

Статья принята в печать и будет опубликована в журнале:
«Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле»

**Формы нахождения металлов в почвах степных ландшафтов
в зоне воздействия горнорудного производства (Южный
Урал)**

*Сомов Всеволод Владимирович, Опекунов Анатолий Юрьевич,
Опекунова Марина Германовна, Дергилова Елизавета Валерьевна, Коршунова Дария
Вячеславовна, Кукушкин Степан Юрьевич*

DOI: <https://doi.org/10.21638/spbu07.2023.409>

Дата получения рукописи: 10.04.2023

Дата принятия рукописи в печать: 10.11.2023

Для цитирования: Сомов, В. В., Опекунов, А. Ю., Опекунова, М. Г., Дергилова, Е. В.,
Коршунова, Д. В., Кукушкин, С. Ю. (2023) Формы нахождения металлов в почвах
степных ландшафтов в зоне воздействия горнорудного производства (Южный Урал).
Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле, 68 (4).

<https://doi.org/10.21638/spbu07.2023.409>

Это неотредактированный файл принятой к публикации рукописи. До публикации в окончательном виде она будет подвергнута редактированию и верстке. Обратите внимание, что во время производственного процесса могут быть выявлены ошибки, влияющие на содержание. К данной рукописи применяются все правовые оговорки, относящиеся к журналу.



УДК 504.054, 550.47

Формы нахождения металлов в почвах степных ландшафтов в зоне воздействия горнорудного производства (Южный Урал)¹

Сомов Всеволод Владимирович, Опекунов Анатолий Юрьевич, Опекунова Марина Германовна, Дергилева Елизавета Валерьевна, Коршунова Дария Вячеславовна, Кукушкин Степан Юрьевич

Санкт-Петербургский государственный университет, 10-я линия ВО, 33/35, Санкт-Петербург, 199178

Сомов В.В.: vomos_v_v@mail.ru

Опекунов А.Ю.: a_opekunov@mail.ru

Опекунова М.Г.: m.opekunova@mail.ru

Дергилева Е.В.: st075878@student.spbu.ru

Коршунова Д.В.: st032937@student.spbu.ru

Кукушкин С.Ю.: s.kukushkin@spbu.ru

Аннотация

Методом последовательной экстракции изучено соотношение химических форм рудных и сопутствующих элементов (Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd, Cr, V, Ba, Sr) в почвах степной зоны Зауралья (окрестности г. Сибай, Республика Башкортостан) а также изменение этого соотношения под воздействием разработки медно-цинково-колчеданного месторождения. Исследования дополнены химическим анализом гуминовых кислот (выделенных путем щелочной экстракции) и гранулометрических фракций почвы. Для почв естественных участков характерны низкая подвижность изученных элементов и относительно однородное их распределение по генетическим горизонтам. Доля остаточной фракции в валовом содержании элементов наиболее велика. Доля обменной и карбонатной фракций, как правило, ничтожна (исключение – Sr и Ba). Доля фракции кристаллических гидроксидов железа, а также восстанавливаемой и окисляемой фракций колеблется для разных элементов от долей процента до 15%. Cd отличается

¹Исследования выполнены при поддержке гранта РФФ 22-77-00017.

большой долей окисляемой фракции (до 30% валового содержания) и относительно малой долей остаточной (до 50%). Сопоставление полученных результатов позволяет утверждать, что вблизи промышленных объектов на поверхность поступает пыль, обогащенная Cu, Zn, Cd, Pb и Sb. Это приводит к резкому увеличению содержания Cu, Zn и Cd в верхней части гумусового горизонта почвы, изменению соотношения химических форм и распределения по гранулометрическим фракциям. Рост содержания упомянутых элементов происходит не только за счет преобладающей остаточной фракции. Сильно возрастает содержание Cu, Zn и Cd окисляемой фракции, восстанавливаемой фракции и фракции кристаллических гидроксидов железа. Отмечено резкое увеличение доли окисляемой фракции в валовом содержании, в значительной степени за счет сульфидов.

Ключевые слова: формы химических элементов; почвы; горнорудное производство; загрязнение; Южный Урал

1. Введение и постановка проблемы

Горнорудное производство оказывает разностороннее воздействие на природные комплексы и человека; в частности, оно ведет к загрязнению компонентов среды рудными и сопутствующими элементами, а также к изменениям соотношения их химических форм, которое определяет подвижность и биодоступность элементов; эти изменения зависят от природных условий и характеристик поллютантов (Кошелева и др., 2019; Майорова и др., 2021; Меньшикова и др., 2021; Абрамов, Цыренов, 2022; Суюндуков и др., 2013, 2022; Семенова, Рафикова, 2022; Lijun Wu et al., 2023; Yefeng Jiang et al., 2023; Vázquez-Arias et al., 2023). В окрестностях г. Сибай (Баймакский р-н, Республика Башкортостан) в течение более 70 лет функционирует горнодобывающее предприятие (Башкирский медно-серный комбинат, впоследствии Сибайский филиал АО «Учалинский ГОК»), на окраине города размещены карьеры, отвалы, хвостохранилища и обогатительная фабрика. Долгое время без очистки осуществлялся сброс карьерных вод в р. Карагайлы, берущую начало из-под отвалов Сибайского карьера. За это время сформировались вторичные техногенные потоки и ореолы рассеяния. К основным металлам вторичных ореолов рассеяния при разработке медноколчеданных месторождений относятся Cu, Zn, Cd и другие халькофильные элементы.

Почвы в районе исследований представлены черноземами, агрочерноземами, темногумусовыми и темно-серыми почвами, литоземами и петроземами

темногумусовыми, богатыми органическим веществом, преимущественно суглинистыми и глинистыми, с реакцией среды от нейтральной до щелочной. Катионогенные элементы, в целом, малоподвижны в таких почвах; Fe, Cu, Zn, Cd, Pb относительно равномерно распределены по почвенному профилю, а при аэральном поступлении задерживаются в верхней части гумусового горизонта.

Основные закономерности изменения содержания элементов в почвах (валового и подвижных форм, экстрагируемых ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8) в границах района исследования (г. Сибай и его окрестности, водосбор р. Карагайлы и оз. Култубан, фоновая ЭП; более 35 пробных площадок) за 20-летний период изложены в публикациях авторского коллектива (Орекунова et al., 2020; Орекунов et al., 2021; Опекунов и др., 2018, Опекунова и др., 2017).

Целью настоящего исследования является изучение химических форм металлов в почве в связи с их радиальной и латеральной дифференциацией.

Существует несколько методов исследования форм химических элементов, но наиболее часто применяется последовательная химическая экстракция. Среди популярных схем экстракции можно назвать схемы Тессьера, BCR, Миллера, Макларена-Кроуфорда (Tessier et al., 1979; Miller et al., 1986; Raksataya et al., 1996; Pueyo et al., 2008; Водяницкий, 2010; Бурачевская и др., 2011; Пинский и др., 2022).

Возможна последовательная и параллельная экстракции. Последовательная более распространена, она отчасти решает проблему недостаточной селективности экстрагентов (они выстраиваются в порядке от более слабых к более сильным) и помогает ослабить влияние вариабельности содержания элементов за счет использования одной навески (Сиромля, 2009). Вместе с тем, исследователи отмечают и недостатки в таком подходе (Сиромля, 2009; Водяницкий, 2010; Пинский и др., 2022): неполное растворение веществ-носителей, растворение фаз, которые не планировалось затрагивать данным реактивом, десорбция химических элементов и др. Для частичного устранения указанных недостатков последовательной экстракции решено было ее дополнить. Это касается выделения форм элементов, связанных с органическим веществом, которое вызывает особый интерес при изучении гумусированных почв, преобладающих в районе исследования. В литературе предлагается два основных подхода – окисление органического вещества H_2O_2 , парами NO_2 (иногда также прокаливание при 450-500°C) и экстракция щелочными растворами NaOH, пирофосфата Na или K (реже – другими реагентами, такими как ЭДТА или NaOCl) (Сиромля, 2009; Омара и др., 2020; Пинский и др., 2022 и др.). В схемах последовательной экстракции Тессьера и BCR используется

обработка H_2O_2 , в схемах Миллера и Макларена-Кроуфорда – раствор пиррофосфата Na или K. Второй подход близок к щелочной экстракции гуминовых кислот (ГК). Корректность термина «гуминовые кислоты» активно обсуждается. Одни исследователи придерживаются мнения о том, что гуминовые вещества представляют собой специфические соединения, формирующиеся в почве при трансформации биогенного органического вещества, другие полагают, что в почве присутствует смесь биомолекул на разных стадиях деструкции (Федотов, Шоба, 2013; Заварзина и др., 2021). Выделяют несколько аспектов дискуссии: фундаментальный, терминологический и практический; последний связан с применимостью щелочной экстракции и с производством гуминовых препаратов, находящих применение в разных отраслях хозяйства. А.Г. Заварзина с соавторами (2021) предлагают относиться к щелочной экстракции как к способу извлечения гидрофильных полярных веществ гумуса, существенной части органического вещества почв; а к осаждению кислотой – как к способу концентрирования. В качестве дополнения к последовательной экстракции авторы придерживались такого подхода.

Кроме того, был проведен химический анализ выделенных гранулометрических фракций почвы (0,05-1 мм; <0,05 мм; <0,001 мм), которые могут существенно отличаться по минеральному и химическому составу, содержанию органического вещества и другим характеристикам (Когут и др., 2010; Минкина и др., 2011; Когут, 2017).

2. Методы исследований

Полевые работы проводились летом 2022 г. и включали геоэкологическое описание площадок (учитывались положение в рельефе, растительное сообщество, характеристики антропогенного воздействия), заложение и описание почвенных разрезов, отбор образцов почв.

Фоновая эталонная площадь (ЭП) расположена в 7-8 км к северу от Сибайского карьера около пос. Мукасово 1-е. Представлены темно-серая среднеспонгиозная среднесуглинистая почва (chernic phaeozems) на выровненном участке, литоземы и петроземы темногумусовые (leptosols) на склонах и вершинах увалов. Импактная ЭП расположена в устье р. Карагайлы около пос. Калинино, на расстоянии около 200 м от хвостохранилища и около 2 км от обогатительной фабрики (рис. 1). Здесь представлены агрочерноземы (aric chernozems): в автономном местоположении – агрочернозем текстурно-карбонатный среднепахотный среднеспонгиозный, а в

подчиненном (супераквальном) – агрочернозем глинисто-иллювиальный среднеспонгиозный мелкопахотный тяжелосуглинистый.

Для последовательной экстракции, химического анализа образцов гранулометрических фракций, выделения препаратов гуминовых кислот использовались пробы из генетических горизонтов трех почвенных разрезов (2022 г.): на фоновой ЭП (верхняя часть АU, нижняя часть АU, гор. С), в автономной и в подчиненной позициях импактной ЭП (PU, AU, С). Препараты гуминовых кислот были получены только из проб гумусовых горизонтов (в связи с недостаточным выходом в других горизонтах).

Для характеристики радиальной дифференциации элементов и сопоставления фоновой и импактной ЭП использовались валовые содержания элементов в пробах из генетических горизонтов, в пробах поверхностного слоя гумусового горизонта (0-10 см, методом конверта), отобранных с 2014 по 2022 гг. и проанализированных в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского.

Гранулометрический анализ образцов почв проводился пипеточным методом (ГОСТ 12536-2014). На химический анализ были выделены три фракции мелкозема: песчаная (1-0,05 мм; ситовой метод), фракция пыли и ила (<0,05 мм; ситовой метод), иловатая (<0,001 мм; пипеточный метод).

Предварительная подготовка проб почвы для последовательной экстракции и выделения гуминовых кислот включала удаление включений, растирание в фарфоровой ступке и просеивание через сито с ячейкой 1 мм.

При изучении форм металлов была использована авторская методика последовательной экстракции (Опекунов и др., 2021б) на основе схемы В.А. Кузнецова и Г.А. Шимко (1990). В целом методика сходна со схемой Тессьера (Tessier et al., 1979) – одной из наиболее широко применяемых в подобных исследованиях (Пинский и др., 2022). Соотношение «навеска:раствор» составляло 1:5. Экстракция проводилась в следующей последовательности:

1. Раствор $MgCl_2$ (0,25 моль/л) извлекает легко подвижные, поверхностно-сорбированные, обменные формы. Время взаимодействия с образцом – 1 сутки.
2. Ацетатный буферный раствор (рН 4,8) извлекает формы, связанные с карбонатными минералами и легко разлагаемыми органическими веществами. Время взаимодействия с осадком – 12 часов.
3. Обработка 30% раствором H_2O_2 (соотношение навеска:реагент – 1:5; 4-5-кратная обработка до прекращения бурной реакции с выделением газа) для окисления органического вещества и последующая обработка раствором уксусной кислоты (1

моль/л) для извлечения форм, связанных с органическим веществом и некоторыми сульфидами. Время взаимодействия с раствором уксусной кислоты – 1 сутки. Эту фракцию также называют окисляемой.

4. Раствор солянокислого гидроксиламина (0,1 моль/л в 0,01 М растворе HNO_3), $\text{pH}=2$ – легко восстанавливаемые формы (оксиды марганца и сорбированные на них частицы, а также частично аморфный гидроксид железа). Время взаимодействия – 0,5 часа. Эту фракцию иногда называют восстанавливаемой.

5. Раствор HCl (0,3 моль/л), $\text{pH}=1$ – формы, связанные с кристаллическим $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Время взаимодействия – 1 сутки.

После каждого этапа суспензия фильтровалась через бумажный фильтр («синяя лента»), который затем сушился, измельчался и помещался обратно в колбу. Содержание в остаточной фракции определялось как разница между валовым содержанием и суммой 5 фракций.

Выделение гуминовых кислот производилось по комбинированной схеме, основывающейся на модифицированной С.Н. Чуковым (Чуков, 2001) методике Д.С. Орлова и Л.А. Гришиной (1981) и рекомендациях ГОСТ 9517-94. Навеска 100 г последовательно обрабатывалась 300 мл щелочного раствора пирофосфата Na (ГОСТ 342-77) и 300 мл раствора NaOH (ГОСТ 4328-77). Экстрагирование проводилось без использования атмосферы азота, т. к. по экспериментальным данным (Заварзина и др., 2019) результаты мало отличаются от полученных в присутствии кислорода. Суспензия центрифугировалась на 3000 об/мин в течение 15 мин. и фильтровалась («синяя лента»). Гуминовые кислоты осаждались HCl (pH раствора доводился до 1,1-1,2 с контролем по pH -метру), осадок центрифугировался. Препараты гуминовых кислот высушивались при 40°C в присутствии CaCl_2 и растирались в агатовой ступке. Надосадочная жидкость собиралась, определялся ее объем, отбирались образцы для химического анализа.

Определение валового содержания Cu , Zn , Fe , Mn , Ni , Pb , Cd , Co , Cr , Ca , Sr , Ba , V , Sc , Sb было выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) с полным кислотным разложением проб (ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98) в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского. Определение содержания элементов (Cu , Zn , Fe , Ni , Pb , Cd , Cr , V , Ba , Sr , Sb) в растворах, полученных при последовательной экстракции, и в надосадочной жидкости производилось методом атомно-эмиссионной спектрометрии в ресурсном центре Научного парка СПбГУ «Методы анализа состава вещества».

С целью выявления радиальной дифференциации элементов и предварительной оценки уровня загрязнения почв использовался уточненный коэффициент обогащенности (УКО) (Baron et al., 2006; Водяницкий и др., 2011): $УКО = (Me_A: E_A) / (Me_C: E_C)$, где Me – содержание металла, E – содержание элемента, используемого для нормирования (выбираются элементы, слабо затронутые техногенезом и не очень активно поглощаемые живыми организмами; нами использовался Sc), подстрочные индексы A и C обозначают верхний и нижний горизонты, в которых определялись содержание металла и элемента, используемого для нормирования.

Достоверность различий между выборками определялась с помощью непараметрических критериев Манна-Уитни и Зигеля-Тьюки ($\alpha=0,05$).

3. Результаты исследований

Валовое содержание изученных химических элементов в почве на фоновом участке близко к региональному фону и слабо изменяется от одного генетического горизонта к другому. Отмечено накопление Cu, Zn и Cd в поверхностном (0-10 см) слое почвы по сравнению с основной толщей гумусового горизонта. При этом их содержания в средней и нижней части гумусового горизонта с одной стороны и в горизонте C с другой не различаются. На ЭП в устье Карагайлы содержания Cu, Zn, Cd, Pb в поверхностном слое почвы (0-10 см) и в целом в верхней части гумусового горизонта (до глубины 20-25 см) существенно повышены по сравнению с горизонтом C тех же разрезов и с содержанием в поверхностном слое почвы фоновой ЭП. При этом концентрация упомянутых элементов в горизонтах C почв фоновой ЭП и загрязненной ЭП в устье Карагайлы не отличаются (рис. 2). Достоверность различий проверялась с помощью критериев Манна-Уитни и Зигеля-Тьюки ($\alpha=0,05$). Можно отметить резкий рост значений УКО Cu, Zn, Cd, Pb, Sb на ЭП в устье Карагайлы (усредненные значения приведены на рисунке 3). Более подробно изменение содержания металлов в почвах района исследования описано в ранее опубликованных статьях (Опекунов и др., 2018; Orekunova et al., 2020; Orekunov et al., 2021; Опекунова и др., 2017).

Результаты изучения форм металлов на основе последовательной экстракции показали, что в почве фоновой участка содержание обменных и карбонатных форм почти всех изученных элементов (Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Ni, Cr, V) незначительно (табл. 1, 2). Исключением стали Sr и Ba. На обменные и карбонатные формы Ba приходится примерно по 1% от валового содержания; на обменные формы Sr – 3-5% его валового содержания, на карбонатные – около 1%. Доля окисляемой фракции («фракции

органического вещества») в содержании изученных элементов на фоновом участке составляет от долей процента (Fe, Zn, Pb, Sr) до 1-3% (Cr, V, Cu, Ba, Ni), у Cd достигает 30%. В восстанавливаемой фракции (фракции оксидов Mn и аморфных оксидов Fe) находится менее 1% (Sr, Fe, Pb), первые проценты (Cu, Zn, Ba, Ni) и до 35% у Cd. Доля фракции кристаллических гидроксидов Fe значима в валовом содержании Pb (до 15%), Cu (до 10%), Zn, Fe и Ba (5-7%); для Cd и Sr она составляет около 1%. Остаточная фракция превышает суммарный вклад остальных. Исключением является Cd, доля в остаточной фракции которого колеблется от 30 до 50%.

Сопоставляя содержание элементов в каждой химической фракции для разных горизонтов почвы фоновой ЭП (вниз по профилю), отмечаем рост содержания Cd в окисляемой фракции, а также незначительное снижение концентрации в обменной фракции (Ba, Sr), в окисляемой (Cu, Ni, Zn, Sr, в меньшей степени Fe), в восстанавливаемой фракции (Fe, Zn, V, в меньшей степени Cr, Ni, Sr), фракции кристаллических гидроксидов Fe (Pb, Sr).

Верхняя часть гумусового горизонта почв автономной позиции в устье р. Карагайлы (загрязненная ЭП) отличается измененным соотношением химических форм изученных элементов: по сравнению с фоновым участком наблюдается увеличение содержания Cu, Zn и Cd в окисляемой и восстанавливаемой фракциях (в меньшей степени во фракции кристаллических гидроксидов железа), а также доли этих фракций в валовом содержании. Для Cu, Zn и Cd отмечено значительное увеличение содержания в почве соединений остаточной фракции (мг/кг почвы). Кроме того, существенный рост доли пяти фракций Sr по сравнению с фоном отмечен в нижней части профиля (особенно заметен он для окисляемой фракции).

Как отмечалось выше, препараты гуминовых кислот выделялись только для гумусовых горизонтов. Для рассматриваемых разрезов в гуминовых кислотах наиболее высоко содержание Fe (6090-11690 мг/кг препарата ГК), Ca (360-1140 мг/кг) и Cu (226-1500 мг/кг); умеренное содержание характерно для Cr (27-46 мг/кг), V (32-67 мг/кг), Mn (33-55 мг/кг), Ni (28-71 мг/кг), Zn (21-50 мг/кг), Sr (13-21 мг/кг) и Ba (23-52 мг/кг); низкие содержания типичны для Co (3,6-20 мг/кг), Sc (2,0-3,9 мг/кг), Pb (1,7-5,4 мг/кг) и Sb (0,46-2,04 мг/кг); минимальное содержание (0,08-0,29 мг/кг) отмечено для Cd. На загрязненной ЭП установлен кратный рост содержания Cu, Zn, Cd в препаратах гуминовых кислот в верхней части гумусового горизонта.

Содержание элементов в почве, ассоциированных с гуминовыми кислотами, более стабильно, чем в уксуснокислой вытяжке. Элементы по концентрациям образуют ряды:

- фоновая ЭП: Cd (0,00n) < Pb, Zn, Sr, V, Cr, Ni, Ba, Mn (0,n-1,0) < Cu, Ca (5-10) < Fe (180);
- загрязненная ЭП (автономная позиция): Cd (0,00n) < Pb (0,0n) < Zn, V, Sr, Ba, Ni, Cr, Mn (0,n) < Cu, Ca (4-25) < Fe (110-130).
- загрязненная ЭП (подчиненная позиция): Cd (0,00n-0,01) < Pb (0,0n) < Zn, Sr, Ba, Cr (0,n) < Ni, Mn, V (0,9-1,7) < Cu, Ca (7-36) < Fe (190).

Сравним результаты двух подходов к выделению окисляемой фракции («фракции органического вещества»): экстрагирование уксусной кислотой после обработки 30% H₂O₂ и экстракцию пирофосфатом и гидроксидом Na с последующим осаждением кислотой (рис. 4-6). В гумусовом горизонте фонового участка содержание Fe, Cr, Ni, V, Sr, Cd, Pb и Zn, полученное двумя методами, сопоставимо. Учет концентрации элементов в надосадочной жидкости (раствора, оставшегося после осаждения гуминовых кислот HCl) уменьшает различие между результатами двух методик для Sr, V, Ba, Zn – элементов, которые преимущественно остаются в надосадочной жидкости (Ba, Sr, V) или поровну распределяются между ней и гуминовыми кислотами (Zn). В то же время Fe, Cr, Pb, Cd, а также Cu концентрируются в геле гуминовых кислот и для них учет надосадочной жидкости ничего не меняет. Содержание Cu, установленное путем щелочной экстракции, в 7 раз выше, а Ba – в 2 раза ниже концентрации, полученной с помощью уксуснокислой вытяжки после обработки H₂O₂.

В почве загрязненной ЭП (автономная позиция) содержания Ba, Sr, Cr, V и Ni, полученные посредством уксуснокислой вытяжки, сопоставимы с полученными с использованием препаратов ГК и надосадочной жидкости. Содержания Cu, Zn, Fe и Pb в почве горизонта PU, полученные посредством уксуснокислой вытяжки, выше или равны полученным при анализе препаратов ГК и надосадочной жидкости. В нижней части гумусового горизонта первые резко падают и становятся ниже полученных с использованием препаратов ГК (рис. 5, 6). При этом содержание в почве ассоциированных с ГК Cu, Zn и Sr снижается вглубь гумусового горизонта, а Fe, Pb, V, Cr и Ba – стабильно.

Изучение валового содержания металлов в гранулометрических фракциях почв дало следующие результаты. В почве фоновой ЭП Cu преимущественно ассоциирована с иловатой фракцией (содержание в образцах этой фракции вдвое выше, чем в образцах пылевой и песчаной). Содержание Fe, Ni, Zn и Pb в иловатой фракции также повышено по сравнению с двумя другими. Ca и Mn, напротив, накапливаются в основном в песчаной фракции. Для фоновой территории типична относительная стабильность

содержания изученных элементов в каждой из рассмотренных гранулометрических фракций вдоль почвенного профиля. Отмечается лишь небольшое (в 1,5 раза) снижение содержания Са и Сd в иловатой фракции по мере роста глубины. На загрязненной ЭП в горизонте PU, как в автономной, так и в подчиненной позициях отмечен рост содержания Cu, Zn, Cd, Pb и Sb во всех гранулометрических фракциях по сравнению со значениями, полученными на фоновой ЭП (рис. 7). Вместе с тем, в нижней части почвенного профиля на фоновой и загрязненной ЭП содержания металлов в образцах гранулометрических фракций различаются незначительно (причем содержание Cu в иловатой фракции даже ниже, чем на фоновой ЭП).

4. Обсуждение результатов

Накопление Cu, Zn и Cd в поверхностном слое почвы на фоновой ЭП согласуется с литературными данными (Kabata-Pendias, 2011; Касимов, 1988 и др.). Перемещение элементов к поверхности может осуществляться растениями (Cu и Zn играют важнейшие роли в метаболизме, Cd отличается очень высокой подвижностью), а их миграции вниз по почвенному профилю, по-видимому, препятствуют непромывной водный режим, тяжелый гранулометрический состав, высокое содержание органического вещества, нейтральная и слабощелочная реакция среды. Резкое увеличение значений УКО Cu, Zn, Cd, Pb, Sb на ЭП в устье Карагайлы свидетельствует в пользу того, что повышенное содержание этих элементов в верхней части гумусового горизонта нельзя объяснить литологической неоднородностью почвенного профиля. Особенности распределения изученных элементов по гранулометрическим фракциям (концентрация Cu, Zn, Fe, Ni, Pb в иловатой фракции, а Mn – в песчаной) хорошо согласуются с литературными данными (Kabata-Pendias, 2011 и др.).

Согласно результатам исследования, подвижность изученных рудных и сопутствующих элементов в почвах, как правило, очень низкая. Исключение составляют лишь Cd и, в меньшей степени, Sr. Подвижность Cd широко известна (Kabata-Pendias, 2011; Емлин, 2005 и др.). В то же время, нейтральная и слабощелочная реакция почв, а также относительно высокое содержание карбоната Са могут снижать способность кислых экстрагентов к извлечению металлов, таких как Cu, Zn, Pb. Это важный фактор, так как в пределах района исследования на некоторых участках содержание Са в почве составляет 8,0%, а pH почвы достигает 9. Разумным решением представляется многократная обработка образца каждым экстрагентом, однако есть довод и в пользу

однократной обработки – большее сходство вытяжки с почвенным раствором (Сиромля, 2009).

Существенное превышение содержания Cu в окисляемой фракции, полученное путем щелочной экстракции, по сравнению с уксуснокислой вытяжкой можно объяснить образованием растворимых органоминеральных комплексных соединений в щелочной среде в силу высокого сродства Cu к органическому веществу. Однако эта гипотеза нуждается в проверке.

Увеличение содержания Cu, Zn, Cd, Pb и Sb в верхней части гумусового горизонта почвы в устье Карагайлы, по-видимому, вызвано многолетним поступлением с поверхности хвостохранилища (а в прошлом, возможно, и с выбросами обогатительной фабрики) пыли, в составе которой присутствуют сульфиды металлов. Резкое увеличение содержания халькофильных элементов (Cu, Zn, Cd, Pb) и Fe в окисляемой фракции в верхней части гумусового горизонта на загрязненной ЭП и нарушение соотношения результатов двух подходов (уксуснокислая вытяжка и щелочная вытяжка) может быть объяснено растворением перекисью водорода сульфидов (Кузнецов, Шимко, 1990; Омара и др., 2020), чего не происходит при щелочной экстракции. Это подтверждается выявлением сульфидов при исследовании твердых аэрозолей снега из района исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа (Опекунов и др., 2021a).

Кроме того, гипотеза согласуется с данными химического анализа гранулометрических фракций почвы (0,05-1 мм; <0,05 мм; <0,001 мм). Как было отмечено выше, для всех фракций характерно увеличенное (по сравнению с фоном) содержание Cu, Zn, Cd, Pb и Sb на загрязненной ЭП в верхней части гумусового горизонта. В автономной позиции среди трех фракций самое высокое содержание Cu, Cd, Pb и Sb отмечено во фракции «пыль+ил» (<0,05 мм; рис. 7). Следовательно, можно утверждать, что пылеватая фракция (0,001-0,05 мм) в большей степени обогащена Cu, Cd, Pb и Sb по сравнению с песчаной и иловатой. Данная ситуация не естественна для этих элементов (на фоновой территории наиболее обогащенной является иловатая фракция) и скорее всего связана с аэральным привносом пылеватых частиц. Такой вывод хорошо согласуется с данными, полученными в районе горнорудного производства в Монголии, где основным носителем металлов, поступающих при антропогенном загрязнении, является фракция пыли (Kosheleva et al., 2019).

В подчиненной позиции по сравнению с автономной наблюдается обеднение фракции «пыль+ил» (<0,05 мм) Cu, Pb, Cd, Sb и обогащение этими элементами иловатой

фракции. В то же время Zn на загрязненной ЭП, в целом, сохраняет распределение по гранулометрическим фракциям, характерное для фонового участка. Перераспределение Cu, Cd, Pb, Sb можно объяснить особенностями миграции в почвенно-геохимической катене. Легче всего переносятся водой мелкие иловатые частицы. Растворенные соединения фиксируются преимущественно иловатой фракцией, где сосредоточены большая часть органического вещества и глинистые минералы, являющиеся природными сорбентами.

5. Заключение

Многолетние исследования изменения содержания рудных и сопутствующих элементов в почве окрестностей одного из центров горнорудной промышленности Южного Урала – г. Сибай дополнены изучением соотношения химических форм элементов в почвах фонового и импактного участков. Обнаружено, что большинство изученных элементов в почвах фонового участка малоподвижны. Но на территориях, примыкающих к промышленным объектам, в верхней части гумусового горизонта растет содержание Cu, Zn, Cd в окисляемой и восстанавливаемой фракциях, а также фракции кристаллических гидроксидов Fe.

Использование двух подходов к изучению форм, связанных с органическим веществом (что актуально для высокогумусированных почв района исследования – черноземов и близких к ним), а также исследование химического состава гранулометрических фракций почвы позволило подтвердить гипотезу о том, что Cu, Zn, Cd, Pb и Sb поступают на поверхность почвы в составе мелких, в основном, пылеватых частиц. После этого миграция металлов во взвешенном и растворенном виде приводит к обогащению Cu, Cd, Pb и Sb иловатой фракции почв подчиненных позиций (и, вероятно, донных осадков).

Список литературы

Абрамов, Б.Н., Цыренов, Т.Г. (2022). Закономерности распределения токсичных элементов в почвах населенных пунктов горнорудных территорий Восточного Забайкалья. *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*, 5, 39-48. <https://doi.org/10.31857/S0869780922050022>

Бурачевская, М.В., Минкина, Т.М., Назаренко, О.Г., Манджиева, С.С., Бакоев, С.Ю. (2011). Сравнительный анализ методов последовательного фракционирования при загрязнении почвы тяжелыми металлами. *Плодородие*, 6, 43-45.

Водяницкий, Ю.Н. (2010). Изучение фаз-носителей Zn и Pb в почвах методами химического фракционирования и синхротронного рентгеновского анализа. *Агрохимия*, 8, 77-86.

Водяницкий, Ю.Н., Плеханова, И.О., Прокопович, Е.В., Савичев, А.Т. (2011). Загрязнение почв выбросами предприятий цветной металлургии. *Почвоведение*, 2, 240-249.

Емлин, Э.Ф. (2005). *Прикладная геохимия. Миграция Zn и Cd в геотехногенных системах сульфидного ряда*: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во УГГУ.

Заварзина, А.Г., Данченко, Н.Н., Демин, В.В., Артемьева, З.С., Когут, Б.М. (2021). Гуминовые вещества – гипотезы и реальность (обзор). *Почвоведение*, 12, 1449-1480. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21120169>

Заварзина, А.Г., Кравченко, Е.Г., Константинов, А.И., Перминова, И.В., Чуков, С.Н., Демин, В.В. (2019). Сравнение свойств препаратов гуминовых кислот, выделенных из почв щелочной экстракцией в присутствии и отсутствии кислорода. *Почвоведение*, 8, 910-922. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19080161>

Касимов, Н.С. (1988). *Геохимия степных и пустынных ландшафтов*. Москва: Изд-во МГУ.

Когут, Б.М. (2017). Органическое вещество чернозема. *Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева*, 90, 39-55.

Когут, Б.М., Шульц, Э., Титова, Н.А., Холодов, В.А. (2010). Органическое вещество гранулоденсиметрических фракций целинного и пахотного типичного чернозема. *Агрохимия*, 8, 3-9.

Кошелева, Н.Е., Тимофеев, И.В., Касимов, Н.С. (2019). Распределение тяжелых металлов и металлоидов в почвенных катенах горнопромышленных ландшафтов на примере Закаменска (Россия) и Эрдэнэта (Монголия). *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5: География*, 2, 16-32.

Кузнецов, В.А., Шимко, Г.А. (1990). *Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях*. Минск: Навука і тэхніка.

Майорова, Л.П., Черенцова, А.А., Крупская, Л.Т., Голубев, Д.А., Колобанов, К.А. (2021). Оценка техногенного загрязнения воздушного бассейна при пылении хвостохранилищ. *Горный информационно-аналитический бюллетень*, 1, 5-20.

Меньшикова, Е.А., Караваева, Т.И., Хайрулина, Е.А., Митракова, Н.В. (2021). Особенности грунтов и потенциал восстановления природно-технической системы

«Хвостохранилище ЕВРАЗ КГОК». *Известия Томского политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов*, 332(9), 54-66. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/9/3353>

Минкина, Т.М., Пинский, Д.Л., Манджиева, С.С., Антоненко, Е.М., Сушкова, С.Н. (2011) Влияние гранулометрического состава на поглощение меди, свинца и цинка черноземными почвами Ростовской области. *Почвоведение*, 11, 1304-1311.

Омара, Р., Чарыкова, М.В., Волина, О.В., Фокина, Е.Л. (2020). Подвижные формы Zn, Pb и Cd в почвах и техногенных отложениях района месторождения Шаабет-эль-Хамра, Алжир. *Записки Российского минералогического общества*, Ч.СXLIX(3), 142-157. <https://doi.org/10.31857/S0869605520030065>

Опекунов, А.Ю., Опекунова, М.Г., Кукушкин, С.Ю., Янсон, С.Ю., Арестова, И.Ю., Шейнерман, Н.А., Спасский, В.В., Папян, Э.Э., Елсукова, Е.Ю. (2021a). Минералогическая характеристика снежного покрова в районах горнорудного производства. *Геохимия*, 66(7), 659-672.

Опекунов, А.Ю., Опекунова, М.Г., Сомов, В.В., Митрофанова, Е.С., Кукушкин, С.Ю. (2018). Влияние разработки Сибайского месторождения (Южный Урал) на трансформацию потока металлов в подчиненных ландшафтах. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5, География*, 1, 14-24.

Опекунов, А.Ю., Опекунова, М.Г., Шейнерман, Н.А., Джораева, А.Н., Лисенков, С.А. (2021b). Формы металлов в донных осадках рек Карповка и Черная речка (Санкт-Петербург). *Динамика и взаимодействие геосфер Земли. Материалы Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию подготовки в Томском государственном университете специалистов в области наук о Земле. В 3-х томах*, Т.1, 200-203.

Опекунова, М.Г., Сомов, В.В., Папян, Э.Э. (2017). Загрязнение почв в районе воздействия горнорудных предприятий Башкирского Зауралья. *Почвоведение*, 6, 744-758.

Орлов, Д.С., Гришина, Л.А. (1981). *Практикум по химии гумуса*. Москва: Изд-во Моск. ун-та.

Пинский, Д.Л., Минкина, Т.М., Бауэр, Т.В., Невидомская, Д.Г., Шуваева, В.А., Манджиева, С.С., Цицуашвили, В.С., Бурачевская, М.В., Чаплыгин, В.А., Барахов, А.В., Велигжанин, А.А., Светогоров, Р.Д., Храмов, Е.В., Иовчева, А.Д. (2022). Идентификация соединений тяжелых металлов в техногенно преобразованных почвах методами последовательного фракционирования, XAFS-спектроскопии и XRD порошковой дифракции. *Почвоведение*, 5, 600-614. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22050070>

Семенова, И.Н., Рафикова, Ю.С. (2022). Оценка показателей репродуктивного здоровья населения Зауралья Республики Башкортостан в 2000-2020 гг. *Экология человека*, 11, 771-781. <https://doi.org/10.17816/humeco105718>.

Сиромля, Т.И. (2009). К вопросу о подвижных формах соединений химических элементов в почвах. *Сибирский экологический журнал*, 2, 307-318.

Суюндуков, Я.Т., Семенова, И.Н., Зулкарнаев, А.Б. (2013). Физическая и химическая деградация почв города Сибай в зоне влияния предприятий горнорудной промышленности (Южный Урал). *Экология урбанизированных территорий*, 1, 50-54.

Суюндуков, Я.Т., Суюндукова, М.Б., Безуглова, О.С., Хабиров, И.К., Хасанова, Р.Ф., Семенова, И.Н., Рафикова, Ю.С., Ильбулова, Г.Р. (2022). Физические свойства почв города Сибай Республики Башкортостан. *Почвоведение*, 1, 33-43. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22010129>.

Федотов, Г.Н. Шоба, С.А. (2013). Существующие представления о возможных путях формирования гумусовых веществ в почвах. *Почвоведение*, 12, 1523-1529.

Уфа. Республика Башкортостан. Автомобильный атлас. (2008). Москва: РУЗ Ко.

Чуков, С.Н. (2001). *Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия.* СПб: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та.

Baron, S., Carignan, J., Ploquin, A. (2006). Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-yearsold pollution (Mont-Lozere, France). *Environ. Sci. Technol.*, 40(17), 5319-5326.

Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants.* 4th ed. Boca Raton, USA, FL: CRC Press / Taylor & Francis Group.

Jiang, Y., Hu, B., Shi, H., Yi, L., Chen, S., Zhou, Y., Cheng, J., Huang, M., Yu, W., Shi, Z. (2023). Pollution and risk assessment of potentially toxic elements in soils from industrial and mining sites across China. *Journal of Environmental Management*, 117672. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117672>

Kosheleva, N.E., Timofeev, I.V., Kasimov, N.S., Sandag, E.A. (2019). Geochemical transformation of soil cover and woody vegetation in the largest industrial and transport center of Northern Mongolia (Darkhan). *Applied Geochemistry*, 107, 80-90. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.05.017>

Miller, P.W., Martens, D.C., Zelazny, L.W. (1986). Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50(3), 598-601. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000030011x>

Opekunov, A.Y., Opekunova, M.G., Janson, S.Y., Bychinskii, V.A., Somov, V.V., Kukushkin, S.Y., Papyan, E.E. (2021). Mineral and geochemical characteristics of soils and bottom sediments in the area affected by mining dumps (a case study of the Sibay ore deposit). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 817, 012078. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/817/1/012078>

Opekunova, M.G., Opekunov, A.Y., Somov, V.V., Kukushkin, S.Y., Papyan, E.E. (2020). Transformation of metals migration and biogeochemical cycling under the influence of copper mining production (the Southern Urals). *Catena*, 189, 104512. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104512>

Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G. (2008). Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environ. Poll.*, 152(2), 330–341. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.020a>

Raksasataya, M., Langon, A.G., Kim, N.D. (1996). Assessment of extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods. *Analyt. Chem. Acta*, 332, 1–14.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51(7), 844-850.

Vázquez-Arias, A., Martín-Peinado, F.J., Parviainen, A. (2023). Effect of parent material and atmospheric deposition on the potential pollution of urban soils close to mining areas. *Journal of Geochemical Exploration*, 107131. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2022.107131>

Wu, L., Yue, W., Wu, J., Cao, C., Liu, H., Teng, Y. (2023). Metal-mining-induced sediment pollution presents a potential ecological risk and threat to human health across China: A meta-analysis. *Journal of Environmental Management*, 329, 117058. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117058>

Рисунки

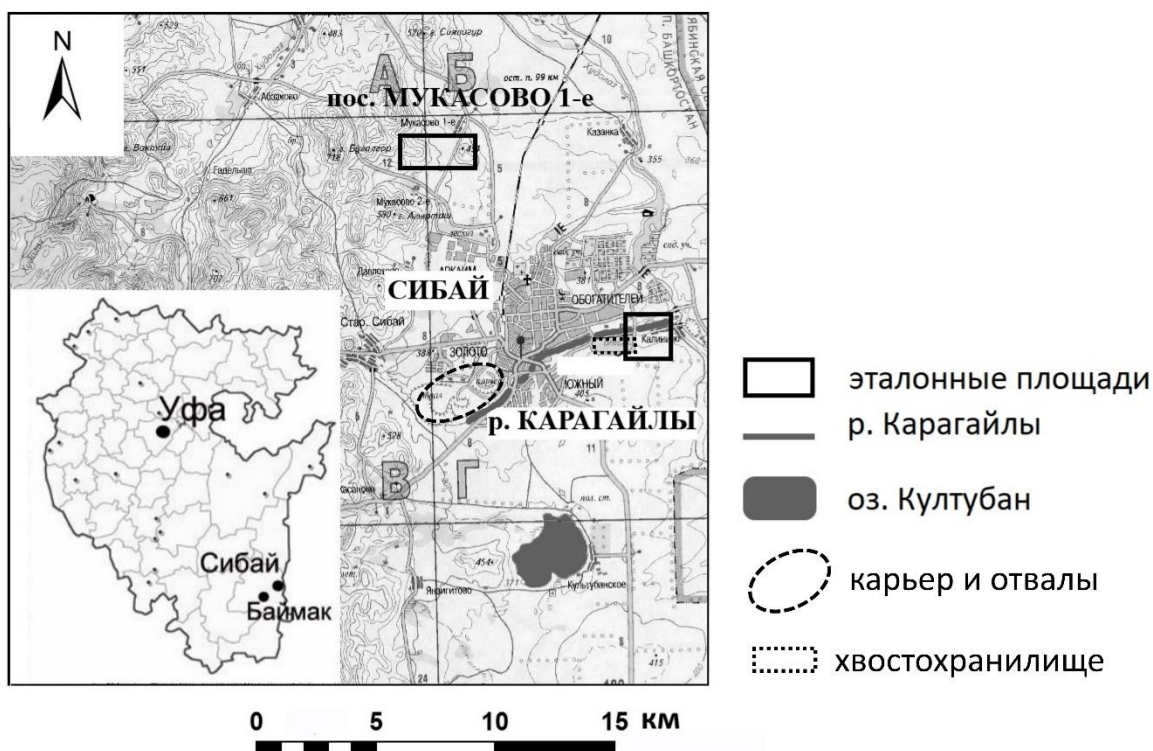


Рис. 1. Схема района исследования; источник карты – Уфа. Республика Башкортостан... (2008)

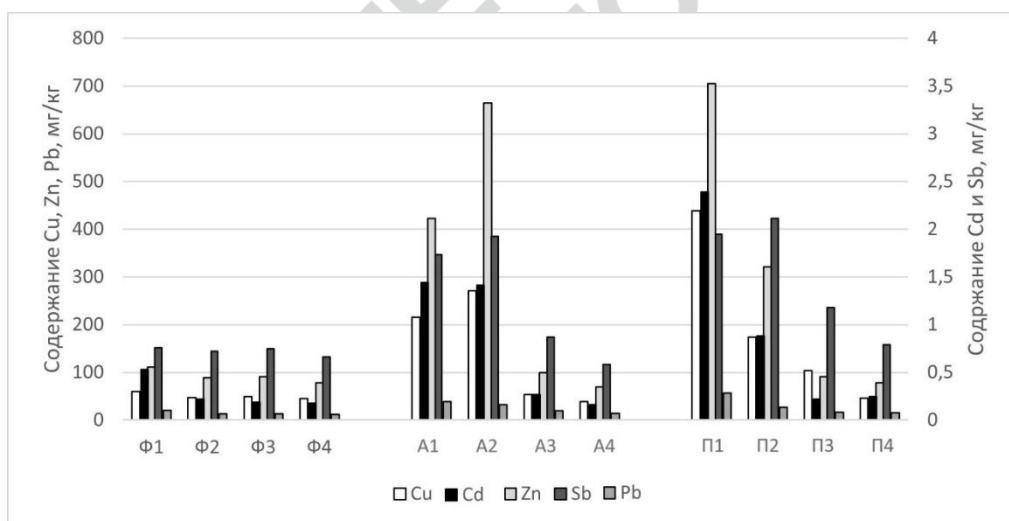


Рис. 2. Среднее валовое содержание элементов в почве (мг/кг; данные авторов) на фоновой ЭП (Ф), загрязненной ЭП в устье Карагайлы в автономном (А) и подчиненном (П) местоположениях; 1 – поверхностная часть гумусового горизонта (0-10 см); 2 – верхняя часть АU (либо горизонт РU); 3 – нижняя часть АU; 4 – горизонт С.

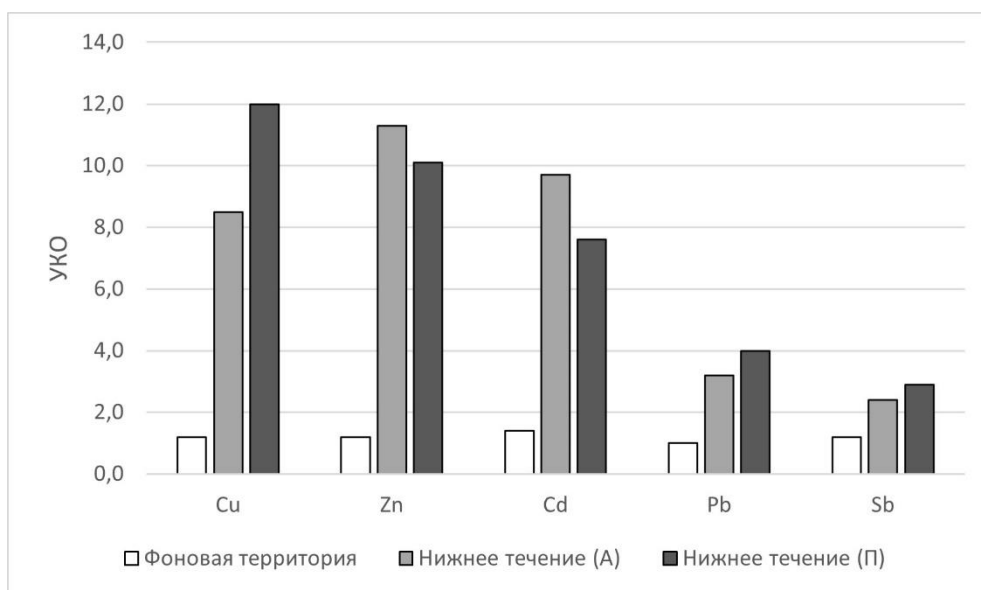


Рис. 3. Средние значения уточненного коэффициента обогащенности (данные авторов) для фонового участка и загрязненной территории в нижнем течении Карагайлы; Э – автономное местоположение; СА – подчиненное местоположение.

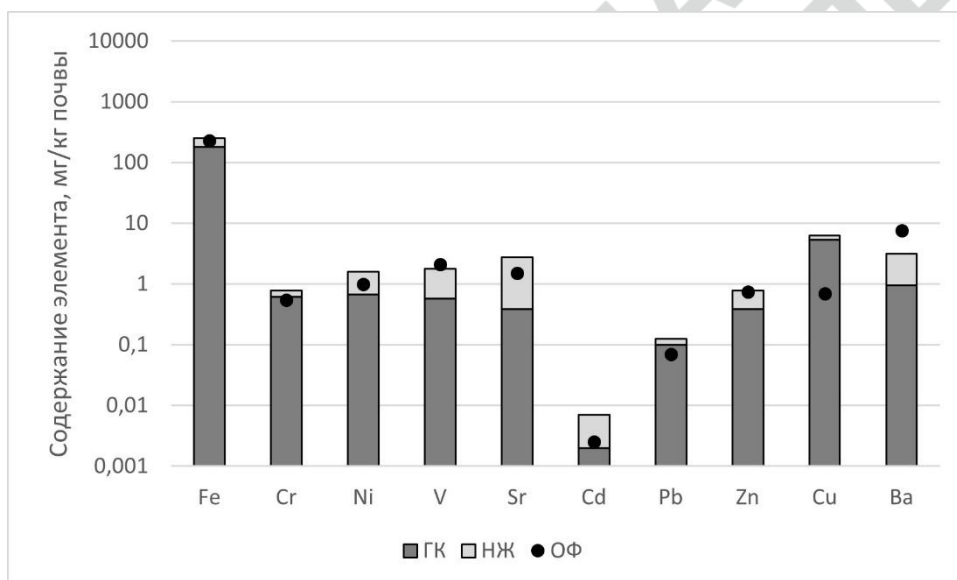


Рис. 4. Содержание элементов, связанных с органическим веществом и некоторыми сульфидами (данные авторов) в гумусовом горизонте на фоновой территории: 1) уксуснокислая вытяжка после обработки H_2O_2 – в окисляемой фракции (ОФ); 2) щелочная экстракция: связанные с «гуминовыми кислотами» (ГК) и надосадочной жидкостью (НЖ).

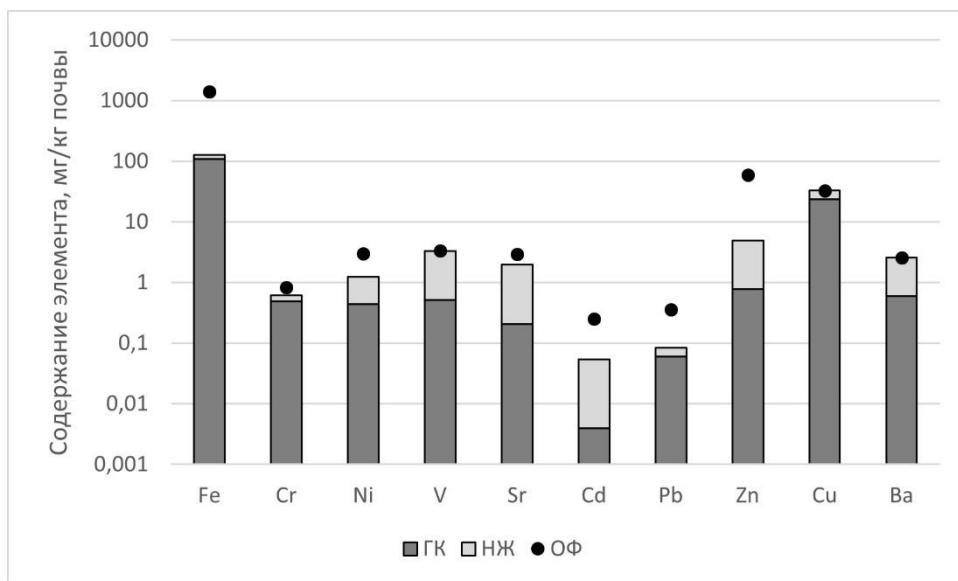


Рис. 5. Содержание элементов, связанных с органическим веществом и некоторыми сульфидами (данные авторов), в верхней части гумусового горизонта (устье Карагайлы, загрязненный участок); условные обозначения см. на рис. 4.

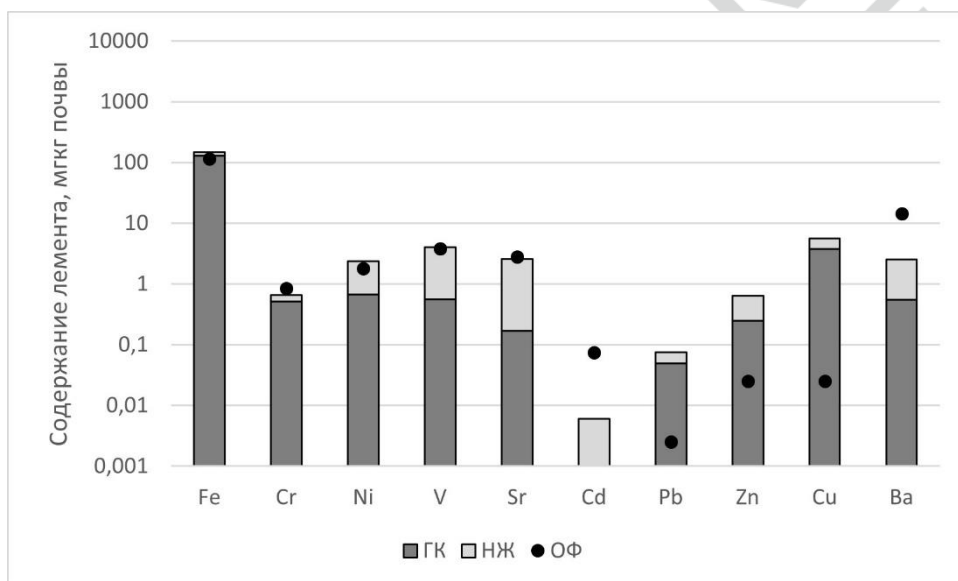


Рис. 6. Содержания элементов, связанных с органическим веществом и некоторыми сульфидами (данные авторов), в нижней части гумусового горизонта (устье Карагайлы, загрязненный участок); условные обозначения см. на рис. 4.

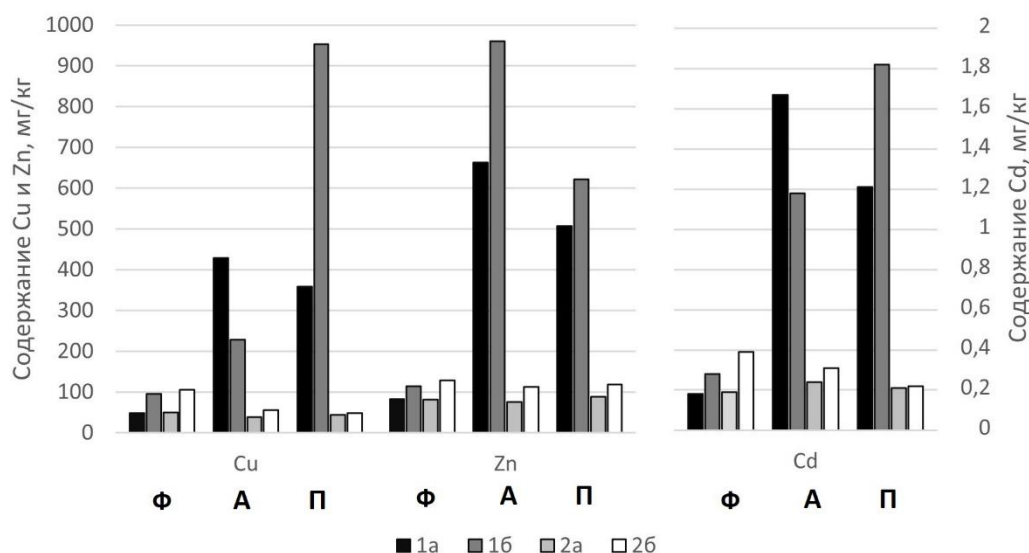


Рис. 7. Содержание металлов в гранулометрических фракциях почвы (данные авторов).
 Ф – фоновая ЭП; А – автономная позиция загрязненной ЭП; П – подчиненная позиция загрязненной ЭП; 1 – верхняя часть гумусового горизонта, 2 – нижняя часть гумусового горизонта; а – фракция <0,05 мм; б – фракция <0,001 мм.

АССЕРТИРОВАННО
 ПРИНЯТО В ПЕЧАТЬ

Таблица 1. Доля различных химических форм элементов в их валовом содержании в почве фоновой ЭП (%); 1 - поверхностно-сорбированные, обменные формы; 2 – связанные с карбонатами; 3 – окисляемая фракция (связанные с органическим веществом и некоторыми сульфидами); 4 – восстанавливаемая фракция (сорбированные на оксидах Mn и аморфном гидроксиде Fe); 5 – связанные с кристаллическим гидроксидом Fe; 6 – остаточная фракция.

Форма	Ba	Cd	Cr		Cu	Fe	Ni	Pb	Sr	V	Zn
Верхняя часть горизонта AU											
1	1,2	<2,8	<0,01		<0,1	<0,00001	<0,02	<0,04	5,1	<0,003	<0,06
2	0,6	<2,8	<0,01		<0,1	0,0002	<0,02	<0,04	1,2	<0,003	<0,06
3	2,2	<2,8	1,1		1,5	0,5	3,3	0,6	0,6	1,4	0,9
4	3,2	36	0,8		3,5	0,5	3,0	<0,04	0,7	0,5	1,4
5	5,1	<2,8	2,1		8,6	7,2	6,3	16,4	0,9	1,1	6,2
6	87,7	53	96		86,2	91,8	87,4	82,9	91,5	97,0	91,5
Нижняя часть горизонта AU											
1	0,8	<2,6	<0,01		<0,1	<0,00001	<0,02	<0,04	4,4	<0,003	<0,06
2	0,5	<2,6	<0,01		<0,1	0,0002	<0,02	<0,04	1,0	<0,003	<0,06
3	2,1	31,6	1,0		0,5	0,3	2,6	0,4	0,6	1,4	0,5
4	3,0	31,6	0,7		3,6	0,3	2,3	<0,04	0,7	0,3	1,1
5	5,2	<2,6	2,2		9,7	6,5	5,8	14,5	0,8	1,1	5,7
6	88,4	29,0	96,1		86,0	92,9	89,3	85,0	92,5	97,2	92,7
Горизонт С											
1	0,7	<2,5	<0,01		<0,1	<0,01	<0,01	<0,04	3,5	<0,01	<0,07
2	0,6	<2,5	<0,01		<0,1	<0,01	<0,01	<0,04	0,9	<0,01	<0,07
3	1,9	32,5	0,8		<0,1	0,3	2,2	0,7	0,3	1,4	0,2
4	3,0	30,0	0,5		3,1	0,2	2,1	<0,04	0,4	0,2	0,7
5	4,3	<2,5	2,0		10,5	6,3	5,9	18,4	0,6	1,1	6,3
6	89,5	30,0	96,7		86,1	93,2	89,8	80,8	94,3	97,3	92,7

Таблица 2. Доля различных химических форм элементов в их валовом содержании в почве импактной ЭП на автономной позиции (%)

	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sr	V	Zn
Горизонт PU										
1	1,7	<0,4	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,02	9,4	<0,01	<0,01
2	1,0	<0,4	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,02	3,5	<0,01	0,2
3	0,6	20,7	1,2	12,9	3,0	5,7	1,1	1,8	2,6	9,7
4	1,3	16,9	0,6	5,9	2,3	3,6	1,8	1,6	1,0	6,6
5	6,4	16,6	1,8	7,7	9,8	6,7	16,8	2,1	1,3	10,1
6	89,0	45,0	96,4	73,5	84,9	84,0	80,3	81,6	95,1	73,4
Горизонт AU										
1	1,4	<2,5	<0,01	<0,13	<0,01	<0,01	<0,03	9,8	<0,01	<0,06
2	1,1	<2,5	<0,01	<0,13	<0,01	<0,01	<0,03	2,6	<0,01	<0,06
3	3,1	39,5	1,2	<0,13	0,3	3,0	<0,03	1,2	2,7	<0,06
4	5,1	47,4	0,6	0,5	0,3	3,2	<0,03	1,4	1,8	<0,06
5	7,8	<2,5	3,0	6,7	7,7	9,5	14,0	2,2	2,2	4,2
6	81,5	5,4	95,2	92,5	91,7	84,3	85,9	82,8	93,3	95,6
Горизонт С										
1	0,6	н/д	<0,01	<0,14	<0,01	<0,01	<0,03	6,3	<0,01	<0,07
2	0,9	н/д	<0,01	<0,14	<0,01	<0,01	<0,03	2,9	<0,01	<0,07
3	3,3	н/д	0,3	<0,14	<0,01	2,5	<0,03	8,7	<0,01	<0,07
4	5,9	н/д	0,1	<0,14	0,01	3,1	<0,03	4,7	0,4	<0,07
5	9,1	н/д	0,7	3,0	2,2	6,1	7,1	4,0	2,0	1,8
6	80,2	н/д	98,9	96,5	97,8	88,3	92,8	73,4	97,5	98,0

Speciation of metals in soils of steppe landscapes affected by mining (Southern Urals)²

Vsevolod V. Somov, Anatoly Yu. Opekunov, Marina G. Opekunova, Elizaveta V. Dergileva, Dariia V. Korshunova, Stepan Yu. Kukushkin

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 10th line of VO, 199178 Russia

Somov V. V.: vomos_v_v@mail.ru

Opekunov A. Yu.: a_opekunov@mail.ru

Opekunova M. G.: m.opekunova@mail.ru

Dergileva E. V.: st075878@student.spbu.ru

Korshunova D. V.: st032937@student.spbu.ru

Kukushkin S. Yu.: s.kukushkin@spbu.ru

Abstract

Speciation of ore and accompanying elements (Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd, Cr, V, Ba, Sr) in steppe soils of the Transurals (vicinity of city of Sibay, Bashkortostan) was studied with sequential extraction method. Attention was given to change of elements' speciation in area affected by mining (Cu-Zn deposit). The results are supplemented by chemical analysis of humic acids (isolated by alkaline extraction) and granulometric fractions. It was revealed that the soils of background areas are characterized by low mobility of studied elements and a relatively uniform distribution over soil profile. Residual fraction percentage (fraction's share in element's total content) is the highest. Percentage of exchangeable and carbonate fractions is insignificant (Sr and Ba are exceptions). Percentage of fraction of crystalline Fe hydroxides, reduceable and oxidizable fractions varies from shares of a percent to 15%. Cd stands out for a high percentage of oxidizable fraction (up to 30% of Cd total content) and relatively low percentage of residual fraction (up to 50%). Comparison of obtained results allows us to suggest that near objects of mining industry dust enriched with Cu, Zn, Cd, Pb and Sb comes to the surface. This leads to sharp increase of Cu, Zn, Cd content in the upper layer of chernic horizon, change of these elements' speciation and distribution among granulometric fractions. Increase of elements content is not only due to prevailing residual fraction; Cu, Zn, Cd of oxidizable

²This study was supported by the Russian Science Foundation (Moscow, Russia), grant No. 22-77-00017

fraction, reducible fraction and Fe hydroxides fraction significantly increase. Sharp increase of oxidizable fraction percentage (largely due to sulfides) is noted.

Keywords: chemical elements speciation; soils; mining; pollution; Southern Urals

References

Abramov, B.N., Tsyrenov, T.G. (2022). Patterns of toxic element distribution in soils of settlements in the eastern Transbaikalia mining areas. *Geoekologiya. Geoecology. Engineering geology. Hydrogeology. Geocryology*, 5, 39-48. (In Russian)

Baron, S., Carignan, J., Ploquin, A. (2006). Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-yearsold pollution (Mont-Lozere, France). *Environ. Sci. Technol.*, 40(17), 5319-5326.

Chukov, S.N. (2001). *Structural and functional parameters of soil organic matter under anthropogenic influence*. SPb: Izd-vo Sankt-Peterburgskogo un-ta Publ. (In Russian)

Emlin, E.F. (2005). *Applied geochemistry. Migration of Zn and Cd in geotechnogenic systems of the sulfophilic series: ucheb. posobie*. Ekaterinburg: Publishing house of UGGU Publ. (In Russian)

Fedotov, G.N., Shoba, S.A. (2013). Current ideas on the possible pathways for the formation of humic substances in soils. *Eurasian Soil Science*, 12, 1263-1269. (In Russian)

Jiang, Y., Hu, B., Shi, H., Yi, L., Chen, S., Zhou, Y., Cheng, J., Huang, M., Yu, W., Shi, Z. (2023). Pollution and risk assessment of potentially toxic elements in soils from industrial and mining sites across China. *Journal of Environmental Management*, 117672. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117672>

Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants*. 4th ed. Boca Raton, USA, FL: CRC Press / Taylor & Francis Group.

Kasimov, N.S. (1988) *Geokhimiia stepnykh i pustynnykh landshaftov*. Moscow: Izd-vo MGU Publ. (In Russian)

Kogut, B.M. (2017). The organic matter of chernozem. *Byulleten Pochvennogo instituta imeni V.V. Dokuchaeva*, 90, 39-55. (In Russian)

Kogut, B.M., Schulz, E., Titova, N.A., Kholodov, V.A. (2010). Organic matter of granulodensimetric fractions from virgin and arable typical chernozems. *Agrokhimia*, 8, 3-9. (In Russian)

Kosheleva, N.E., Timofeev, I.V., Kasimov, N.S. (2019). Distribution of heavy metals and metalloids in soil catenes of mining landscapes (case studies of Zakamensk, Russia, and

Erdenet, Mongolia). *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seria 5, Geografia*, 2, 16-32. (In Russian)

Kosheleva, N.E., Timofeev, I.V., Kasimov, N.S., Sandag, E.A. (2019). Geochemical transformation of soil cover and woody vegetation in the largest industrial and transport center of Northern Mongolia (Darkhan). *Applied Geochemistry*, 107, 80-90. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.05.017>

Kuznetsov, V.A., Shimko, G.A. (1990). *Method of stage-by-stage extractions for geochemical studies*. Minsk: Navuka i tehnika Publ. (In Russian)

Mayorova, L.P., Cherentsova, A.A., Krupskaya, L.T., Golubev, D.A., Kolobanov, K.A. (2021). Assessment of manmade air pollution due to dusting at mine tailings storage facilities. *Gorniy informacionno-analiticheskiy bulletin*, 1, 5-20. (In Russian)

Menshikova, E. A., Karavaeva, T.I., Khayrulina, E.A., Mitrakova, N. V. (2021). Specific features of soil and ecological state of natural technical system "Evraz KGOK tailing dump". *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*, 9, 54-66. (In Russian)

Miller, P.W., Martens, D.C., Zelazny, L.W. (1986). Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50(3), 598–601. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000030011x>

Minkina, T.M., Mandzhieva, S.S., Sushkova, S.N., Pinskiy, D.L., Antonenko, E.M. (2011). Effect of the particle-size distribution on the adsorption of copper, lead, and zinc by chernozemic soils of Rostov oblast. *Eurasian Soil Science*, 11, 1193-1200. (In Russian)

Omara, R., Charykova, M.V., Volina, O.V., Fokina, E.L. (2020). Mobile forms of Zn, Pb and Cd in Chaabet el-Hamra mine's soils and sediments, Algeria. *Zapiski Vserossiiskogo mineralogicheskogo obshchestva*, 3, 142-157. (In Russian)

Opekunov, A.Y., Opekunova, M.G, Sheinerman, N.A., Dzhoraeva, A.N., Lisenkov, S.A. (2021b). Formy metallov v donnykh osadkakh rek Karpovka i Chernaia Rechka (Sankt-Peterburg). *Dinamika i vzaimodeistvie geosfer Zemli. Materialy Vserossiiskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem, posviashchennoi 100-letiiu podgotovki v Tomskom gosudarstvennom universitete spetsialistov v oblasti nauk o Zemle. V 3-kh tomakh*, T.1, 200-203. (In Russian)

Opekunov, A.Y., Opekunova, M.G, Somov, V.V., Mitrofanova, E.S., Kukushkin, S.Y. (2018). Influence of the exploitation of Sibay deposit (the Southern Urals) on the transformation of metal migration in subordinate landscapes. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seria 5, Geografia*, 1, 14-24. (In Russian)

Opekunov, A.Y., Opekunova, M.G., Janson, S.Y., Bychinskii, V.A., Somov, V.V., Kukushkin, S.Y., Papyan, E.E. (2021). Mineral and geochemical characteristics of soils and bottom sediments in the area affected by mining dumps (a case study of the Sibay ore deposit). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 817, 012078. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/817/1/012078>

Opekunov, A.Y., Opekunova, M.G., Kukushkin, S.Y., Yanson, S.Y., Arestova, I.Y., Sheinerman, N.A., Spasskii, V.V., Elsukova, E.Y., Papyan, E.E. (2021a). Mineralogical–geochemical characteristics of the snow cover in areas with mining and ore-processing facilities. *Geochemistry International*, 7, 711-724. (In Russian)

Opekunova, M.G., Opekunov, A.Y., Somov, V.V., Kukushkin, S.Y., Papyan, E.E. (2020) Transformation of metals migration and biogeochemical cycling under the influence of copper mining production (the Southern Urals). *Catena*, 189, 104512. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104512>

Opekunova, M.G., Somov, V.V., Papyan, E.E. (2017). Soil contamination in the impact zone of mining enterprises in the bashkir transural region. *Eurasian Soil Science*, 6., 732-745. (In Russian)

Orlov, D.S., Grishina, L.A. (1981). *Workshop on humus chemistry*. Moscow: Izd-vo Mosk. un-ta Publ. (In Russian)

Pinskii, D.L., Iovcheva, A.D., Minkina, T.M., Bauer, T.V., Nevidomskaya, D.G., Shuvaeva, V.A., Mandzhieva, S.S., Tsitsuashvili, V.S., Burachevskaya, M.V., Chaplygin, V.A., Barakhov, A.V., Veligzhanin, A.A., Svetogorov, R.D., Khramov, E.V. (2022). Identification of heavy metal compounds in technogenically transformed soils using sequential fractionation, XAFS spectroscopy, and XRD powder diffraction. *Eurasian Soil Science*, 5, 613-626. (In Russian)

Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G. (2008). Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environ. Poll.*, 152(2), 330–341. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.020a>

Raksasataya, M., Langon, A.G., Kim, N.D. (1996). Assessment of extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods. *Analyt. Chem. Acta*, 332, 1–14.

Semenova, I. N., Rafikova, Y. S. (2022). Assessment of indicators of reproductive health of the population of the Trans-Ural Republic of Bashkortostan in 2000-2020. *Humane ecology*, 11, 771-781. (In Russian)

Siromlya, T.I. (2009). About the mobile forms of the compounds of chemical elements in soils. *Sibirskii ekologicheskii zhurnal*, 2, 307-318. (In Russian)

Suyundukov, Y.T., Semenova, I.N., Zulkarnaev, A.B. (2013). Physical and chemical degradation of soils in the town of Sibay exposed to the influence of mining enterprises (Southern Urals). *Ekologiya urbanizirovannykh territorii*, 1, 50-54. (In Russian)

Suyundukov, Y.T., Suyundukova, M.B., Khasanova, R.F., Semenova, I.N., Rafikova, Y.S., Ilbulova, G.R., Bezuglova, O.S., Khabirov, I.K. (2022). Physical properties of the soils of Sibay city of the Republic of Bashkortostan. *Eurasian Soil Science*, 1, 27-35. (In Russian)

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51(7), 844-850.

Ufa. Respublika Bashkortostan. *Avtomobilnyi atlas*. (2008). Moscow: RUZ Ko. Publ. (In Russian)

Vázquez-Arias, A., Martín-Peinado, F.J., Parviainen, A. (2023). Effect of parent material and atmospheric deposition on the potential pollution of urban soils close to mining areas. *Journal of Geochemical Exploration*, 107131. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2022.107131>

Vodyanitskii, Y.N. (2010). Study of Zn and Pb carrier phases in soils by chemical fractionation and synchrotron x-ray analysis. *Agrokhimiya*, 8, 77-86. (In Russian)

Vodyanitskii, Y.N., Plekhanova, I.O., Prokopovich, E.V., Savichev, A.T. (2011). Soil contamination with emissions of non-ferrous metallurgical plants. *Eurasian Soil Science*, 2, 217-226. (In Russian)

Wu, L., Yue, W., Wu, J., Cao, C., Liu, H., Teng, Y. (2023). Metal-mining-induced sediment pollution presents a potential ecological risk and threat to human health across China: A meta-analysis. *Journal of Environmental Management*, 329, 117058. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117058>

Zavarzina, A.G., Demin, V.V., Danchenko, N.N., Artemyeva, Z.S., Kogut, B.M. (2021). Humic substances: hypotheses and reality (a review). *Eurasian Soil Science*, 12, 1826-1854. (In Russian)

Zavarzina, A.G., Kravchenko, E.G., Konstantinov, A.I., Perminova, I.V., Demin, V.V., Chukov, S.N. (2019). Comparison of the properties of humic acids extracted from soils by alkali in the presence and absence of oxygen. *Eurasian Soil Science*, 8, 880-891. (In Russian)