

УДК 550.42:631.41

DOI: 10.21782/GIPR0206-1619-2020-2(71-77)

С.Н. ПРОСЕКИН*, В.А. БЫЧИНСКИЙ*, К.В. ЧУДНЕНКО*, А.А. АМОСОВА*, Т.И. ЗНАМЕНСКАЯ**

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия, pros.sergey@gmail.com, val@igc.irk.ru, chud@igc.irk.ru, alena_amosova@mail.ru

**Институт географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 1, Россия, tiznam@mail.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПОЧВООБРАЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ

Исследования проводились в зоне воздействия Иркутского алюминиевого завода ОК «РУСАЛ». Почвенный покров на данной территории представлен серыми почвами средне- и легкосуглинистыми, с малой мощностью гумусового профиля. С помощью программного комплекса «Селектор» методами термодинамического моделирования рассчитаны стехиометрические формулы твердых минеральных растворов, гумусовых веществ и компонентов почвенных растворов, формирующихся под воздействием техногенной нагрузки. Определены легкорастворимые формы существования компонентов газопылевых выбросов и твердые фазы, накапливающиеся в почвах. Наиболее распространены такие конденсированные компоненты, как фторопатит и флюорит (CaF_2 , AlF_3). В водном растворе преобладают комплексные ионы ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}^0$, AlF_2^+ , AlF_4^-), высокая концентрация которых обусловлена присутствием в выбросах легкорастворимых соединений (NaF , KF , NH_4F). Физико-химические модели позволили установить, что в почвах, подверженных воздействию Иркутского алюминиевого завода, способно закрепиться 70–90 % от суммарного количества F и Na, поступивших на дневную поверхность. Следовательно, несмотря на высокую растворимость, эти поллютанты сорбируются почвой. Техногенная трансформация сопровождается незначительным увеличением pH (с 5,60 до 5,75), ростом количества смешаннослойных алюмосиликатов — смектитов и хлоритов (с 43 до 51 %), снижением содержания мусковита (с 14 до 12 %) и гумуса (с 3,42 до 3,32 %). С помощью имитационного моделирования оценено изменение фазово-компонентного состава почв под воздействием газопылевых выбросов при производстве алюминия. Установлено, что в серых почвах, подверженных техногенному воздействию, изменяется состав как минеральной матрицы почв, так и органического вещества. Основная роль принадлежит процессу кислотного гидролиза алюмосиликатов, агентами которого являются продукты разложения аморфизированных фторсодержащих поллютантов. Важнейшая особенность этого процесса — изменение состава глинистых минералов и гумуса. Увеличение содержания фтора и хлора в почвах приводит к росту количества метана в газовой фазе, но не повышает растворимость органических веществ.

Ключевые слова: физико-химическое моделирование, техногенное загрязнение почв, фториды, пылегазовые эмиссии предприятий, Иркутский алюминиевый завод, геоэкология.

S.N. PROSEKIN*, V.A. BYCHINSKY*, K.V. CHUDNENKO*, A.A. AMOSOVA*, T.I. ZNAMENSKAYA**

*A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 664033, Irkutsk, ul. Favorskogo, 1a, Russia, pros.sergey@gmail.com, val@igc.irk.ru, chud@igc.irk.ru, alena_amosova@mail.ru

**V.B. Sochava Institute of Geography, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 664033, Irkutsk, ul. Ulan-Batorskaya, 1, Irkutsk, Russia, tiznam@mail.ru

PHYSICOCHEMICAL FEATURES OF SOIL-FORMING PROCESSES IN CONDITIONS OF TECHNOGENIC LOAD

The investigations were made in the zone of influence of the Irkutsk UC RUSAL aluminum smelter. Soil cover on this territory is represented by gray medium and light loamy soils, with a small thickness of the humus profile. The stoichiometric formulas of solid mineral solutions, humic substances and components of soil solutions formed under the influence of technogenic load are calculated by thermodynamic modeling methods using the Selector software package. The readily soluble forms of existence of the components of gas and dust emissions and solid phases accumulating in soils were determined. The most common condensed components are fluorapatite and fluorite (CaF_2 and AlF_3). Complex ions ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}^0$, AlF_2^+ and AlF_4^-) are dominant in the aqueous solution, a high concentration of which is due to the presence of readily soluble compounds (NaF , KF and NH_4F) in emissions. In terms of physicochemical models it was determined that 70–90 % of the total amount of F and Na arriving at the day surface can be fixed in soils exposed to the Irkutsk aluminum smelter. Therefore, in spite of high solubility, these pol-

lutants are sorbed by soil. Technogenic transformation is accompanied by a slight increase in pH (from 5.60 to 5.75), an increase of the amount of mixed-layer aluminosilicates: smectites and chlorites (from 43 to 51 %), and by a decrease in muscovite content (from 14 to 12 %) and humus (from 3.42 to 3.32 %). Simulation modeling was used to assess changes in the phase-component composition of soils under the influence of gas and dust emissions from aluminum production. It was found that in gray soils experiencing the anthropogenic impact, the composition of the soil mineral matrix as well as of organic matter changes. A dominant main role is played by the process of acid hydrolysis of aluminosilicates whose agents are represented by decomposition products of amorphized fluorine-containing pollutants. The most important feature of this process is a change in composition of clay minerals and humus. An increase in fluorine and chlorine contents in soils leads to an increase of the amount of methane in the gas phase, rather than increasing solubility of organic substances.

Keywords: physicochemical modeling, technogenic pollution of soils, fluorides, dust and gas emissions of enterprises, Irkutsk aluminum smelter, geo-ecology.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений исследования техногенной трансформации почв является физико-химическое моделирование, включающее современные достижения геохимии, химической термодинамики, математического программирования, химии и минералогии.

Термодинамические свойства большинства ионных и комплексных форм элементов в почвенных растворах, а также минеральных фаз в настоящее время определены и широко используются в практических расчетах [1–3]. В последнее время появились данные по термодинамическим свойствам гумусовых веществ и их комплексов с металлами [2]. Наиболее существенный вклад в экспериментальное изучение взаимодействия поливалентных катионов с фульвокислотами внесли работы М. Шнитцера с соавторами [4, 5].

Железо, алюминий и некоторые другие элементы образуют с гумусом комплексные соединения, в которых металл входит в состав анионной части молекулы. В таком комплексном соединении часть карбоксильных и фенолгидроксильных групп остается свободной и проявляет способность к катионному обмену. По Л.Н. Александровой и др. [6], во внутренней сфере комплексной соли присутствуют Fe, Al, Cu, Ni, Zn, во внешней — Cu, Zn, Ca, Mg, Na, K. Однако существующие представления о закономерностях распределения катионов в составе гумусовых веществ до настоящего времени не получили количественной оценки. Поэтому в термодинамических расчетах следует учитывать, что способность соединений к миграции и аккумуляции зависит не только от природы гумусовых кислот и содержания металлов в почве [7], но и от состава почвенных растворов [8, 9].

Гуминовые вещества, взаимодействуя с коллоидами железа, алюминия и марганца, образуют хемосорбционные комплексы. Глинистые минералы также адсорбируют органические соединения через мостики катионов Fe^{3+} и Al^{3+} на поверхностях алюмосиликатов. В связи с этим необходимо выделение обеззоленных препаратов гумуса для определения их состава и термодинамических констант ионного обмена с комплексом поливалентных катионов. Поэтому в расчетах используются термодинамические свойства обеззоленных веществ.

В физико-химическую модель также включены данные по общему химическому составу, отображающие воздействие газопылевых выбросов алюминиевых производств, что позволяет определять состав почвенных растворов, равновесных с ними газов и твердых фаз. Следовательно, возможно оценить степень техногенного воздействия на почвы, поскольку определяются не только равновесные составы почвенных растворов и минеральных фаз, но и свойства гумусовых веществ.

Основная задача данной работы — определение методами физико-химического моделирования последствий загрязнения антропогенно преобразованных почв фторидами в условиях сильной нарушенности почвенного профиля.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Термодинамические расчеты выполнялись с помощью программного комплекса «Селектор», разработанного в Институте геохимии СО РАН И.К. Карповым и К.В. Чудненко. Программный комплекс включает блок, позволяющий рассчитывать стехиометрические формулы твердых минеральных растворов и гумусовых веществ [10]. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, необходимые для расчетов, взяты из встроенных в программный комплекс баз данных.

В физико-химических моделях используется поведение компонентов, подчиняющихся принципам полного или частичного равновесия: первичных и вторичных минералов, гумусовых веществ, продуктов техногенеза, представленных аморфными фазами, кремнеземом, карбонатами, сульфатами, хлоридами, фосфатами и фторидами. Растительные остатки и живое вещество в модели не учитываются.

Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства серой почвы в зоне воздействия пылеаэрозолей ИркаЗа ОК «РУСАЛ»

Глубина, см	рН сол.	Гумус, %	Обменные катионы, мг-экв/100 г почвы		Физический песок, %	Физическая глина, %	F ⁻ , мг/кг
			Ca ²⁺	Mg ²⁺			
0–10	5,60	3,42	8,00	17,00	43,50	56,50	950
10–20	5,80	—	7,00	8,00	—	—	332
20–30	6,20	—	9,00	7,00	—	—	407
30–40	6,30	—	12,00	6,00	—	—	720
40–50	6,50	—	14,00	6,00	—	—	350

Примечание. Прочерк — показатель не определяли.

Исследования проводились в зоне воздействия Иркутского алюминиевого завода (ИркаЗ) ОК «РУСАЛ», где почвенный покров представлен серыми почвами средне- и легкосуглинистыми, с малой мощностью гумусового профиля [11]. Для почв характерно длительное промерзание, близкая к нейтральной реакция среды, низкая степень оподзоленности (табл. 1, 2).

Экспериментальная площадка заложена в 1,5 км от г. Шелехова и в 400 м от границы территории ИркаЗа, в верхней части пологого склона северо-восточной экспозиции, естественная поверхность сильно нарушена. В травостое присутствуют злаки: мятлик, кострец; преобладает разнотравье: полынь обыкновенная, скерда, тысячелистник обыкновенный. Отбор почвенных проб производили послойно через каждые 10 см.

Физико-химические свойства исследуемых почв определяли по методикам, описанным в [12, 13]. По содержанию гумуса почвы зоны техногенеза уступают естественным, что объясняет их более низкую буферную способность [14]. Максимальное количество обменных катионов приурочено к гумусовым горизонтам почв. Элементный химический состав снегового покрова и почв установлен методом рентгенофлуоресцентного анализа на волнодисперсионном спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия) [15] с привлечением результатов масс-спектрометрии, полученных на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (ThermoElectron, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку продукты газопылевых выбросов поступают в почвы в основном в виде твердых фаз, то для перехода в нижележащие горизонты требуется время на их взаимодействие с почвенными растворами. Именно поэтому большая часть загрязняющих веществ задерживается на поверхности, а легкорастворимая перемещается по почвенному профилю.

Согласно А.И. Перельману [16], фтор и натрий являются сильными водными мигрантами. Величину подвижности этих элементов определяет прежде всего форма, в которой они присутствуют в пылеаэрозолях. Данные, представленные в работах [17–20], свидетельствуют, что в пылеаэрозольных выбросах ИркаЗа, поступающих в геосистему, растворимая часть фтора составляет около 80 %, натрия — более 50 %, алюминия — 4 %. Потому высокие концентрации фтора обнаруживаются по всему профилю почвы, где ПДК (10 мг/кг [21]) этого элемента превышены в 5–7 раз. По литературным данным [22], гумусовые вещества практически не связывают водорастворимый фтор, он остается легкоподвижным, тогда как в минеральной части почв, взаимодействуя с кальцием и алюминием, образует труднорастворимые соединения.

Таблица 2

Состав гумусово-аккумулятивного горизонта серой почвы

Компонент	Количество, моль	Компонент	Количество, моль
Be	0,000023	F	0,005496
V	0,000258	SiO ₂	1,101171
Cr	0,000329	Al ₂ O ₃	0,161944
Ni	0,000128	Fe ₂ O ₃	0,041533
Cu	0,000046	MnO	0,001999
Zn	0,000172	MgO	0,058771
Rb	0,000118	CaO	0,054021
Sn	0,0000023	Na ₂ O	0,037473
Pb	0,000011	K ₂ O	0,022825
Ba	0,000520	P ₂ O ₅	0,002044
Sr	0,000364	C _{6,544} H _{5,655} N _{0,193} S _{0,003} O _{0,8}	0,6

Таблица 3

Изменение сорбционных свойств гумуса под воздействием газопылевых выбросов

Степень протекания процесса	Стехиометрическая ячейка гумусовых веществ
7	$C_{20}H_9O_9N(K_{0,014}Na_{1,447}Ca_{0,629}Fe_{0,022}Mg_{0,041}Al_{0,04})$
6	$C_{20}H_9O_9N(K_{0,014}Na_{1,447}Ca_{0,629}Fe_{0,022}Mg_{0,041}Al_{0,04})$
5	$C_{20}H_9O_9N(K_{0,014}Na_{1,447}Ca_{0,629}Fe_{0,022}Mg_{0,041}Al_{0,04})$
4	$C_{20}H_9O_9N(K_{0,014}Na_{1,447}Ca_{0,628}Fe_{0,022}Mg_{0,041}Al_{0,04})$
3	$C_{20}H_9O_9N(K_{0,013}Na_{1,448}Ca_{0,619}Fe_{0,024}Mg_{0,041}Al_{0,044})$
2	$C_{20}H_9O_9N(K_{0,013}Na_{1,466}Ca_{0,539}Fe_{0,038}Mg_{0,041}Al_{0,073})$
1	$C_{20}H_9O_9N(K_{0,008}Na_{1,592}Fe_{0,108}Mg_{0,031}Al_{0,303})$

результаты оценки степени изменения исходного состава гумусово-аккумулятивного горизонта почвы приведены в табл. 3 (под степенью протекания процесса n понимается количество твердого вещества ($100 \text{ г} \cdot 10^{-n}$), взаимодействующего с 1 кг почвы и почвенного раствора). Они количественно характеризуют преобразования, произошедшие в равновесном почвенном растворе, гумусовом веществе и минеральных фазах почв. Состав органической составляющей гумуса в моделях с разной техногенной нагрузкой качественно сходен между собой, однако общее количество адсорбированных элементов существенно различается. Изменяется состав почвенных растворов, слоистых минералов и карбонатов, что свидетельствует об активном взаимодействии фторсодержащих отходов как на минеральное, так и на органическое вещество почв.

В описываемой модели рассматривается относительное время взаимодействия твердых аэрозолей с почвой. Заложены количественные параметры поступления поллютантов за годовой период (содержание в снеговом покрове, поступление в летний период). При этом масса почвы и почвенного раствора не меняется. На каждом следующем шаге моделирования (степени протекания процесса) количество пылеаэрозолей, взаимодействующих с почвой, возрастает, так как поступление происходит не одновременно, а в течение года. На последней стадии (степени) вся масса пылеаэрозолей вступает во взаимодействие. В большинстве случаев эта стадия не достигается в естественных условиях.

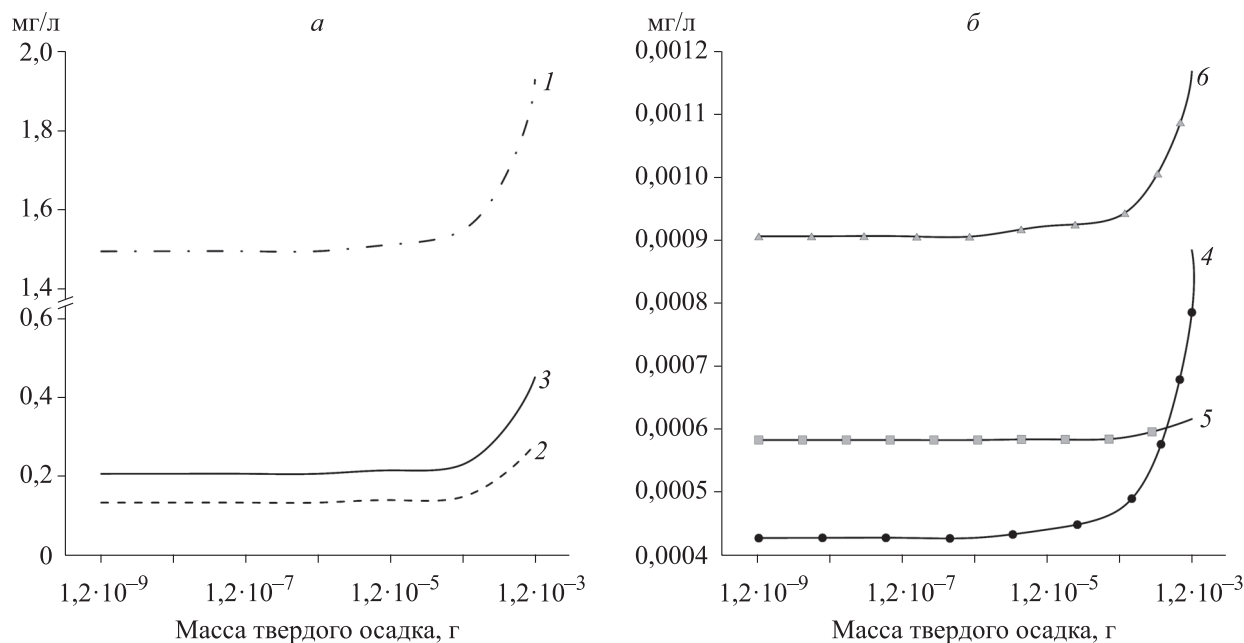


Рис. 1. Состав фторидов (а, б) в водных растворах серых почв, при поступлении годовичного количества загрязняющих веществ.

Компоненты: 1 — $Al(OH)_2F^0$, 2 — AlF_2^+ , 3 — AlF_4^- , 4 — AlF_2^+ , 5 — NaF^0 , 6 — HF^0 .

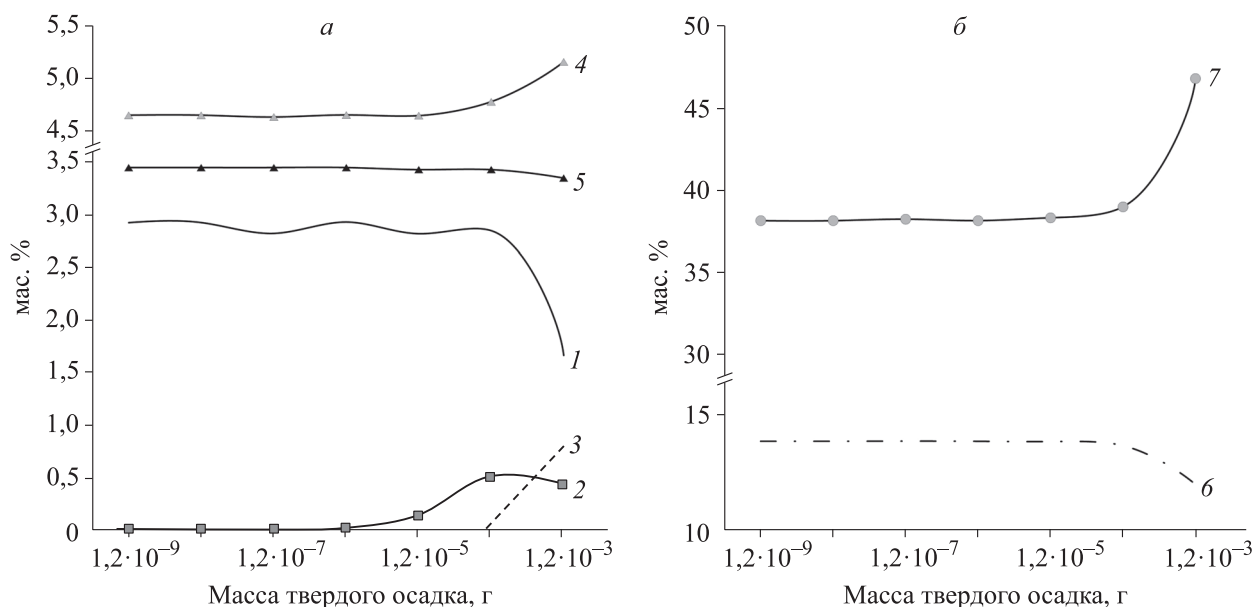


Рис. 2. Минеральный состав (а, б) серых почв при поступлении годовичного количества загрязняющих веществ.

Компоненты: 1 — кальцит, 2 — фторапатит, 3 — флюорит, 4 — хлориты, 5 — гумус, 6 — мусковиты, 7 — смектиты.

Обычно процесс замирает на второй или третьей степени протекания процесса, т. е. до 80 % большинства компонентов остается неизменным (кроме F и Na) (рис. 1).

Этот этап сопровождается незначительным увеличением pH (с 5,6 до 5,75) и существенным ростом таких ионов, как $Al(OH)_2F^0$, AlF^{2+} и HF^0 , увеличением количества смешаннослойных алюмосиликатов — смектитов и хлоритов (с 43 до 51 %), снижением количества мусковита (с 14 до 12 %) и гумуса (с 3,42 до 3,32 %). Наряду с закономерным усилением кислотного гидролиза изменяется состав вновь образующихся слоистых минералов. В них уменьшается доля калия, натрия, кальция, при относительном увеличении железа, магния и кремния. Поскольку основные компоненты газопылевых выбросов — натрий и фтор, происходит накопление фторапатита и (на завершающих стадиях) флюорита (рис. 2) [24]. Вследствие этого снижается содержание карбонатов.

Данные об изменении состава почв показывают, что концентрация Al, F, Fe в почвах существенно возрастает. Вновь образующиеся слоистые минералы — смектиты — отличаются высоким содержанием железа (табл. 4). Комплекс элементов, сорбированный гумусом, под воздействием поллютан-

Таблица 4

Изменение минерального состава гумусово-аккумулятивного горизонта серых почв под воздействием газопылевых выбросов

Фаза	Состав минералов	Степень протекания процесса						
		7	6	5	4	3	2	1
Карбонаты	$Ca_{0,95}Mn_{0,05}CO_3$	+	+	+	+	+	+	-
	$Ca_{0,92}Mn_{0,05}CO_3$	-	-	-	-	-	-	+
Мусковиты	$AlFe_{0,72}KMg_{0,29}Si_4O_{10}(OH)_2$	+	+	+	+	+	-	-
	$AlFe_{0,76}KMg_{0,24}Si_4O_{10}(OH)_2$	-	-	-	-	-	+	-
	$AlFeKMg_{0,005}Si_4O_{10}(OH)_2$	-	-	-	-	-	-	+
Смектиты	$Fe_{0,36}Al_{1,64}Si_4O_{10}(OH)_2$	+	+	+	+	+	-	-
	$Fe_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2$	-	-	-	-	-	+	-
	$Fe_{0,19}Al_{1,81}Si_4O_{10}(OH)_2$	-	-	-	-	-	-	+
Хлориты	$Al_4Mg_4Si_2O_{10}(OH)_8$	+	+	+	+	+	+	+

Примечание. «+» — минерал присутствует, «-» — отсутствует.

тов также меняется. В гумусе снижается содержание калия, магния, полностью выводится кальций, а железо, натрий и алюминий накапливаются (см. табл. 3).

Таким образом, в серых почвах, подверженных техногенному воздействию, протекают сложные процессы преобразования продуктов техногенеза и формирования аутигенных минералов. Решающую роль в мобилизации элементов играет процесс кислотного гидролиза алюмосиликатов, агентами которого служат продукты разложения аморфизированных частиц техногенного происхождения, в том числе фторсодержащих. Наиболее важной особенностью этого процесса является изменение состава глинистых минералов и гумуса. При этом с увеличением содержания фтора и хлора в почвенном растворе растворимость органических веществ не изменяется, но растет количество метана в почвенной (защемленной) атмосфере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химические модели позволили определить формы существования компонентов газопылевых выбросов в растворе и твердых фазах, которые способны накапливаться в почвах. Согласно данным термодинамических расчетов, наиболее распространенными формами фтора являются фторапатит и флюорит (CaF_2 , AlF_3). В водном растворе преобладают комплексные ионы ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}^0$, AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_4^-), их высокая концентрация в почвенных растворах обусловлена присутствием легкорастворимых фторидов (NaF , KF , NH_4F) в газопылевых выбросах. Количество глинистых минералов также оказывает большое влияние на распределение фтора в почвенном профиле.

В результате моделирования процессов техногенной трансформации почв выявлено, что в почвах, подверженных воздействию ИркаЗа, способно закрепиться 70–90 % от суммарного количества F и Na, выпавших на дневную поверхность в течение года. Несмотря на высокую растворимость, эти поллютанты активно сорбируются почвой.

Таким образом, на основе валового химического состава почвы рассчитаны компонентный состав водных растворов, стехиометрические формулы гумусовых веществ и кристаллохимические формулы слоистых минералов почв, образующихся в результате воздействия газопылевых выбросов при производстве алюминия. Полученные результаты позволяют детально исследовать изменение состава гумусовых веществ под воздействием промышленных фторсодержащих выбросов.

Работа выполнена в рамках комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН по проекту IX.130.3.2 (0350–2019–0011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпов И.К., Чудненко К.В., Кулик Д.А., Авченко О.В., Бычинский В.А. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования // Геохимия. — 2001. — № 11. — С. 1207–1219.
2. Шоба В.Н., Чудненко К.В. Ионообменные свойства гумусовых кислот // Почвоведение. — 2014. — Т. 47, № 8. — С. 921–931.
3. Terri L. Woods, Robert M. Garrels. Thermodynamic Values at Low Temperature for Natural Inorganic Materials. — New York: Oxford, 1987. — 242 p.
4. Gamble D.S., Schnitzer M., Hoffman I. Cu^{2+} -fulvic acid chelation equilibrium in 0.1 m KCl at 25.0 °C // Canadian Journ. of Chemistry. — 1970. — Vol. 48, N 20. — P. 3197–3204.
5. Schnitzer M., Hansen E.H. Organo-metallic interactions in soils: 8 An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes // Soil Science. — 1970. — Vol. 109, N 6. — P. 333–340.
6. Александрова Л.Н., Дорфман Э.М., Юрлова О.В. Органоминеральные производимые гумусовых веществ в почве // Гумусовые вещества почвы. — Л.; Пушкин, 1970. — С. 157–197.
7. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. — 323 с.
8. Орлов Д.С. Химия почв. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. — 374 с.
9. Pearson R.W. Introduction to symposium-the soil solution // Science Soc. Amer. Proc. — 1971. — Vol. 35. — P. 417–420.
10. Чудненко К.В., Карпов И.К. Селектор — Windows. Программное средство расчета химических равновесий минимизацией термодинамических потенциалов: Краткая инструкция. — Иркутск: Изд-во Ин-та геохимии СО РАН, 2003. — 90 с.
11. Козлова А.А., Лопатовская О.Г., Гранина Н.И., Чипанина Е.В., Кучменко Е.В., Бобров А.Н. Фторидное загрязнение серых лесных почв, находящихся в зоне влияния Иркутского алюминиевого завода // Изв. Ирк. ун-та. — 2011. — Т. 4, № 1. — С. 87–94.

12. **Агрохимические** методы исследования почв: Руководство / Под ред. А.В. Соколова — М.: Наука, 1975. — 656 с.
13. **Аринушкина Е.В.** Руководство по химическому анализу почв. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. — 487 с.
14. **Соколова Л.Г., Звягинцева Е.Н., Зорина С.Ю., Ковалёва Н.Н., Помазкина Л.В.** Временные изменения свойств загрязненных фторидами алюминиевого производства серых лесных пахотных почв и возможность их самоочищения // Успехи современной биологии. — 2011. — Т. 131, № 6. — С. 606–612.
15. **Амосова А.А., Пантеева С.В., Татаринов В.В., Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л.** Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг // Аналитика и контроль. — 2015. — Т. 19, № 2. — С. 130–138.
16. **Перельман А.И.** Геохимия элементов в зоне гипергенеза. — М.: Недра, 1972. — 288 с.
17. **Давыдова Н.Д.** Анализ состояния геосистем в зоне воздействия пылегазовых эмиссий // Тренды ландшафтно-геохимических процессов в геосистемах юга Сибири. — Новосибирск: Наука, 2004. — С. 91–104.
18. **Давыдова Н.Д.** Дифференциация техногенных веществ в степных геосистемах // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. — 2006. — № 2 (2). — С. 93–102.
19. **Нечаева Е.Г., Белозерцева И.А., Напрасникова Е.В., Воробьёва И.Б., Давыдова Н.Д., Дубынина С.С., Власова Н.В.** Мониторинг и прогнозирование вещественно-динамического состояния геосистем сибирских регионов. — Новосибирск: Наука, 2010. — 315 с.
20. **Белозерцева И.А.** Мониторинг загрязнения окружающей среды в зоне воздействия Иркутского алюминиевого завода // Вода: химия и экология. — 2013. — № 10. — С. 33–38.
21. **Постановление** главного гос. санитарного врача РФ от 23 января 2006 г. № 1 «О введении в действие гигиенических нормативов ГН 2.1.7.2041-06» [Электронный ресурс]. — <http://docs.cntd.ru/document/901966754> (дата обращения 10.12.2018).
22. **Кремленкова Н.П., Гапонюк Э.И.** Изменение состава гумуса и ферментативной активности почв под влиянием фторида натрия // Почвоведение. — 1984. — № 11. — С. 73–77.
23. **Шоба В.Н., Карпов И.К.** Физико-химическое моделирование в почвоведении. — Новосибирск: Редакц.-полиграф. объедин. СО РАСХН, 2004. — 180 с.
24. **Просекин С.Н., Филимонова Л.М.** Физико-химическая модель как способ геоэкологического прогноза и контроля состояния окружающей среды // Успехи современной науки и образования. — 2017. — Т. 8, № 2. — С. 200–207.

Поступила в редакцию 24.12.2018

После доработки 18.03.2019

Принята к публикации 25.12.2019