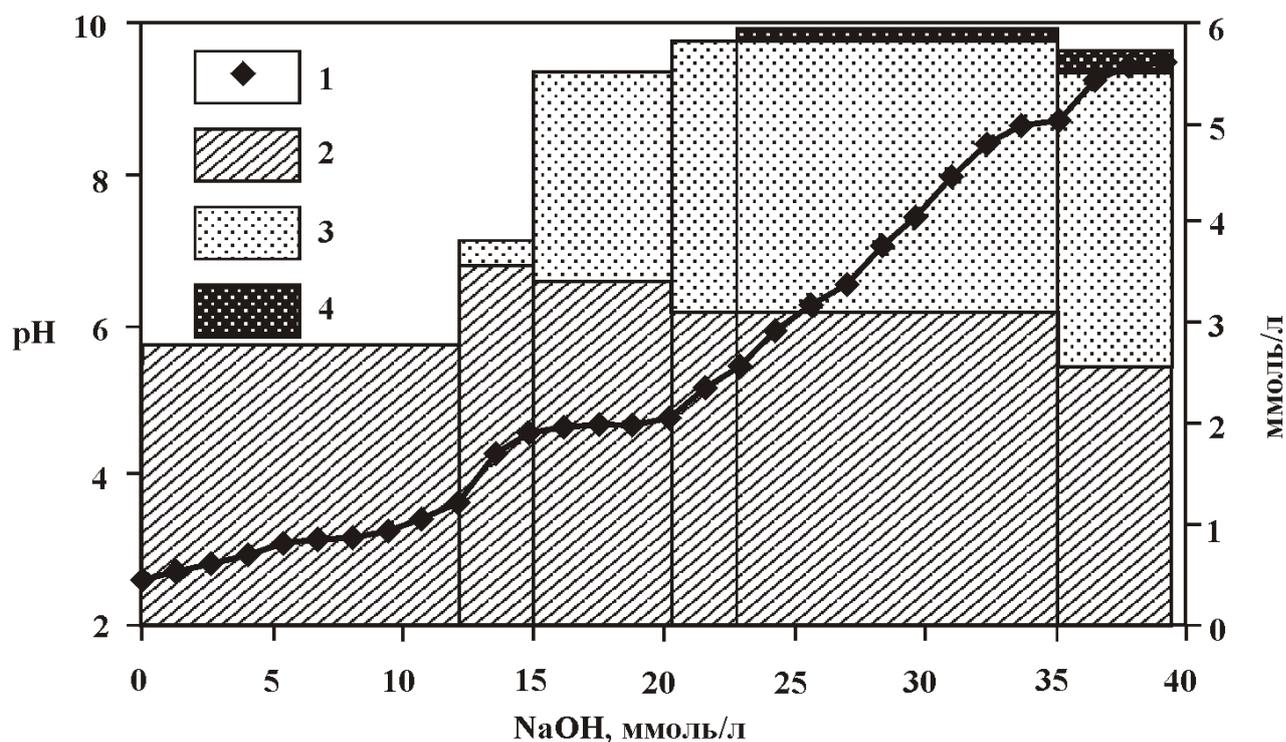
углерода, углерода гуминовых кислот (спектрофотометрически при длине волны 430 нм) и выборочно содержание микроэлементов с дополнительной ультрафильтрацией через мембраны 1000, 100 и 50 кДа.

Для природных вод установлена следующая закономерность. Хорошо выраженная корреляция содержаний общего органического углерода в пробах воды с концентрациями большинства халькофильных элементов и приуроченность их максимумов к фракциям с молекулярной массой от 1000 до 100 кДа позволяет сделать вывод о преобладании миграции халькофилов в составе органических высокомолекулярных комплексов. В отличие от природных вод в кислых рудничных водах основной формой миграции является фракция истинных растворов (рис. 21, вклейка б).

В зонах смешения Zn и, в меньшей степени Cd, в участках гидролиза оказываются связанными с коллоидами двух основных элементов-гидролизатов – Fe и Al, что приводит к снижению потенциальной токсичности таких вод. Реакции гидролиза, сопровождающие раскисление техногенных вод, сопровождаются выпадением гидроокисей металлов по схемам:



Для подтверждения протекания таких реакций выполнено экспериментальное потенциометрическое титрование реальных кислых рудничных вод с pH 2.8 щелочью (рис. 23).



**Рис. 23. Типичная кривая потенциметрического титрования (1) для кислых рудничных вод и содержание основных элементов в выпадающих осадках (2 – Al, 3 – Fe, 4 – Mn) на соответствующих стадиях титрования.**

Ступени на кривой титрования отвечают участкам скачкообразного повышения pH, соответствующие максимуму выпадения в осадок основных элементов-гидролизатов. Результаты эксперимента подтверждают, что при раскислении техногенных вод на геохимических барьерах вначале будут выпадать гидроксиды Fe, а затем гидроксиды Al. Последним из элементов-гидролизатов будет осаждаться марганец (pH > 8.5).

Следует предположить, что основная часть Cu, Zn, Pb и Cd будет сорбирована выпавшими гидроксидами Fe и Al, имеющими из-за малых размеров индивидов (0.2–0.5 мкм) огромную величину удельной поверхности, являющуюся ведущим фактором в сорбционных процессах. Преобладание коллоидных форм миграции в составе вод зон смешения подтверждено данными трансмиссионной электронной микроскопии с анализом локальных энергодисперсионных спектров и карт элементов в характеристическом излучении.

Локальные проявления горнопромышленного техногенеза, несмотря на значительно меньшие масштабы, по сравнению с общими закономерностями миграции, меняют структуру миграционных циклов и главных и второстепенных элементов. В отличие от установленной ранее закономерности: «осадочные породы верхней части континентальной коры являются важнейшим фактором генезиса речных взвесей» [Martin, Meybeck, 1979; Савенко, 2006; Гордеев, 2009], при горнопромышленном техногенезе в

составе взвеси кислых рудничных вод и вод зон смешения выделяются две группы фаз. Первая представлена терригенной взвесью производных выветривания силикатной и сульфидной частей горнопромышленных отходов. В составе второй доминируют аутигенные фазы сульфатов и гидроксисульфатов Fe и Al (ярозит, швертманнит, базальюминит и гидробазальюминит), сульфатов Ca (гипс) и гидроксидов Fe (гетит, ферригидрит). Вторая группа фаз формируется при последовательном повышении pH, снижении Eh по мере смешения техногенных вод с пресными водами природных водотоков [Удачин и др., 2011]. Эта группа является ведущей при формировании специфических «бактериальных матов» мощностью до 3 м с ассоциацией гипс-эттрингит-ферригидрит (Карабашская ГТС). Такие участки представляют собой структурно-литологические ловушки, где аутигенное минералобразование протекает при активной роли железобактерий *Gallionella* (рис. 22, вклейка 6) и отражают типичный аквальный техноседиментогенез [Опекунов, 2000].

Если первой стадией воздействия на природные гидросистемы можно считать процессы окисления сульфидов в отходах добычи и обогащения руд с формированием кислых рудничных вод при низком значении водородного показателя, то вторая стадия кислотопродуцирования и воздействия на гидросистемы в ГТС Южного Урала связана с процессами формирования на испарительном барьере техногенных сульфатов [Емлин, 1991; Белогуб и др., 2007]. Минералы групп мелантерита, копиапита, галотрихита, кокимбита (рис. 24) за 5–7 дней без атмосферных осадков при высоком уровне испарения в летний период формируют на поверхности горнопромышленных отходов корки мощностью 0.5–2.5 см. Являясь на 100 % водорастворимыми фазами, при первых порциях дождя сульфаты растворяются и поставляют в речную сеть основной объем  $SO_4$ , Fe, Al, Cu, Zn, Cd. Экспериментальные исследования по оценке объемов поступления в речную сеть техногенных элементов (рис. 24) свидетельствуют о том, что с  $1\text{ м}^2$  поверхности горнопромышленных отходов в речную сеть поступает до 80 мг/л Al, до 400 мг/л Fe, до 3800 мг/л сульфат-иона и  $10 \cdot n$  мг/л Cu и Zn.

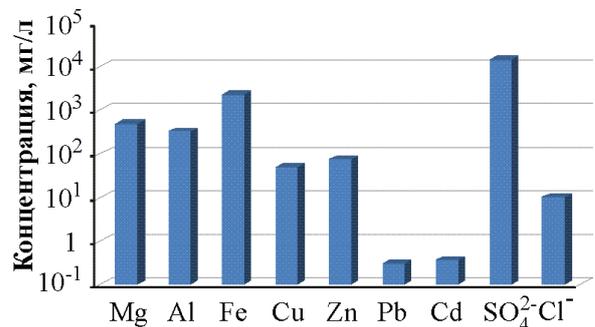
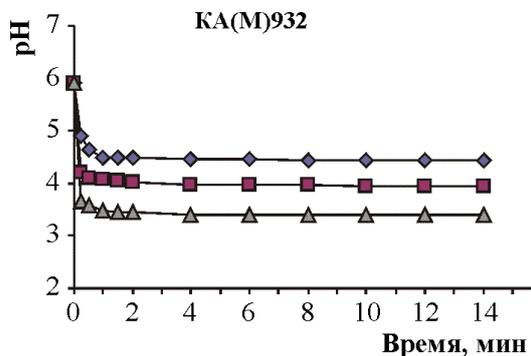
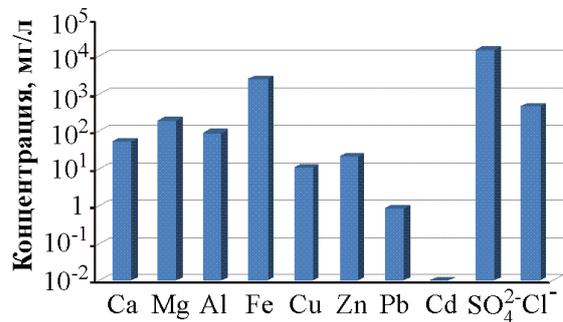
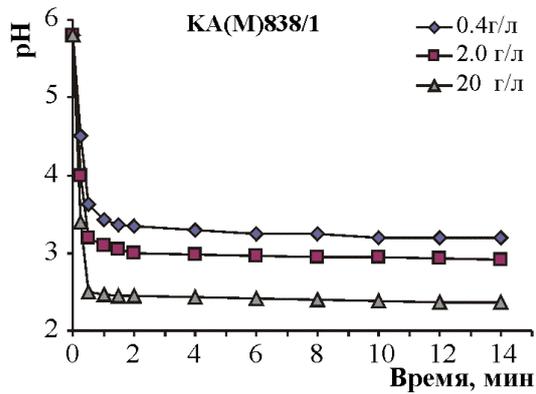
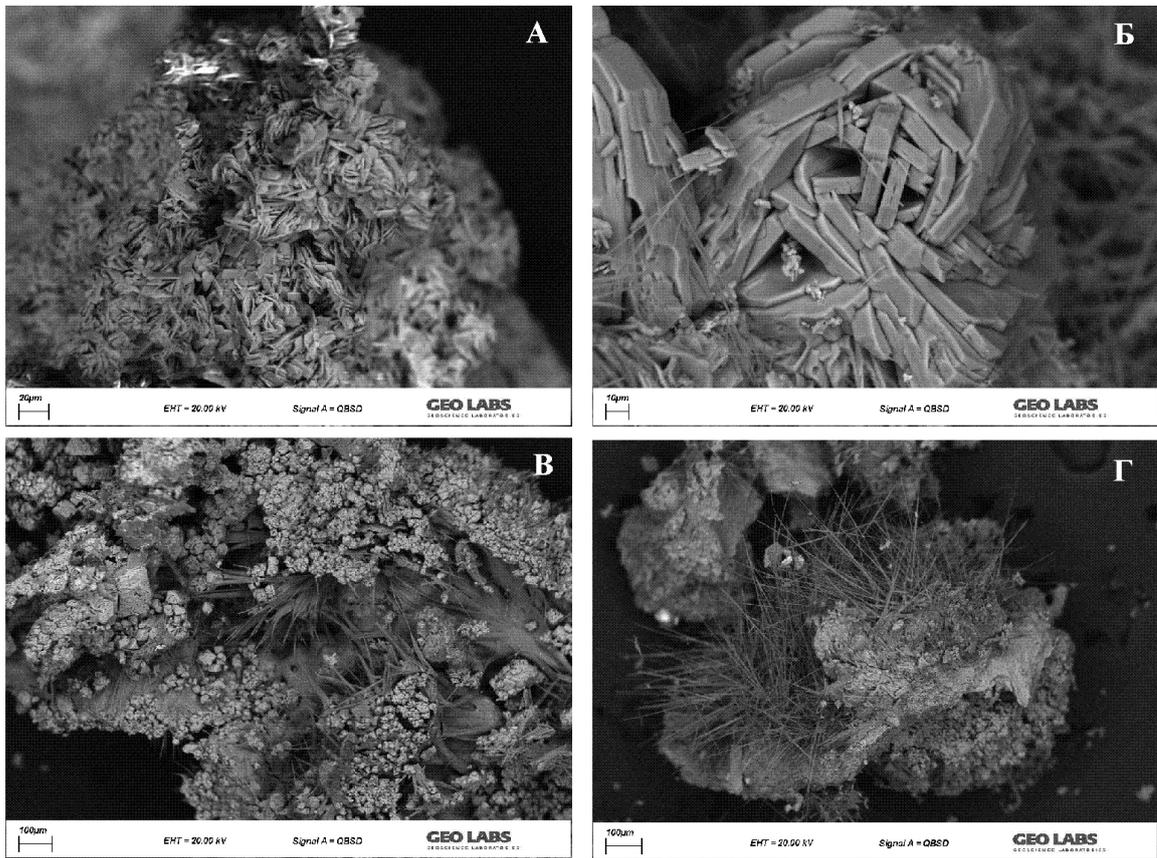
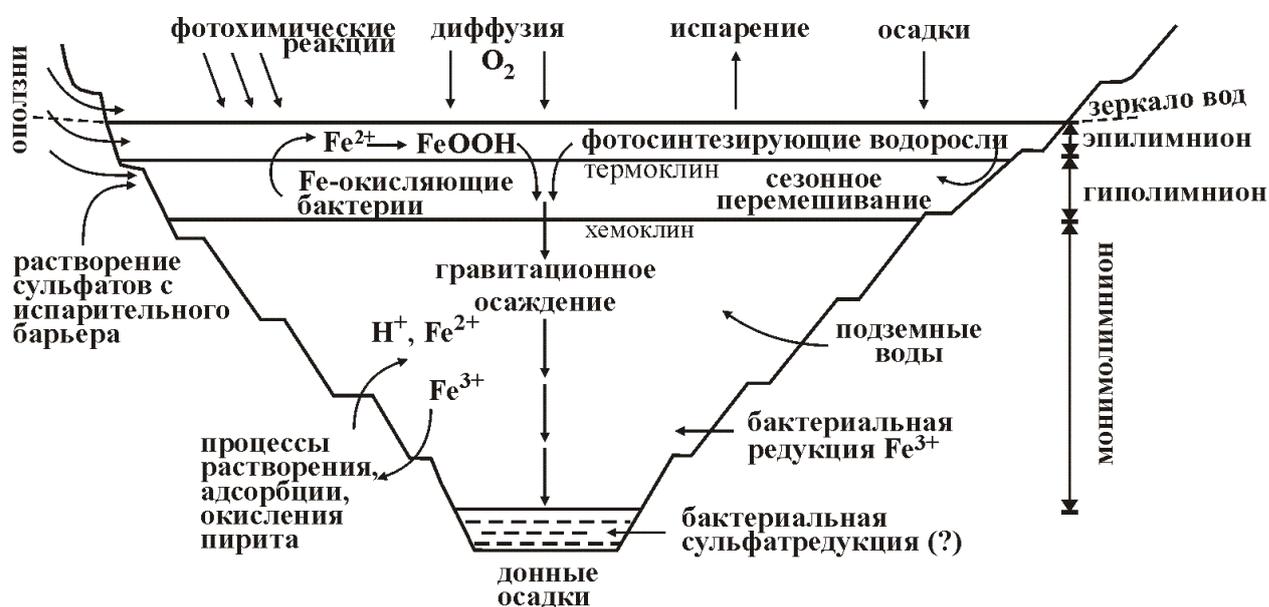


Рис. 24. Электронно-микроскопические снимки вторичных сульфатов на испарительном барьере групп копиапита (А), кокимбита-галотрихита (Б), пикеренгита-галотрихита (В), галотрихита-копиапита (Г) и поведение этих ассоциаций сульфатов при экспериментальном растворении.

В периоды кратковременных ливней после продолжительной жаркой погоды значения водородного показателя в водах участков природных водотоков, принимающих кислотную «атаку» от водорастворимых сульфатов, в течение 30–50 минут не поднимаются выше 4.0 ед.

Карьерные озера Южного Урала, формирующиеся после окончания эксплуатации месторождения и прекращения водоотлива, являются неотъемлемым структурным блоком ГТС, представляют собой новые гидроресурсы ГТС и проходят все стадии развития техногенеза [Емлин, 1991; Емлин, 1996; Табаксблат, 2005; Филиппова, Дерягин, 2005; Филиппова, 2011]. Выполненные работы по оценке физико-химических параметров сформированных колонн воды карьерных озер позволили наметить общие особенности, свойственные этим аквальным системам техногенного происхождения: кислая реакция среды, хорошо выраженная стратифицированность по основным показателям, сезонность в распределении некоторых параметров [Удачин и др., 2008; Удачин и др., 2009].

Процессы окисления сульфидной массы оставшихся фрагментов рудных тел после эксплуатации месторождений приводят к формированию кислой среды в диапазоне рН от 2.8 до 3.5. При глубине колонны воды на регрессивной стадии техногенеза в 40–45 м, кислой среде и высоком содержании всех макро- и микроэлементов, возникает хорошо выраженная стратифицированность в распределении параметров (рис. 25).



**Рис. 25. Схема процессов, сопровождающих развитие меромиктных карьерных озер (суммированы данные по карьерным озерам Евразии и Северной Америки**

[Gammons et al., 2009; Espana et al., 2008; Balistrieri et al., 2006; Bowel and Parshley, 2005; Diez-Ercilla et al., 2006; Karakas et al., 2003; Pellicori et al., 2005; Ramstedt et al., 2003; Удачин и др., 2008; Удачин и др., 2009].

До глубины 5–7 м в окисленной зоне с хорошей аэрацией в любой климатический оптимум существует контрастный слой в виде *миксолимниона*, который объединяет *эпилимнион* и *гиполимнион*. Ниже контрастно выраженного *хемоклина* (граница проводится по резкому падению содержания кислорода, изменению окислительно-восстановительного потенциала, величины электропроводности и отношения  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) расположен *монимолимнион* с анаэробными условиями, который не включается в процессы перемешивания водных масс в течение года. Таким образом, по результатам химического анализа 86 проб воды и замеров 252 параметров в колоннах воды установлено, что новые гидроресурсы уральских ГТС представлены техногенными карьерными озерами *меромиктного* типа. Обобщающая схема процессов, протекающих в этих аквальных системах объемом от 1.5 до 18.2 млн. м<sup>3</sup> воды, отображена на рисунке 26.

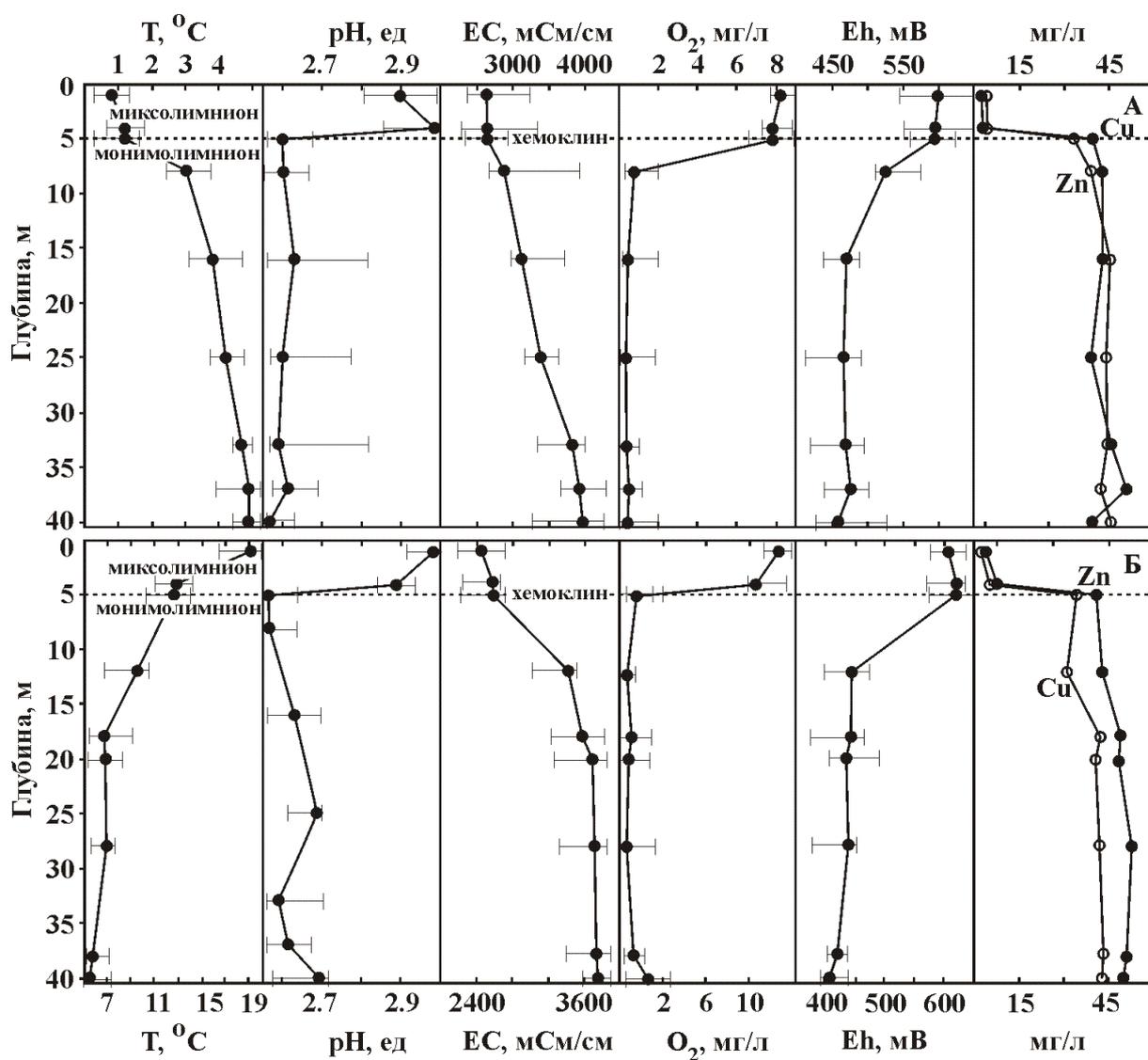
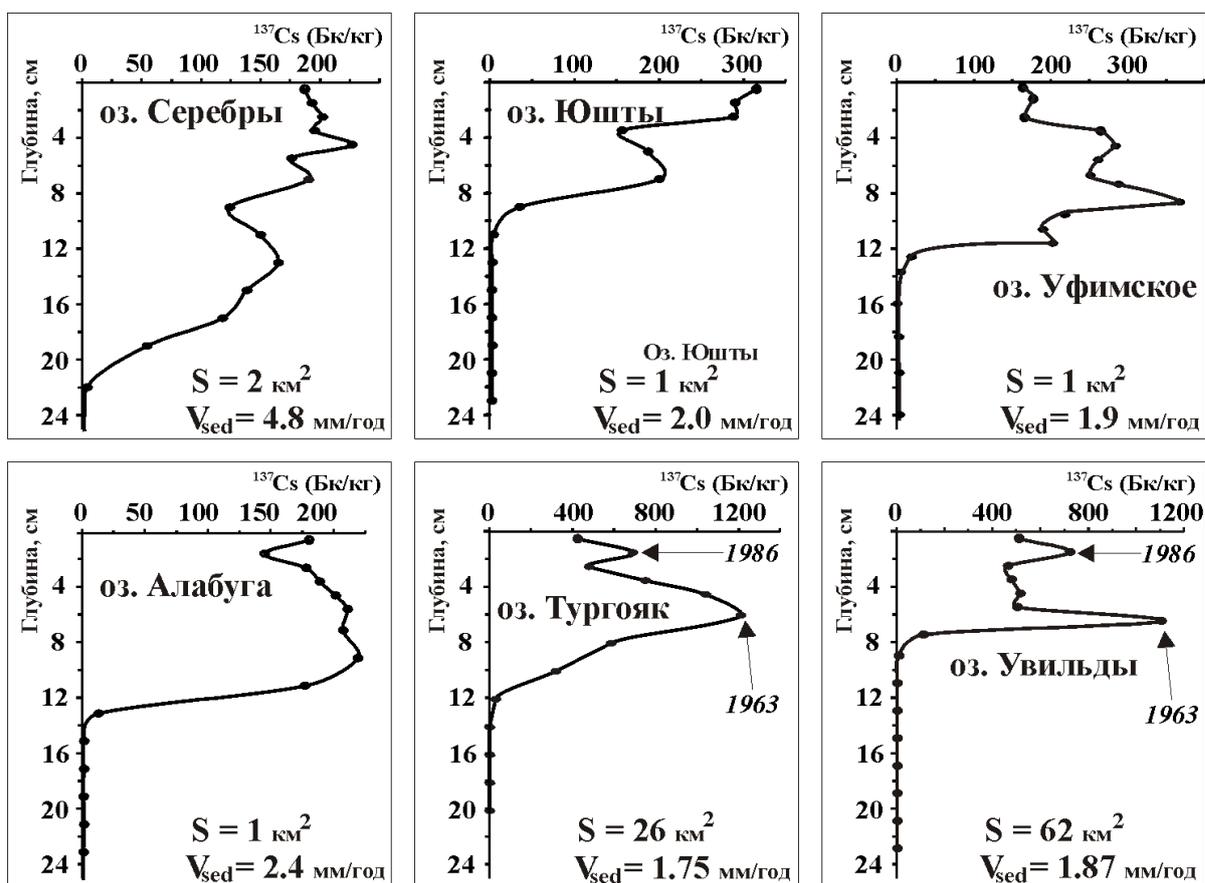


Рис. 26. Физико-химические параметры в колоннах воды карьерных озер Южного Урала в зимний (А) и летний период (Б) (Разбросы значений для карьерных озер Блява, Яман-Касы, Куль-Юрт-Тау, металлы на примере карьерного озера Блява).

***Положение 4.*** С применением радиометрических трассеров ( $^{210}\text{Pb}$  и  $^{137}\text{Cs}$ ) оценены скорости седиментации для озер горно-лесной зоны от 1.5–2.4 мм/год (удаленные от источников эмиссии) до 4.8 мм/год (импактная зона) и масштабы поступления халькофильных элементов при горнопромышленном техногенезе. Использование изотопно-геохимических методов (включая оценку изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  и  $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ) для объектов окружающей среды Южного Урала позволило разработать историческую модель развития техногенеза, учитывающую: изотопные отношения Pb для объектов окружающей среды природных и техногенных ландшафтов; состав и удельную нагрузку поступающих аэральные выпадений; исторические особенности проявлений техногенеза в депонирующих средах.

История применения изотопно-геохимических маркеров для оценки условий и скоростей седиментации в континентальных водоемах в различных географических точках планеты насчитывает около 55 лет для датировки по  $^{210}\text{Pb}$  [Krishnaswami et al, 1971; Appleby et al., 1979; Appleby, 1998; Гавшин и др., 1999; Страховенко, 2010] и 40 лет по  $^{137}\text{Cs}$  [Pennington et al, 1973; Benoit, Rozan, 2001; Schottler, Engstrom, 2006]. Отсутствие радиотрассерных исследований для расшифровки экологических процессов в экосистемах озер под влиянием горнопромышленного техногенеза делает невозможным геохронологические реконструкции изменений в эпоху наиболее выраженного индустриального «медеплавильного» техногенеза. Предшествующие работы, использовавшие палинологический и радиоуглеродный метод для датировки процессов в донных отложениях озер Южного Урала, позволили проследить изменения в экосистемах в геологическом масштабе времени (голоцен) [Хомутова и др., 1985]. Для региона датирование донных отложений озер с преобладанием биогенно-терригенного типа седиментации выполнено впервые.

Результаты оценки активностей  $^{137}\text{Cs}$  в донных отложениях 8 озер позволили выделить два типа распределения радионуклида в зависимости от площади водного зеркала (рис. 27). В эвтрофных озерах с площадью водного зеркала 1–2 км<sup>2</sup> распределение радиоцезия по вертикали носит закономерный характер с «растянутыми» максимумами в интервалах 0–22 см и отсутствием ярко выраженного контрастного индивидуализированного пика, отвечающего максимуму выпадений радионуклидов из атмосферы и тропосферы в 1963–1964 гг. В то же время, в олиготрофных озерах с площадью водного зеркала от 25 до 62 км<sup>2</sup> идентифицируются два пика: пик 1963 г. и пик, соответствующий периоду катастрофы в Чернобыле (рис. 27). Подтверждена картина так называемой первичной мозаичности распределения  $^{137}\text{Cs}$  в сопряженных геохимических ландшафтах. Эта мозаичность зависит от особенностей источников, процессов фракционирования радионуклида в ходе атмосферной миграции, условий рельефа, состояния атмосферы [Прокофьев, 1993].



**Рис. 27. Профильное распределение активностей  $^{137}\text{Cs}$  в донных отложениях озер Южного Урала.**

Результатом проявления мозаичности является отсутствие четких пиков  $^{137}\text{Cs}$  в донных отложениях малых озер с площадью водного зеркала менее  $3 \text{ км}^2$ . Такая картина установлена для двух малых озер Норвегии и Испании из семи исследованных высокогорных озер Европы [Appleby, 2000].

Сопоставительный анализ скоростей осадконакопления по  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{210}\text{Pb}$  [Удачин и др., 2009] позволил выполнить оценку скоростей осадконакопления с минимумом  $1.5 \text{ мм/год}$  (оз. Светлое) и максимумом  $2.4 \text{ мм/год}$  (оз. Алабуга). В этом же диапазоне находятся и скорости седиментации для двух олиготрофных озер. Эти результаты соответствуют данным, полученным для озер предгорно-таежных ландшафтов озер Сибири  $1.5\text{--}2.0 \text{ мм/год}$  [Страховенко, 2011]. Для озер импактной зоны скорость осадконакопления увеличивается в  $2\text{--}2.5$  раза и составляет  $4.8 \text{ мм/год}$ , что обусловлено высоким уровнем эрозионных процессов на водосборе озер, увеличением объема поступления терригенного материала и значительным вкладом техногенной пылевой компоненты [Удачин и др., 2009].

Уровень площадной активности  $^{137}\text{Cs}$  донных отложений озер горно-лесной зоны Южного Урала составляет  $65 \text{ мКи/км}^2$ , что в  $1.5$  раза выше уровня глобального фона и среднего значения для озер Сибири [Страховенко, 2011]. Минимум площадной активности

соответствует олиготрофным озерам и составляет 23 мКи/км<sup>2</sup>, а максимум отвечает олиготрофному типу озер с 112 мКи/км<sup>2</sup>.

Объемы поступления халькофильных элементов в донные отложения озер в историческом срезе подсчитаны для 8 озер. Оценены интервалы донных отложений с дискретностью отбора проб 1–2 см, что соответствует историческим интервалам осадконакопления от 2.5 до 12 лет. Результаты приведены в таблице 2.

**Таблица 2**

**Объемы поступления халькофильных элементов в донные отложения  
озер горно-лесной зоны (мкг/м<sup>2</sup>/год)**

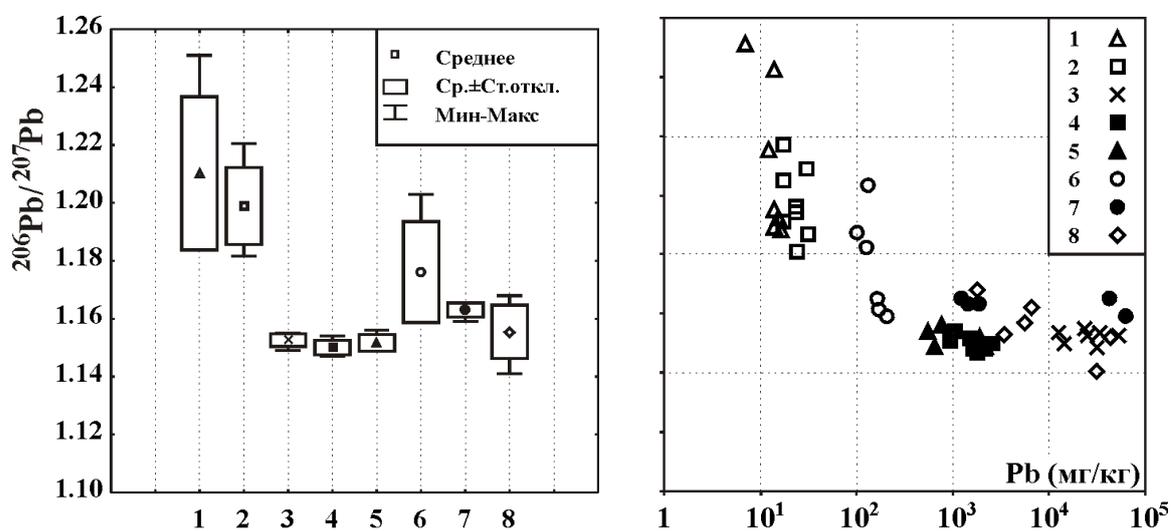
Озеро (расстояние от источника эмиссии)	Элементы									
	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Se	Bi	Sb	Hg	Sn
Светлое (36 км)	<u>75</u>	<u>94</u>	<u>26</u>	<u>0.38</u>	<u>4.12</u>	<u>3.70</u>	<u>0.32</u>	<u>1.3</u>	<u>0.14</u>	<u>1.10</u>
	32	67	11	0.26	2.46	3.06	0.04	0.34	0.08	0.28
Уфимское (7 км)	<u>2994</u>	<u>1879</u>	<u>1134</u>	<u>19.2</u>	<u>693</u>	<u>6.44</u>	<u>13.8</u>	<u>44.9</u>	<u>8.5</u>	<u>39</u>
	112	126	22	0.75	13.2	4.12	0.26	0.49	0.07	1.15
Серебры (4 км)	<u>24837</u>	<u>25750</u>	<u>9876</u>	<u>142</u>	<u>3408</u>	<u>84.6</u>	<u>76.9</u>	<u>613</u>	<u>89.8</u>	<u>171</u>
	202	232	39	0.90	15.5	1.04	0.21	0.86	0.23	1.46
Сырыткуль (10 км)	<u>864</u>	<u>882</u>	<u>394</u>	<u>8.12</u>	<u>245</u>	<u>68.9</u>	<u>4.51</u>	<u>24.7</u>	<u>2.26</u>	<u>22.2</u>
	31	84	24	0.30	21.8	0.87	0.05	0.16	0.07	0.59
Тургояк (41 км)	<u>460</u>	<u>756</u>	<u>532</u>	<u>9.82</u>	<u>47</u>	<u>4.84</u>	<u>5.1</u>	<u>18.9</u>	<u>1.03</u>	<u>25.4</u>
	86	98	42	1.02	12	1.67	1.15	1.30	0.09	2.97

**Примечание:** в числителе приведены данные для периода горнопромышленного техногенеза (1970–1980 гг.), в знаменателе для доиндустриального периода (около 1600 г. н.э.).

Использовать изотопные отношения Pb для оценки техногенного влияния на объекты окружающей среды впервые предложено в 70-х годах прошлого века [Ault et al., 1970]. С тех пор около двухсот публикаций по изотопии Pb отражают индикацию антропогенного влияния на атмосферу, гидросферу, почвенный покров, донные отложения поверхностных водотоков и озер. Общая идея заключается в том, что наиболее контрастные отношения для пары <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb применительно к фоновым объектам отражают влияние Pb природного происхождения с отношениями на уровне 1.18–1.35 (в зависимости от геологического возраста минеральной составляющей субстрата). В то же время этилированный бензин, загрязненный атмосферный аэрозоль, металлургические пыли имеют низкие отношения

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  в диапазоне 1.04–1.15. Поскольку разница в изотопных отношениях  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  на уровне 2 % представляется достаточной для отличия природной и антропогенной составляющей и даже оценки их относительного вклада в общий баланс вещества в геосистеме [Komarek et al., 2008], то метод изотопии Pb широко используется в геохимических исследованиях.

На рис. 28 отражены изотопные отношения Pb для основных компонентов природной среды и компонентов ГТС. Хорошо виден контраст в величинах изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  для двух основных природных компонентов геосистем – донных отложений озер и почв доиндустриального периода со средними величинами отношений 1.210 и 1.198 соответственно. В то же время, главные источники локального (ГТС) и регионального горнопромышленного техногенеза – металлургические пыли имеют отношения  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  со средним значением 1.152. Такие же отношения имеют верхние интервалы гумусово-аккумулятивных горизонтов почв и донные отложения озер под влиянием горнопромышленного техногенеза (рис. 28). Изотопия Pb достаточно хорошо характеризует и контрастно выраженное техногенное влияние в ГТС по составу снеговой пыли, состав снеговой пыли “фоновых” ландшафтов со средним отношением 1.174 и атмосферную пыль, поступающую с дождями в летний период со средним значением 1.154. Такие низкие значения изотопных отношений еще раз доказывают региональный масштаб воздействия горнопромышленного техногенеза.



**Рис. 28.** Изотопные отношения  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (слева) и зависимость их от концентраций Pb (справа) в объектах окружающей природной среды и геотехнических систем Южного Урала (1 – незагрязненные донные отложения озер доиндустриального периода (глубже 1 м), 2 – минеральные горизонты почв (глубже 30 см), 3 – металлургические пыли, сульфидные концентраты, шлаки, 4 – верхние части гумусово-аккумулятивных горизонтов почв (0–8 см), 5 – донные отложения периода горнопромышленного техногенеза (интервал 0–20 см), 6 –

снеговая пыль «фоновых» территорий, 7 – снеговая пыль в геотехнических системах, 8 – атмосферная взвесь дождей).

Ретроспективное изучение изотопии Pb в мхах и лишайниках, включая пробы гербарных коллекций, выявило временной тренд изменения изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  для швейцарских Альп, бореальных лесов Швеции и Южного Урала [Weiss, 1999; Bindler et al., 2007; Удачин и др., 2010]. Абсолютные содержания Pb в пробах демонстрируют флуктуации, определяемые природными факторами и спецификой видового состава проб (рис. 29). Такие же флуктуации в абсолютных содержаниях Pb для сборов современного материала и гербарных коллекций выявлены для Шотландии и Германии [Farmer, 1998; Kramer et al., 2008]. Закономерности же изменений изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  позволяют выделить одну общую историческую дату на уровне 20-х годов прошлого века, что связано с началом европейской «индустриальной революции» с резко возросшими объемами промышленных выбросов в атмосферу и введением в практику этилированного бензина с изотопными отношениями  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  1.08–1.12. Последний источник, формировавший основной объем антропогенного аэрозоля в Европе, был исключен из производства в 1990-х годах, что отразилось на увеличении изотопных отношений Pb с 1.13–1.14 до 1.18–1.19 (рис. 29). Для окружающей среды Урала, начавшийся горнопромышленный техногенез в 20-х годах прошлого века и индицируемый по снижению изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  от 1.19 до 1.16 не имеет своего завершения.

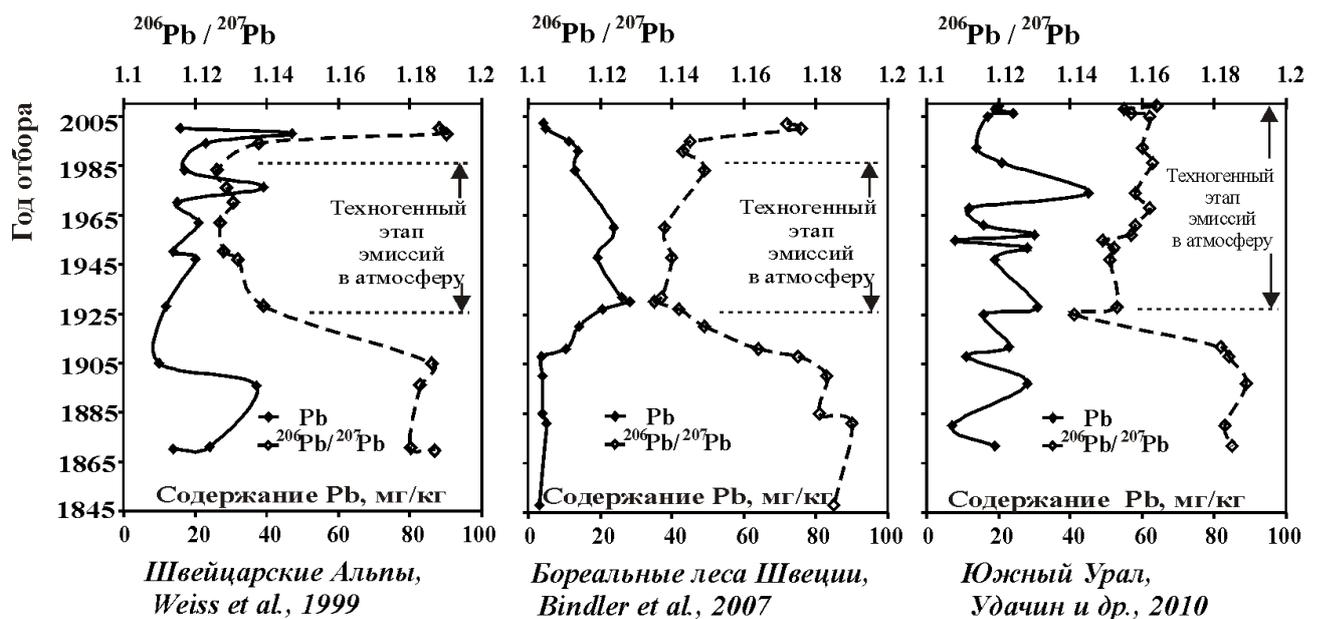
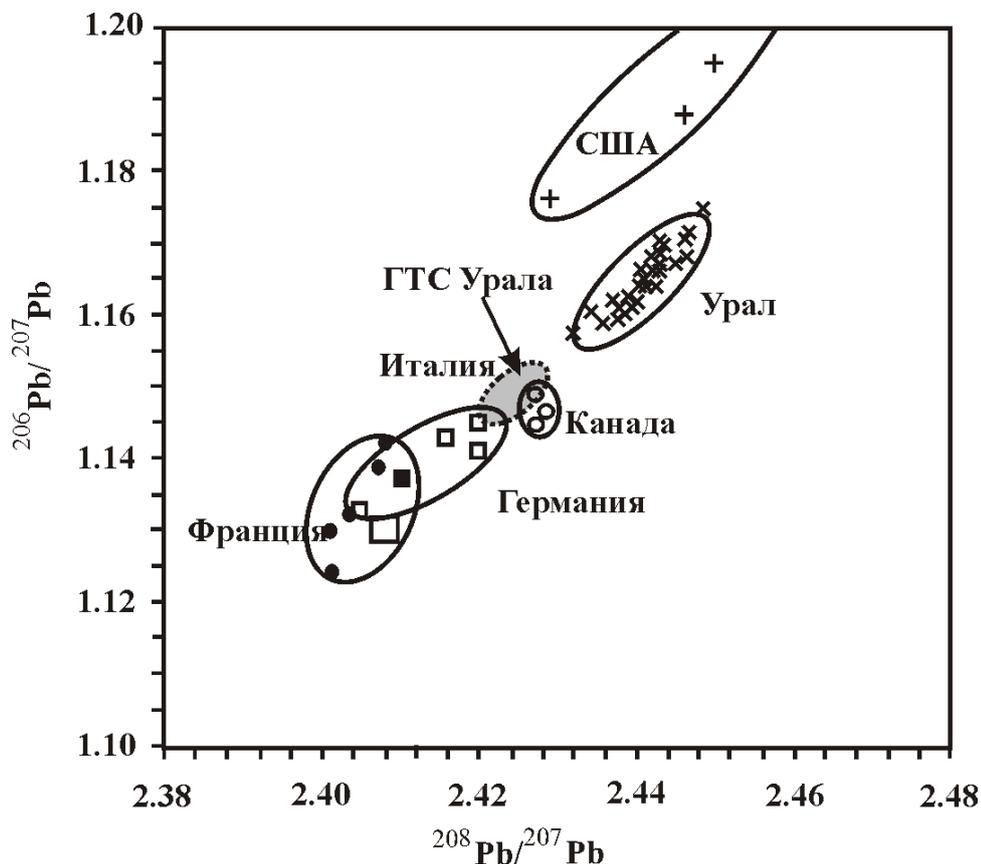


Рис. 29. Содержания Pb и изотопные отношения  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  в лишайниках Евразии, как

### маркеры атмосферных загрязнений.

В бинарной системе оценки изотопных отношений Pb можно видеть позиции объектов окружающей среды условно фоновых ландшафтов Южного Урала и объектов в геотехнических системах в общей картине «изотопного отиска» для северного полушария (рис. 30).



**Рис. 30. Изотопные отношения Pb в объектах окружающей природной среды отдельных регионов северного полушария.**

Обобщающая блок-диаграмма отражает схематическую картину поступления, накопления и трансформации вещества в геотехнической системе (рис. 31, вклейка 7). Последовательно опробованы и детально изучены все компоненты геотехнической системы: пылевые составляющие атмосферных выбросов с характеристикой фазового и химического состава (1); атмосферные осадки зимнего и летнего климатических сезонов с оценкой модулей поступления (2); почвы, находящиеся под влиянием газовой-пылевой эмиссии медеплавильного производства (3); донные отложения озер, являющиеся естественным архивом накопления и трансформации техногенных соединений (4); конечные точки аквальных систем техногенного происхождения в участках гидролиза с образованием структурно-литологических ловушек и накопления аутигенных минеральных ассоциаций (5);

хранилища отходов обогащения сульфидных руд (6 и 7); кислые рудничные воды, формирующие контрастные гидрохимические аномалии поверхностного стока (8).

### Заключение

Изложенные в диссертационной работе данные позволяют сделать основные выводы:

1. Направления перемещения воздушных масс при атмосферной миграции и положение источников эмиссии (геотехнические системы с медеплавильным производством) на Южном Урале определяют степень аномальности и контрастности техногенного загрязнения территории. Количество твердофазных выпадений и концентрации Cu, Zn, Pb, Cd, As, Se, Bi, Sb, Sn в районах с ярко выраженным горнопромышленным техногенезом на три порядка превосходят концентрации в условно фоновых территориях. При этом анализ летних атмосферных выпадений даже в условиях трансграничного типа переноса воздушных масс свидетельствует о явно аномальных концентрациях халькофильных элементов как в составе растворенных, так и взвешенных форм. Таким образом, Урал как геоморфологическая структура характеризуется отсутствием фоновых геохимических характеристик.

Учитывая мельчайшую размерность частиц, большое количество минеральных фаз с высокой долей водорастворимых сульфатов халькофильных элементов, следует отнести техногенные соединения в атмосфере уральских ГТС к категории высокого риска.

2. Геохимия основных депонирующих сред (почвы и донные отложения озер) характеризуется техногенно-аккумулятивным типом накопления халькофильных элементов с коэффициентами концентрации от 10 до 600, закислением верхних частей органогенных горизонтов почв с появлением в составе почвенного поглощающего комплекса обменных  $Al^{3+}$  и  $H^+$ , многократным увеличением концентраций элементов в составе внутрисочвенного стока, формированием кислой среды в поровом пространстве донных отложений. Преимущественными формами фиксации техногенно накопленных халькофилов в депонирующих средах являются формы, связанные с фракциями гидроксидов Fe и Mn и органической матрицей при ее хорошо выраженной ароматической составляющей.

3. Преимущественными формами миграции халькофильных элементов в составе кислых рудничных вод по данным термодинамического моделирования и опытно-экспериментальной каскадной ультрафильтрации являются истинные растворы. На щелочных барьерах преобладающей миграционной формой является коллоидная (за исключением Zn и Cd), приводящая к массовому аутигенному минералообразованию в

ряду Fe: сульфаты-гидроксисульфаты-гидроксиды (при повышении pH и снижении Eh). Сорбция халькофилов на новообразованных фазах способствует выведению из миграционных циклов большинства потенциальных токсикантов. Новые гидроресурсы геотехнических систем представлены кислыми водами карьерных озер, развивающихся на регрессивной стадии техногенеза как меромиктные.

4. Использование комплекса изотопно-геохимических методов позволило охарактеризовать историю регионального горнопромышленного техногенеза, оценить скорость осадконакопления в олиготрофных и эвтрофных озерах в условно фоновых районах и при активном техногенном влиянии, определить уровни поступления и масштабы накопления халькофильных элементов в донных отложениях озер. Закономерности изменений изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  в объектах окружающей среды позволили выделить для Евразии одну общую историческую дату на уровне 20-х годов прошлого века, что связано с началом европейской «индустриальной революции» с резко возросшими объемами промышленных выбросов в атмосферу. Для окружающей среды Урала, начавшийся горнопромышленный техногенез в 20-х годах прошлого века и индицируемый по снижению изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  от 1.19 до 1.16 не имеет своего завершения.
5. Сопоставительный анализ скоростей осадконакопления по  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{210}\text{Pb}$  позволил выполнить оценку скоростей осадконакопления с минимумом 1.5 мм/год и максимумом 2.4 мм/год. Для озер импактной зоны при горнопромышленном техногенезе скорость осадконакопления увеличивается в 2–2.5 раза и составляет 4.8 мм/год, что обусловлено высоким уровнем эрозионных процессов на водосборе озер, увеличением объема поступления терригенного материала и значительным вкладом техногенной пылевой компоненты.

## Список опубликованных работ по теме диссертации

### Монографии:

Шафигуллина Г.Т., Серавкин И.Б., **Удачин В.Н.** Экология Учалинской геотехнической системы. Уфа: Изд-во «Гилем». – 2009. – 236 с.

### Публикации в журналах перечня ВАК и журналах, входящих в базу цитирования *Web of Science*:

1. **Udachin V.N.**, Williamson B.J., Purvis O.W., Spiro B., Dubbin W., Herrington R.J., Mikhailova I. Assessment of environmental impacts of active smelter operations and abandoned mines in Karabash, Ural Mountains of Russia // *Sust. Develop.* – 2003. – V. 11. – P. 1–10.
2. Williamson B.J., **Udachin V.N.**, Purvis O.W., Spiro B., Cressey G., Jones G.C. Characterisation of airborne particulate pollution in the Cu smelter and former mining town of Karabash, South Ural mountains of Russia // *Environ. Monit. Assess.* – 2004. – V. 98. – P. 235–259.
3. Williamson B.J., Mikhailova I., Purvis O.W., **Udachin V.N.** SEM-EDX analysis in the source apportionment of particulate matter on *Hypogymnia physodes* lichen transplants around the Cu smelter and former mining town of Karabash, South Urals, Russia // *Sci. Total Environ.* – 2004. – V. 322. – P. 139–154.
4. Spiro B., Weiss D.J., Purvis O.W., Mikhailova I., Williamson B.J., Coles B.J., **Udachin V.N.** Lead isotopes in lichen transplants around a Cu smelter in Russia determined by MC-ICP-MS reveal transient records of multiple sources // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – V. 38. – P. 6522–6528.
5. Brooks S., **Udachin V.**, Williamson B. Impact of copper smelting on lakes in the southern Ural Mountains, Russia, inferred from chironomids // *J. Paleolimnol.* – 2005. – V. 33. – P. 229–241.
6. Шафигуллина Г.Т., **Удачин В.Н.** О формах нахождения элементов в техногенных и фоновых почвах Учалинской геотехнической системы // Башкирский хим. журнал. – 2007. – Т. 14. – № 4. – С. 70–74.
7. Williamson B.J., Purvis O.W., Mikhailova I., Spiro B., **Udachin V.** The lichen transplant methodology in the source apportionment of metal deposition around a copper smelter in the former mining town of Karabash, Russia // *Environ. Monit. Assess.* – 2008. – V. 141. – № 1–3. – P. 227–236.
8. Пучков В.Н., Шафигуллина Г.Т., Серавкин И.Б., **Удачин В.Н.** Формы миграции тяжелых металлов в Учалинской природно-технической системе // *Геоэкология, гидрогеология, инженерная геология, геокриология.* – 2008. – № 6. – С. 506–516.
9. Шафигуллина Г.Т., Серавкин И.Б., **Удачин В.Н.** Геохимическая активность отвальной массы Учалинского месторождения // *Разв. и охрана недр.* – 2008. – № 2. – С. 50–55.
10. **Удачин В.Н.**, Аминов П.Г., Дерягин В.В. Химический состав техногенных вод в карьерных озерах Башкортостана // Башкирский хим. журнал. – 2008. – Т.15. – № 4. – С. 64–69.
11. Шафигуллина Г.Т., **Удачин В.Н.** Содержание тяжелых металлов в донных отложениях Учалинской геотехнической системы // *Разв. и охрана недр.* – 2009. – № 1. – С. 60–66.
12. **Удачин В.Н.**, Аминов П.Г., Лонцакова Г.Ф., Дерягин В.В. Распределение физико-химических параметров в карьерных озерах Блявинского и Яман-Касинского колчеданных месторождений (Южный Урал) // *Вестник Оренбургского ун-та.* – 2009. – № 5. – С. 65–71.
13. **Удачин В.Н.**, Дерягин В.В., Китагава Р., Аминов П.Г. Изотопная геохимия донных отложений озер Южного Урала для оценки масштабов горнопромышленного техногенеза // *Вестн. Тюменского гос.ун-та.* – 2009. – №3. – С. 144–149.
14. **Удачин В.Н.**, Вильямсон Б.Д., Аминов П.Г. Геохимия окружающей среды геотехнических систем Южного Урала // *Естественные и технические науки.* – 2009. – №6. – С. 298–306.

15. **Удачин В.Н.**, Джейджи М., Аминов П.Г., Лонцакова Г.Ф., Филиппова К.А., Дерягин В.В., Удачина Л.Г. Химический состав атмосферных осадков Южного Урала // Естественные и технические науки. – 2010. – №6. – С. 304–311.

16. **Удачин В.Н.**, Аминов П.Г., Вильямсон Б.Д., Китагава Р., Лонцакова Г.Ф., Удачина Л.Г. Химический состав и механизмы формирования кислотных рудничных вод Южного Урала // Вода: химия и экология. – 2011. – №10. – С. 3–8.

17. Масленникова А.В., Дерягин В.В., **Удачин В.Н.** Палеорекострукция условий голоценовой озерной седиментации на восточном склоне Южного Урала // Литосфера. – 2012. – №1. (в печати)

#### **Публикации в прочих изданиях:**

**Удачин В.Н.**, Ершов В.В., Бунина С.Е. Фазовый состав техногенных соединений мышьяка и их трансформация в черноземах Южного Урала // Уральский минер. сборник. – 1998. – № 8. – С. 142–150.

Kitagawa R., **Udachin V.**, Jige M., Sugawara S. Mine damage at Karabash town in the Urals of Russia // Proceedings Int. Sympos. Applic. Nat. Mater. Environ. Geotechnology. Tokyo – 2001. – P. 176–185.

**Удачин В.Н.**, Китагава Р., Вильямсон Б., Сугахара Т. Руды и металлургические шлаки месторождений Карабаш (Южный Урал) и Ашио (Япония): состав и потенциальное воздействие на окружающую среду // Металлогения древних и современных океанов – 2002. Миасс: ИМин УрО РАН. – 2002. – С. 267–274.

Kitagawa R., **Udachin V.N.**, Jige M., Sugawara S. Heavy metal pollution around the Karabash mine in South Ural district, Russia // Chishitsu News. – 2003. – № 589. – P. 45–54.

**Удачин В.Н.**, Пирогов Д.В., Дерягин В.В., Лонцакова Г.Ф., Соловьева С.А., Сементин А.Г. Формы нахождения и изотопный состав свинца в донных отложениях озер Карабашской антропогенной геохимической аномалии // Безопасность жизнедеят. в третьем тысячелетии. – Челябинск, 2003. – С. 150–154.

**Удачин В.Н.**, Спиро Б., Пирогов Д.В., Вильямсон Б., Вейс Д., Дерягин В.В., Сементин А.Г. Идентификация источников свинца в донных отложениях озер в районе медеплавильного завода // Геология, пол. ископ. и проблемы экологии Башкортостана. – Уфа, 2003. – С. 195–200.

Белогуб Е.В., **Удачин В.Н.**, Кораблев Г.Г. Карабашский рудный район. – Миасс, 2003. – 40 с.

Herrington R., Williamson B., **Udachin V.N.**, Spiro B. MinUrals: Mineral resources of the Urals – origin, development and environmental impacts // Proc. Int. Scient. – Techn.conf. «Problems of ore dep. miximizing prosp. efficiency». – Tashkent, 2003. – P. 39–43.

Вильямсон Б., **Удачин В.Н.**, Пурвис О.У., Спиро Б., Кресси Г., Джонс Г.К. Состав аэральных частиц в районе медеплавильного завода (Карабаш, Южный Урал) // Уральский минер. Сборник. – № 13. Миасс: ИМин УрО РАН. – 2005. – С. 309–335.

**Удачин В.Н.**, Вильямсон Б., Рыков С.П. Фазовый состав пылей металлургических предприятий Южного Урала и их поведение в модельных растворах // Минералогия техногенеза – 2005. Миасс: ИМин УрО РАН. – 2005. – С. 97–105.

Вильямсон Б.Д., **Удачин В.Н.**, Спиро Б., Херингтон Р. Гидрохимия поверхностных вод и геохимия донных отложений Сибайской геотехнической системы // Сб. докладов VII межд.научн.конф. Т.1. Рудный 2006. – С. 147–160.

Polyakov E.V., Khlebnikov N.A., Surikov V.T., Trapesnikov A.V., **Udachin V.N.**, Remez V.P. Radionuclides behavior in natural water estimate based upon determination physicochemical state of their stable chemical analogs // Radioprotection. – 2009. – V. 44. – № 5. – P. 209–215.



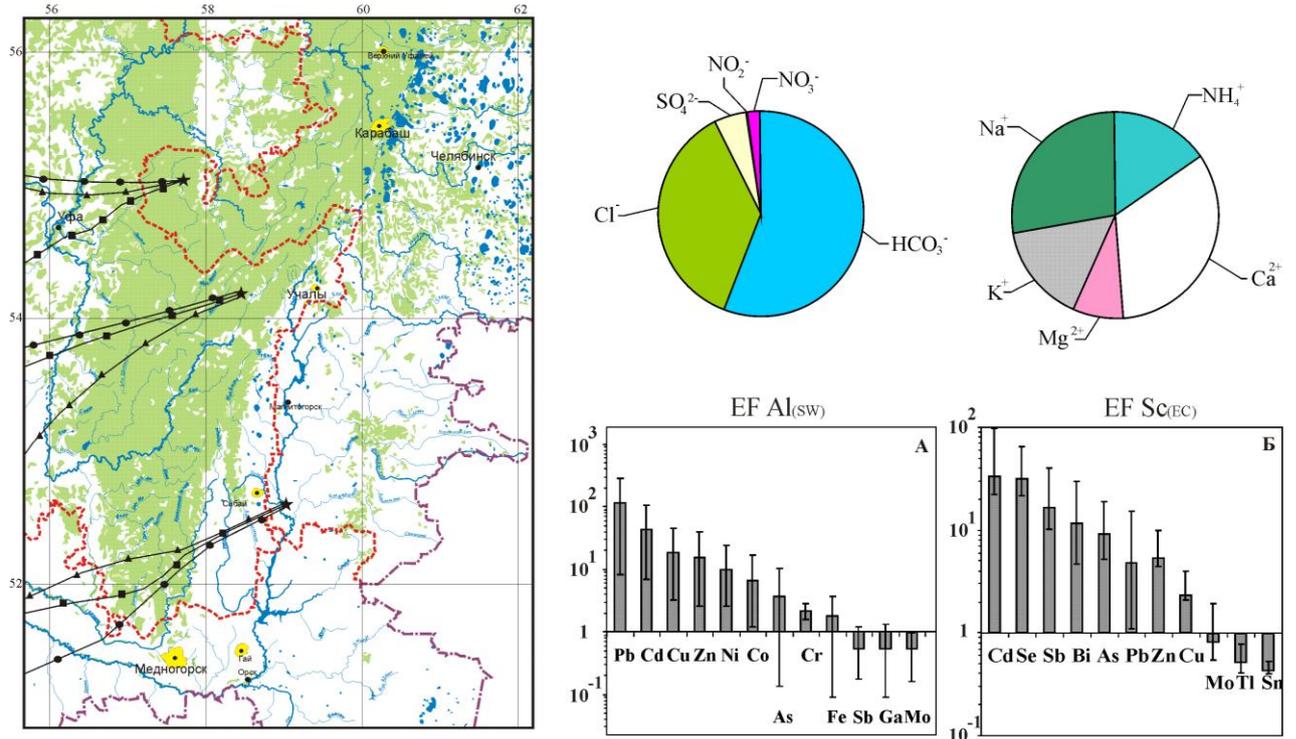


Рис. 4. Химический состав летних атмосферных выпадений на Южном Урале при «фоновом – западном» типе миграции воздушных масс (метод обратных траекторий по программе *Hysplit*). Факторы обогащения для растворимой фазы дождей (А) рассчитаны при нормировании на Al поверхностных вод суши (Martin, Witfield, 1983). Фактор обогащения для атмосферной взвеси (Б) рассчитаны на Sc земной коры (Taylor, McLennan, 1985).

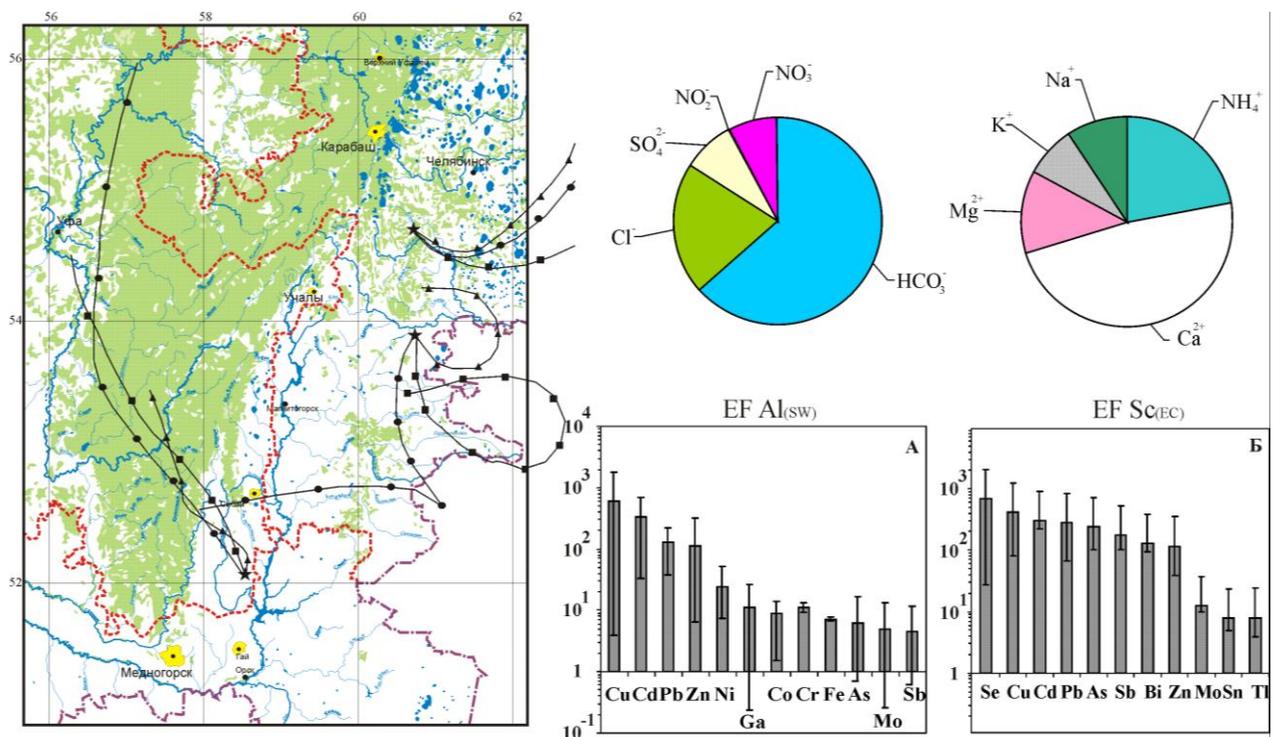


Рис. 5. Химический состав летних атмосферных выпадений на Южном Урале при «уральском» типе миграции воздушных масс (метод обратных траекторий по программе *Hysplit*).

### Вклейка 3

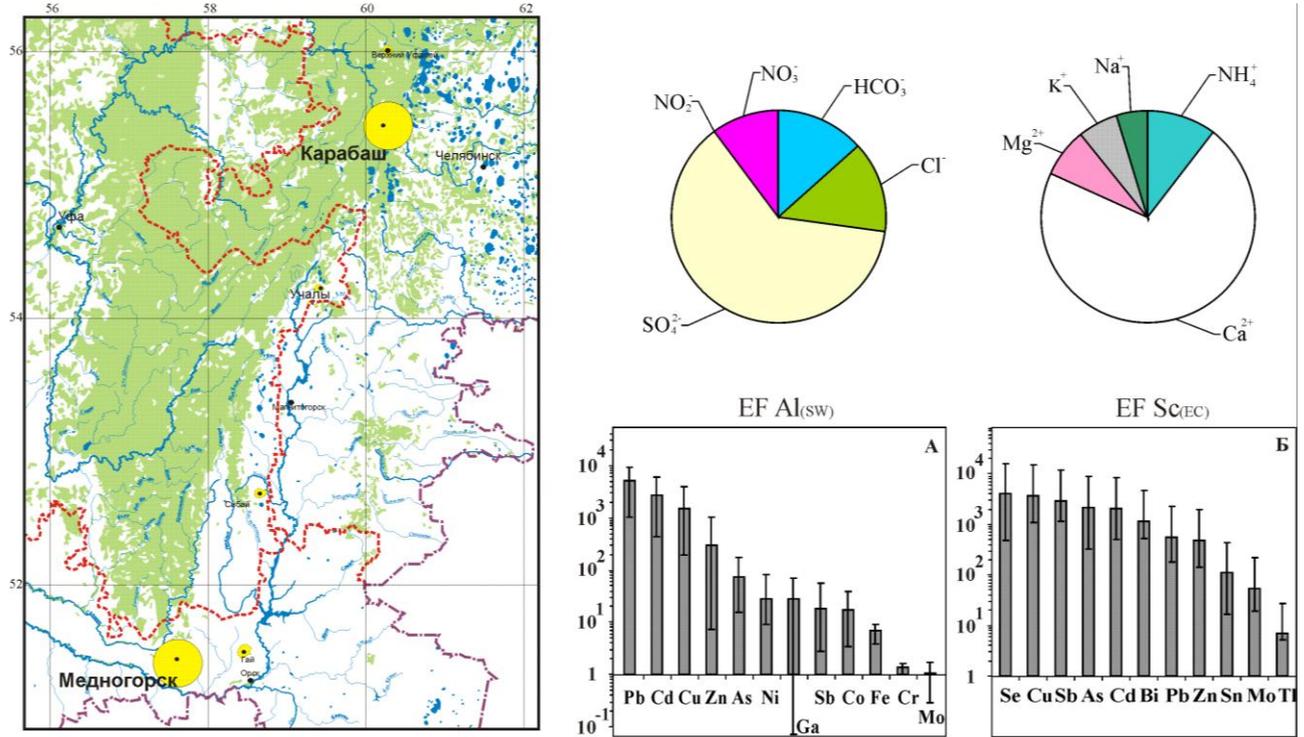


Рис. 6. Химический состав летних атмосферных выпадений на Южном Урале в пределах геотехнических систем с медеплавильным производством (метод обратных траекторий по программе *Hysplit*).

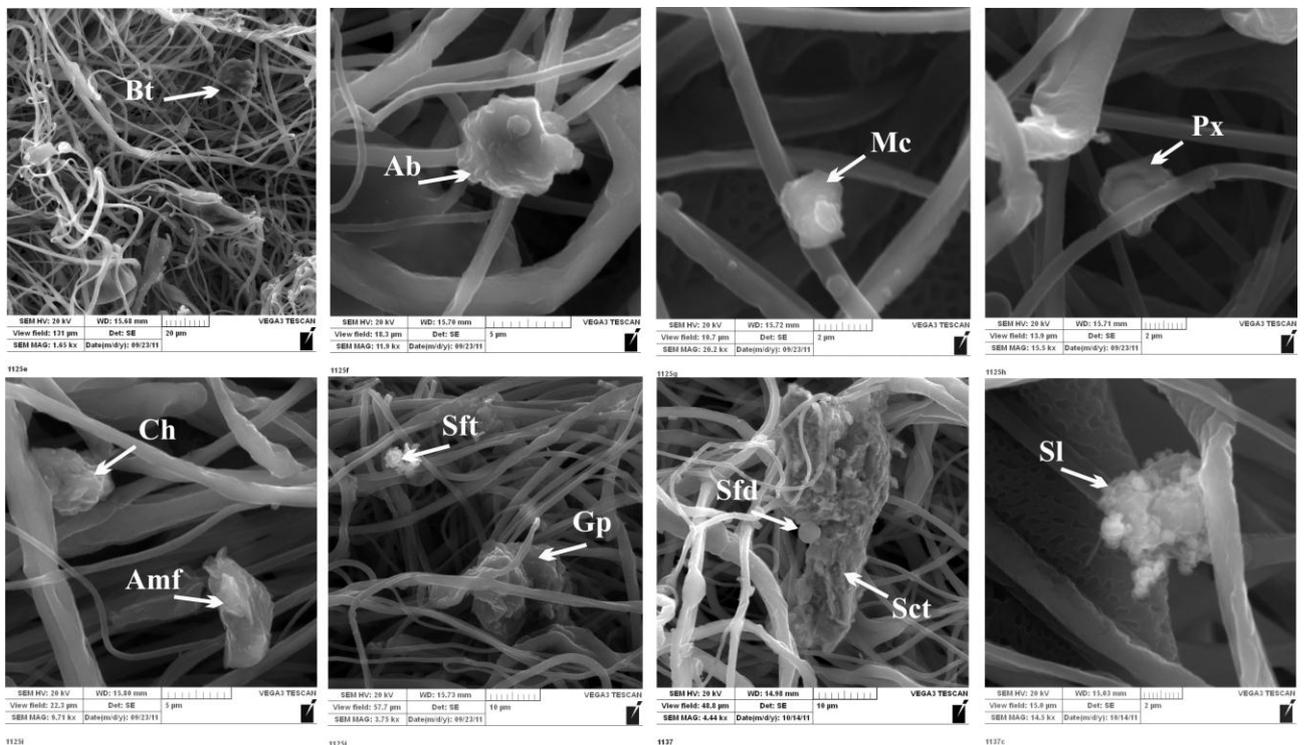


Рис. 7. Основные минеральные фазы, характеризующие атмосферную пыль фоновых территорий Южного Урала. Фрагменты фильтра АФА-15, экспозиция 3 часа, объем воздуха 240 м<sup>3</sup> (Bt – биотит, Ab – альбит, Mc – слюда, Px – пироксен, Ch – хлорит, Amf – амфибол, Sft – сульфат, Gp – гипс, Sfd – сульфид Cu-Ni, Sct – силикат, Sl – почвенная органика).

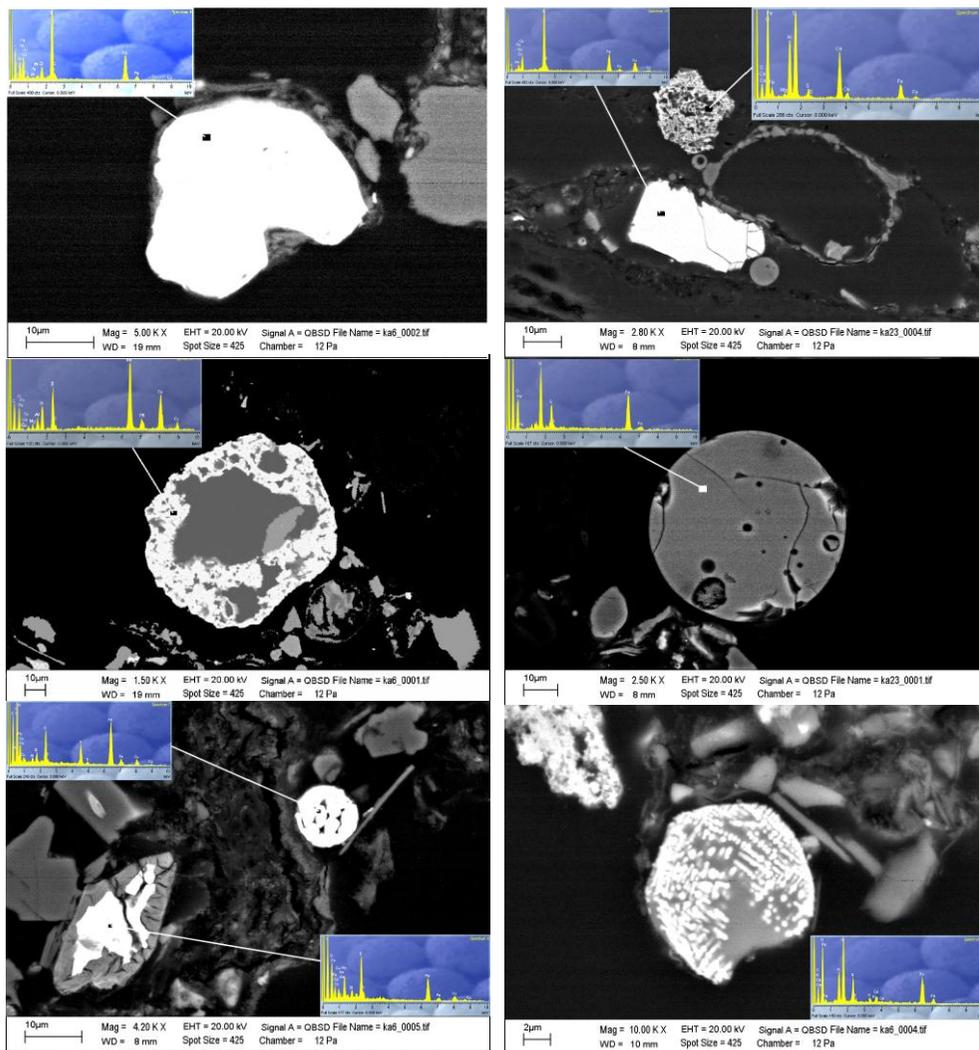


Рис. 12. Сульфидсодержащие техногенные фазы в верхних горизонтах аэрально-загрязненных почв.

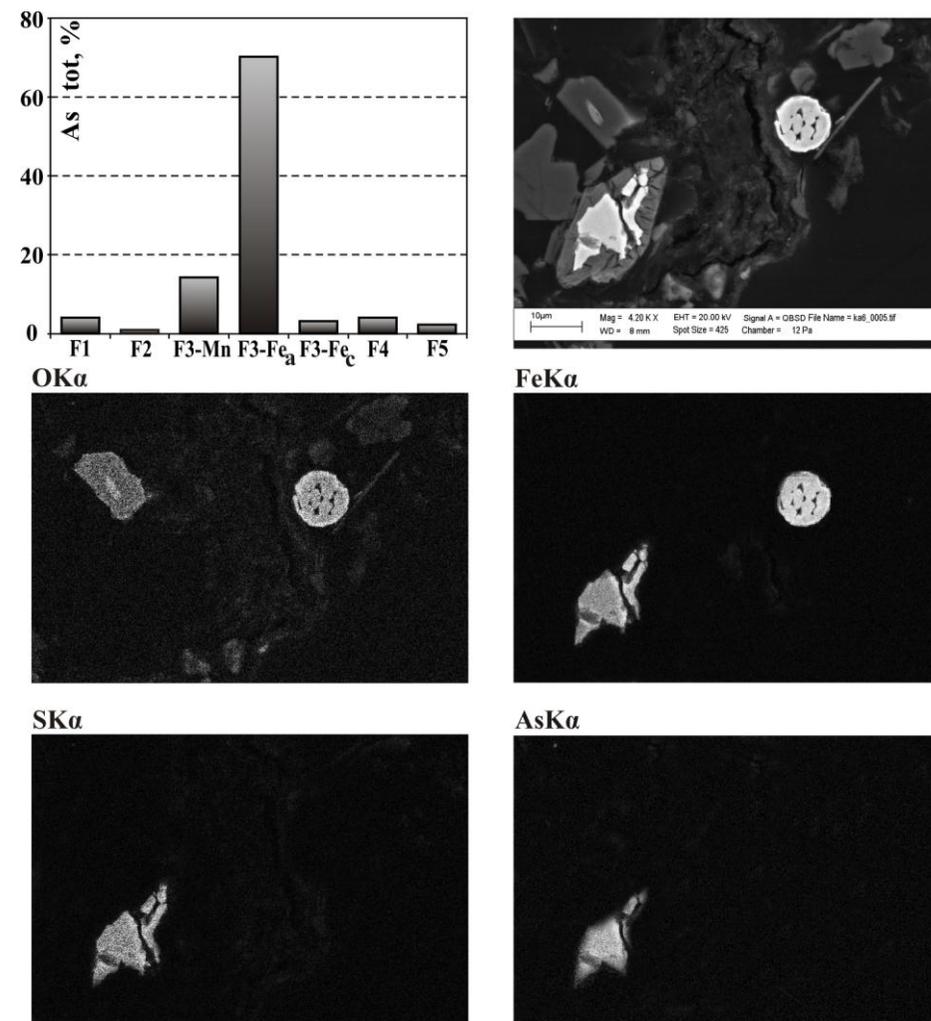


Рис. 13. Формы нахождения As в техногенных почвах по данным селективных экстракций и фазы-концентраты по результатам SEM.

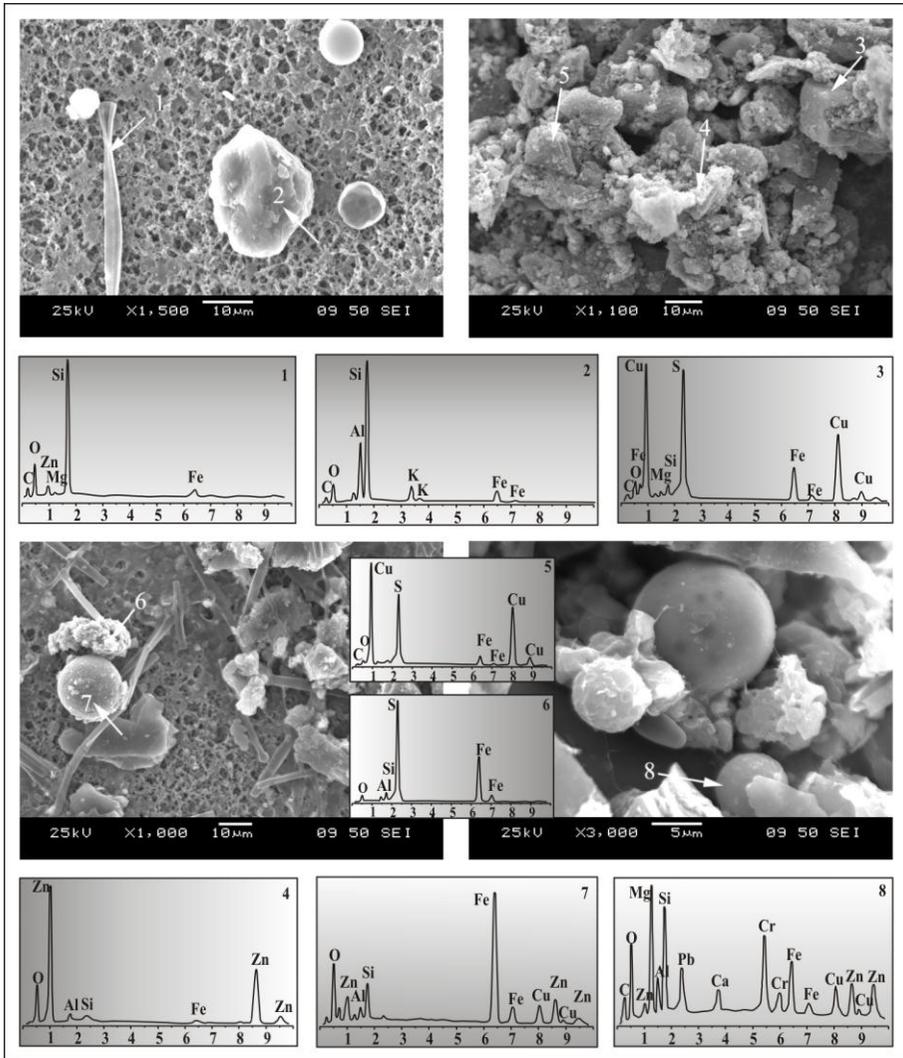


Рис. 15. Природные и техногенные частицы в составе поверхностного микрослоя озер.

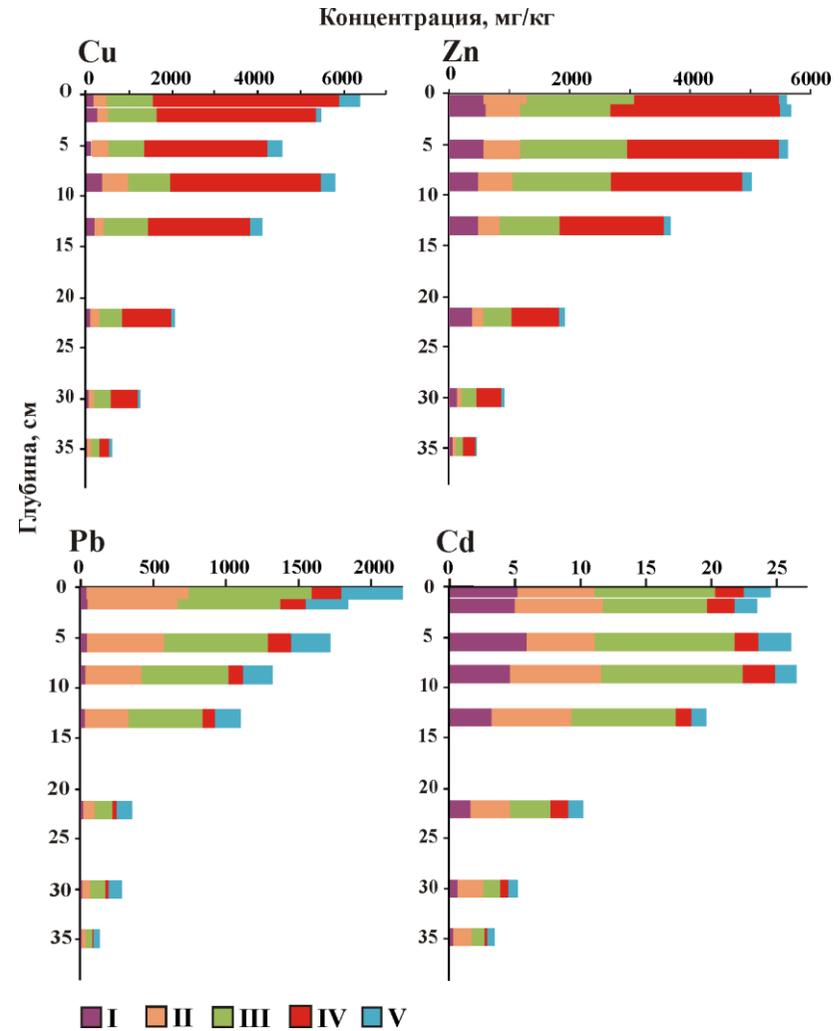


Рис. 18. Формы нахождения тяжелых металлов в составе донных отложений озер при горнопромышленном техногенезе (I – обменные, II – связанные с карбонатами, III – с гидроксидами Fe и Mn, IV – с органикой, V – силикатные).

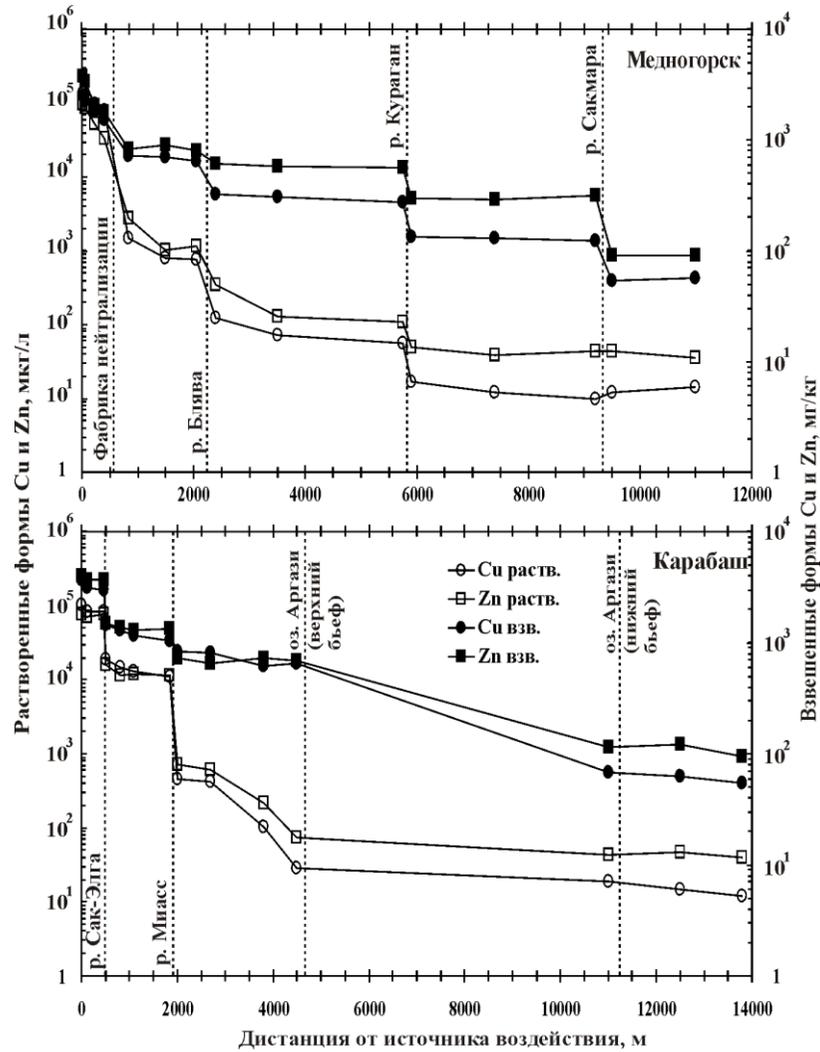


Рис. 20. Характер снижения концентраций халькофильных элементов на геохимических барьерах в поверхностных водах геотехнических систем.

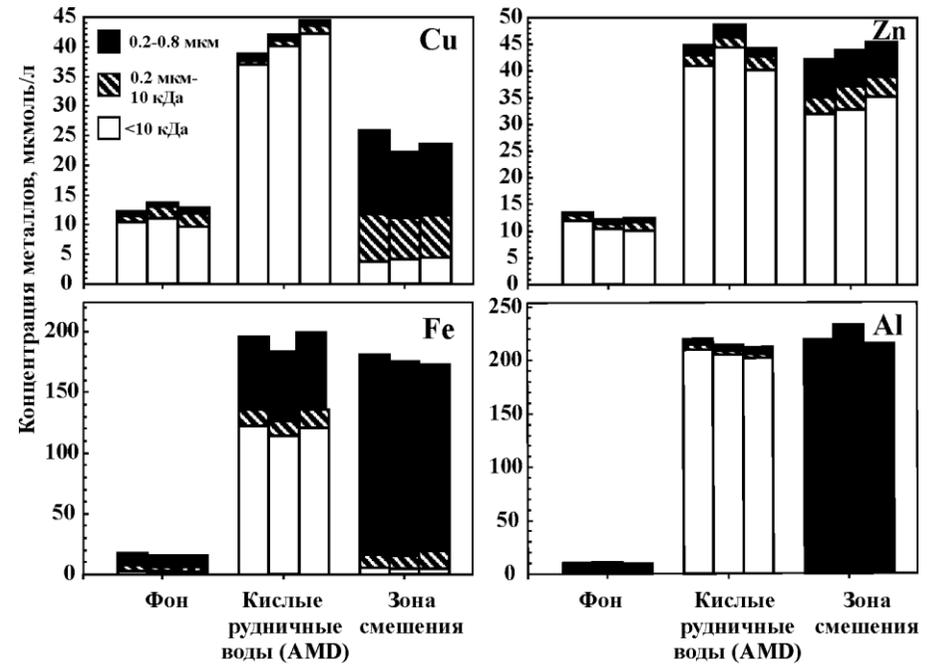


Рис. 21. Формы миграции химических элементов в поверхностных водах геотехнических систем по результатам ультрафильтрации.

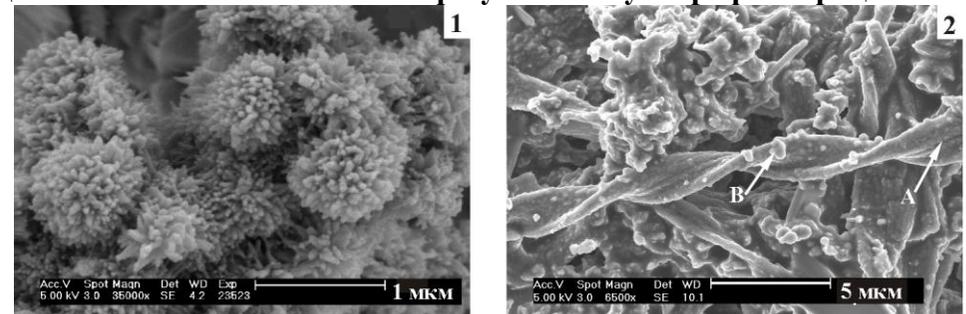


Рис. 22. Аутигенные гидроксисульфаты (1) и гидроксиды Fe (2B), формирующие современные отложения при аквально-техноседиментогенезе (2A – железобактерии *Gallionella fer.*).

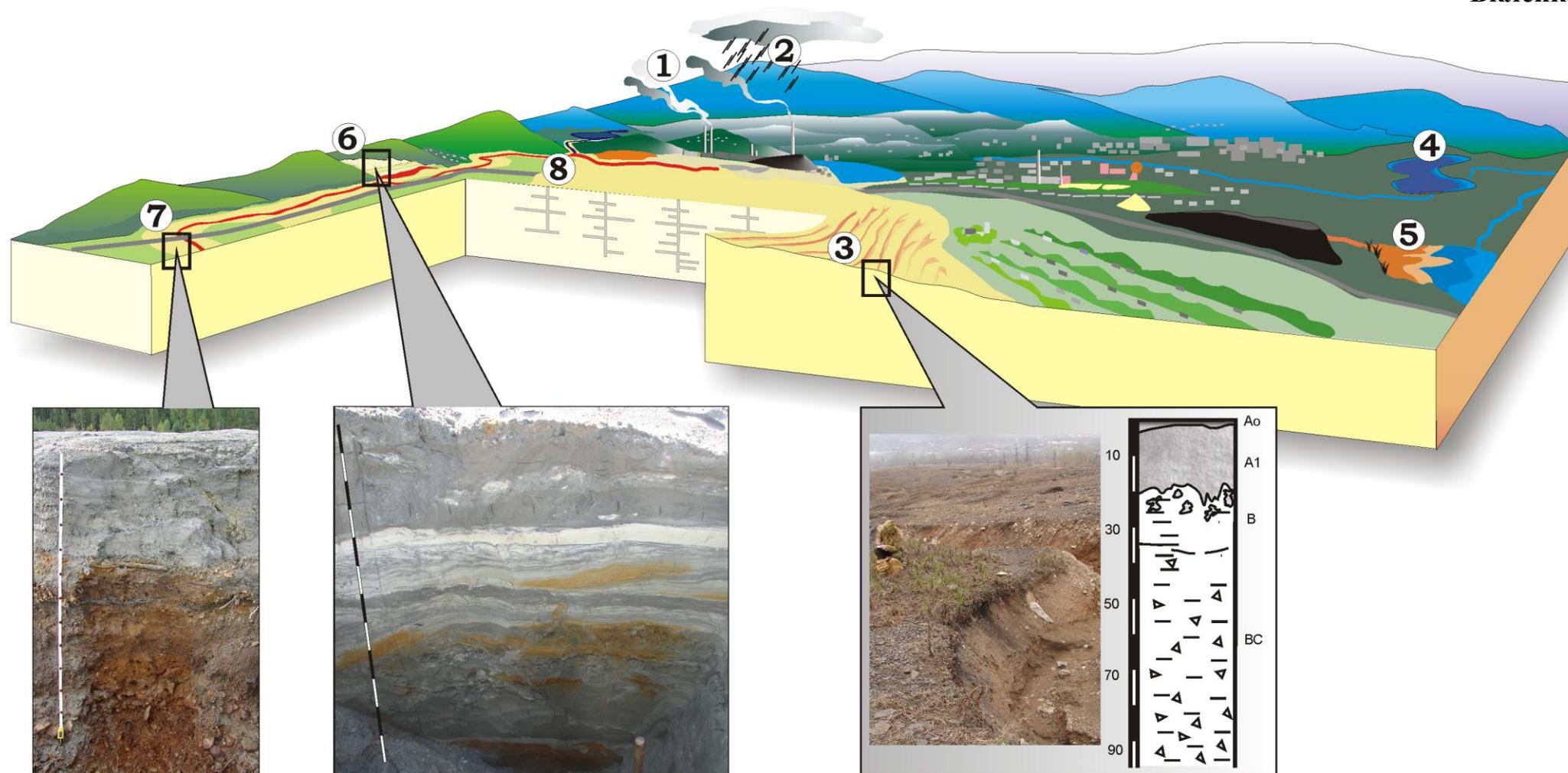


Рис. 31. Блок-диаграмма поступления, накопления и трансформации халькофильных элементов в геотехнической системе.