

УДК 504.064.36:550.4; 504.064.36:574

ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД АВЗЯНСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО РАЙОНА РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН

Казбулатова Гульфия Мавлетовна¹,
kazbulatova@mail.ru

Мичурин Сергей Васильевич¹,
s_michurin@mail.ru

Карамова Алсу Мусаевна¹,
alsu.2013@bk.ru

¹ Уфимский Федеральный исследовательский центр РАН,
Россия, 450077, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 16/2.

Актуальность. Мониторинг уровней химических веществ в поверхностных водах горнорудных районов и экологическая оценка их состояния являются важнейшими мерами по обеспечению качества питьевой воды и снижению рисков для здоровья населения. Вместе с тем на сегодняшний день сведения о концентрациях тяжелых металлов и металлоидов в поверхностных водах Авзянского золоторудного района отсутствуют.

Цель: определение содержаний микроэлементов, в том числе тяжелых металлов и металлоидов, выявление причин, которые приводят к их увеличению в поверхностных водах Авзянского золоторудного района, и оценка экологического риска здоровью населения.

Объекты: поверхностные воды в среднем течении рек Большой Авзян и Большой Инзер и их притоков, дренирующих как известные месторождения коренного и россыпного золота Авзянского золоторудного района, так и предполагаемые золоторудные участки.

Методы: атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой.

Результаты. Поверхностные воды Авзянского золоторудного района характеризуются неблагоприятным экологическим состоянием. Основным загрязняющим элементом является сурьма, превышающая предельно допустимую концентрацию в 1,2...7,6 раз во всех отобранных пробах. Уровень загрязнённости вод этим элементом в большинстве проб является высоким и экстремально высоким. По результатам исследований построена карта степени загрязнённости поверхностных вод сурьмой. Во многих случаях отмечается в среднем 1,6...5,0-кратное превышение предельно допустимой концентрации по железу, марганцу, вольфраму, меди, алюминию, ванадию, в единичных пробах – по мышьяку и молибдену. Локально установлены участки экстремально высокой загрязнённости по алюминию, молибдену, высокого уровня загрязнённости – по вольфраму. По значениям коэффициентов комплексности загрязнённости (8,7...30,4 %) и показателям коэффициентов комплексности высокого и экстремально высокого уровней загрязнения (до 4,3 %) поверхностные воды Авзянского золоторудного района являются умеренно токсичными и относятся к I–II категории загрязнённости. На основе значений суммарных коэффициентов опасности определен неканцерогенный риск для здоровья населения, который заключается в возможных неблагоприятных последствиях и связан в основном с высокими концентрациями сурьмы в воде. Увеличение концентраций загрязняющих элементов в поверхностных водах обусловлено природными (геогенными) факторами – геохимическими и минералогическими особенностями горных пород, участвующих в геологическом строении месторождений и рудопроявлений Авзянского золоторудного района. Концентрации мышьяка закономерно повышаются в притоках реки Большой Авзян, образуя вблизи золоторудных месторождений локальные потоки рассеяния. Миграционная способность сурьмы по сравнению с мышьяком проявлена в большей степени. Преобладающими растворенными формами мышьяка являются оксианионы HAsO_4^{2-} и H_2AsO_4^- , сурьмы – $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. Увеличение концентраций этих металлоидов в реке Большой Авзян и ее притоках связано с растворением силикатных минералов и гидроксидов железа, а также с растворением пиритсодержащих карбонатных пород суранской свиты. Ведущие в настоящее время разработки месторождений коренного и россыпного золота не оказывают большого влияния на увеличение содержаний этих элементов в поверхностных водах.

Ключевые слова:

Авзянский рудный район, золото, поверхностные воды, Большой Авзян, Большой Инзер, сурьма, мышьяк.

Введение

Загрязнение природных вод тяжелыми металлами (Pb, Hg, Cd, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn и др.) и металлоидами (As, Sb, Te и др.) – элементами-спутниками Au в месторождениях золота – является экологической проблемой. Многие исследования [1–4] посвященные качеству воды в золоторудных районах, свидетельствуют о высоких концентрациях в ней Fe, Zn, As, Sb и некоторых других элементов, что определяет высокий риск для здоровья населения и серьезно ограничивает доступ человека к чистой питьевой воде. Из-

вестно [5–8], что длительное воздействие тяжелых металлов и металлоидов может вызывать поражение нервной, пищеварительной, дыхательной, сердечно-сосудистой, костной, репродуктивной и эндокринной систем. Некоторые из них обладают канцерогенным действием, приводящим к онкозаболеваниям. Например, As в высоких концентрациях является самым ядовитым и вызывает рак кожи, мочевого пузыря и легких, имеет влияние на развитие диабета и сердечно-сосудистых заболеваний, а Sb способна накапливаться в организме и оказывать раздражающее действие, снижать активность многих ферментов, участ-

вующих в жировом, белковом и углеводном обмене [8, 9]. Вместе с тем металлоиды As и Sb являются биологически значимыми элементами, и суточная потребность человека в них составляет порядка 50 мкг.

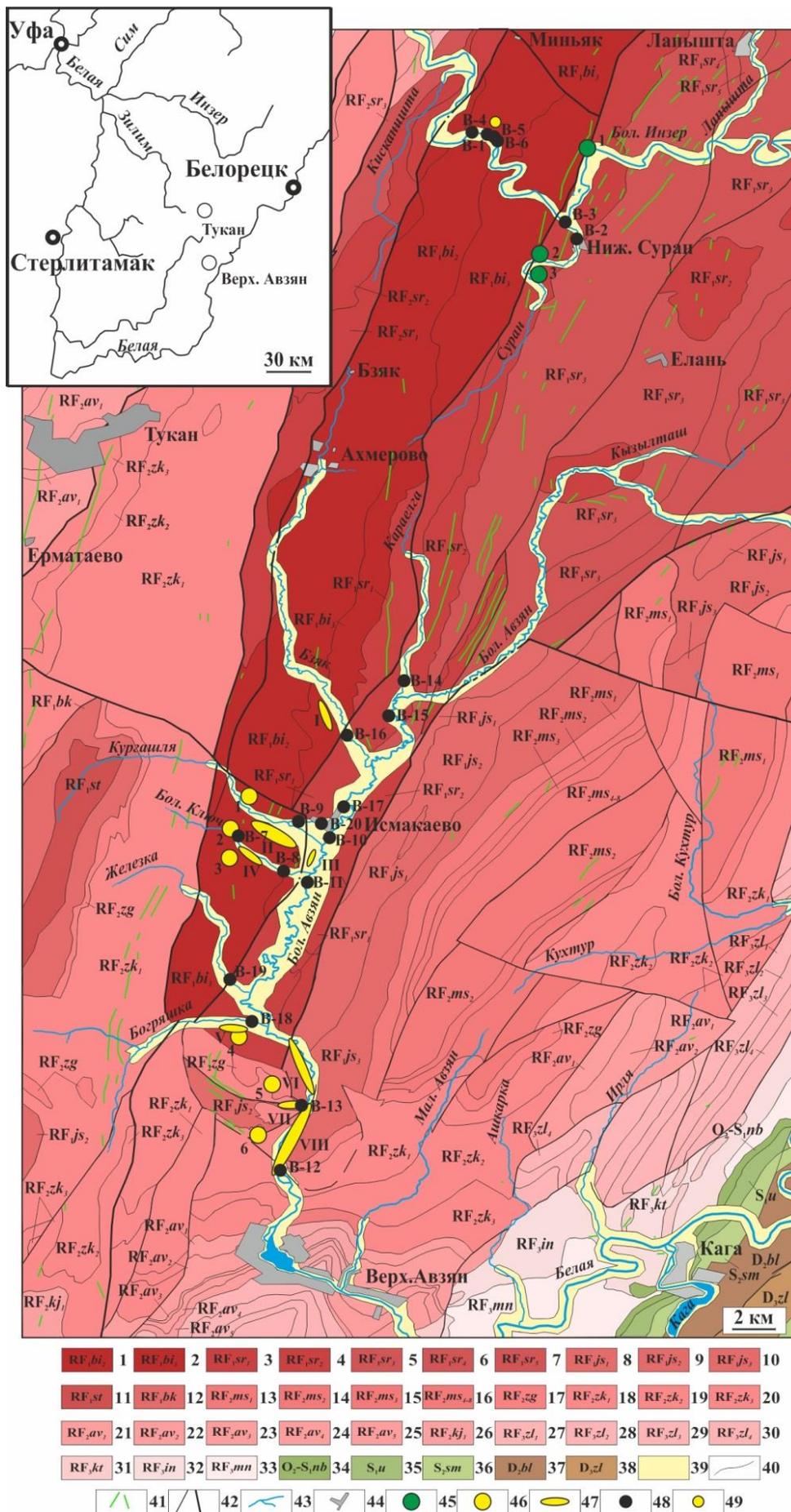
Загрязнение рек тяжелыми металлами и металлоидами может иметь как природный, так и антропогенный характер. Природные (геогенные) факторы обусловлены присутствием в горных породах повышенных количеств тех или иных токсичных элементов. При антропогенном влиянии главными источниками загрязнения выступают горнодобывающая и обрабатывающая отрасли промышленности, а также сельскохозяйственная деятельность. Часто значительное превышение ПДК экологически опасных элементов устанавливается вблизи действующих или заброшенных рудников [2]. В зонах окисления золоторудных месторождений в результате их промышленной разработки или в процессе физического и химического

выветривания горных пород тяжелые металлы и металлоиды могут попадать в почвы, подземные и поверхностные воды и оказывать токсическое и канцерогенное влияние на здоровье населения. Поэтому проблема загрязнения окружающей среды в золоторудных районах является актуальной, и в последнее время ей уделяется пристальное внимание [9–16].

Объектами нашего исследования являлись воды рек Большой Авзян и Большой Инзер и их притоков, дренирующих месторождения и проявления золота и флюорита в Авзянском золоторудном районе (АЗР) (рис. 1). Целью исследования являлось определение содержания микроэлементов в поверхностных водах АЗР, в том числе тяжелых металлов и металлоидов, и в случае их высоких концентраций, выявление причин, которые приводят к их увеличению, а также оценка экологического риска здоровью населения близлежащих сел – Исмакаево и Верхний Авзян.

Рис. 1. Геологическая карта южной части Ямантауского антиклинория (по [17] с небольшими изменениями и дополнениями), положение месторождений и рудопроявлений золота и флюорита, а также точки отбора проб из рек Большой Авзян, Большой Инзер и их притоков: 1–12 – отложения нижнего рифея, свиты: 1–2 – большеинзерская, подсвиты: 1 – средняя, 2 – верхняя; 3–7 – суранская, подсвиты: 3 – миньянская, 4 – бердагуловская, 5 – ангастакская, 6 – сердаукская, 7 – лапыштинская; 8–10 – юшинская, подсвиты: 8 – вязовская, 9 – багарыштинская, 10 – сухинская; 11 – саткинская; 12 – бакальская; 13–26 – отложения среднего рифея, свиты: 13–16 – машакская, подсвиты: 13 – кузьелгинская, 14 – казавдинская, 15 – быковская, 16 – малошатакская (верхняя); 17 – зигальгинская; 18–20 – зигазино-комаровская, подсвиты: 18 – серегинская, 19 – амбарская, 20 – туканская; 21–25 – авзянская, подсвиты: 21 – катаскинская, 22 – малоинзерская, 23 – ушаковская, 24 – куткурская, 25 – реветская; 26 – кужинская, нижняя подсвита; 27–33 – отложения верхнего рифея, свиты: 27–30 – зильмердакская, подсвиты: 27 – бирьянская, 28 – нугушская, 29 – лемезинская, 30 – бедерышинская; 31 – катавская; 32 – инзерская; 33 – миньярская; 34–38 – отложения палеозоя, свиты: 34 – набиуллинская; 35 – узьянская; 36 – серменевская; 37 – бельская; 38 – зилаирская; 39 – четвертичные отложения; 40 – границы свит; 41 – дайки магматических пород; 42 – тектонические нарушения разного порядка; 43 – реки и ручьи; 44 – населенные пункты; 45 – месторождения и проявления флюоритов (I – Суранское, 2 – Суран-2, 3 – Большеинзерское); 46 – месторождения и рудопроявления коренного золота (I – Кургашлинское, 2 – Улюк-Бар, 3 – Рамеева жила, 4 – Богряшка; 5 – Калашиникова жила; 6 – Горный Прииск); 47 – месторождения россыпного золота (I – Карасмаякское, II – Кургашлинское, III – Надеждинское, IV – Большой Ключ, V – Богряшка, VI – Рыжова Поляна, VII – Каменный ключ, VIII – Авзянское); 48 – точки отбора проб поверхностных вод АЗР; 49 – предполагаемый золоторудный участок [18]

Fig. 1. Geological map of the southern part of the Yamantau anticlinorium (according to [17] with minor changes and additions), the position of deposits and ore occurrences of gold and fluorite, as well as sampling points from the Bolshoy Avzyan, Bolshoy Inzer rivers and their tributaries: 1–12 – deposits of the Lower Riphean, formations: 1–2 – Bolsheinzer, subformations: 1 – middle, 2 – upper; 3–7 – Suran, subformations: 3 – Minyak, 4 – Berdagul, 5 – Angastak, 6 – Serdauk, 7 – Lapyshita; 8–10 – Yusha, subformations: 8 – Vyazov, 9 – Bagaryshita, 10 – Sukhin; 11 – Satka; 12 – Bakal; 13–26 – deposits of the Middle Riphean, formations: 13–16 – Mashak, subformations: 13 – Kuzelga, 14 – Kazavda, 15 – Bykov, 16 – Maloshatak (upper); 17 – Zigalga; 18–20 – Zigazino-Komarovo, subformations: 18 – Seregin, 19 – Ambar, 20 – Tukan; 21–25 – Avzyan, subformations: 21 – Kataskin, 22 – Maloinzer, 23 – Ushak, 24 – Kutkur, 25 – Revet; 26 – Kuzhin, lower subformation; 27–33 – deposits of the Upper Riphean, formations: 27–30 – Zilmerdak, subformations: 27 – Biryannaya, 28 – Nugush, 29 – Lemezina, 30 – Bederyshina; 31 – Katav; 32 – Inzer; 33 – Minyar; 34–38 – Paleozoic deposits, formations: 34 – Nabiullin; 35 – Uzyan; 36 – Sermen; 37 – Belsk; 38 – Zilair; 39 – quaternary deposits; 40 – boundaries of formations; 41 – dikes of igneous rocks; 42 – different order tectonic disturbances; 43 – rivers and streams; 44 – settlements; 45 – deposits and occurrence of fluorites (I – Suran, 2 – Suran-2, 3 – Bolsheinzer); 46 – deposits and ore occurrences of indigenous gold (I – Kurgashlya, 2 – Uluk-Bar, 3 – Rameev Vein, 4 – Bogryashka; 5 – Kalashnikov Vein; 6 – Gorny Priisk); 47 – placer gold deposits (I – Karasmayak, II – Kurgashlya, III – Nadezhdinsk, IV – Bolshoy Klyuch, V – Bogryashka, VI – Ryzhova Polyana, VII – Kamenny Klyuch, VIII – Avzyan); 48 – sampling points for surface water of the AGR; 49 – proposed gold ore area [18]



В административном плане АЗР располагается в Белорецком районе Республики Башкортостан. Реки Большой Авзян и Большой Инзер питают реку Белая, основную водную артерию республики (рис. 1). В ее верхнем течении, севернее и южнее г. Белорецка, поверхностные воды из-за промышленного стока имеют высокое содержание Mn, Fe, Cu, Zn, превышающих ПДК в 4–15 раз, определяющих ее умеренную токсичность и имеющих межгодовую тенденцию к возрастанию концентраций [19, 20]. По данным госстата Республики Башкортостан [21] по демографическим показателям Белорецкий район с 2010 по 2020 гг. характеризуется одним из наиболее высоких коэффициентов смертности (15,6...18,0). Вместе с тем на сегодняшний день сведения о концентрациях опасных для здоровья и жизни человека тяжелых металлов и металлоидов в поверхностных водах АЗР и их влиянии на заболеваемость населения отсутствуют.

Материалы и методы исследования

АЗР располагается в 70–80 км юго-западнее г. Белорецка. Нами изучено распределение микроэлементов в правых притоках и в среднем течении реки Большой Авзян, дренирующих рудопоявления и месторождения коренного (Горный Прииск, Калашникова жила, Богряшка, Рамеева жила, Улюк-Бар, Кургашлинское) и россыпного (Карасмаякское, Кургашлинское, Надеждинское, Большой Ключ, Богряшка, Рыжова Поляна, Каменный ключ, Авзянское) золота (рис. 1). Кроме того, для сравнительного анализа изучено распределение микроэлементов в среднем течении реки Большой Инзер и ее притоках, дренирующих Суранское селлаит-флюоритовое месторождение, месторождение флюорита Суран-2 и проявление флюорита Большейинзерское, а также предполагаемый [18] золоторудный участок, в котором ранее описаны находки золота [22]. В настоящее время недропользователями открытым способом разрабатываются месторождения коренного и россыпного золота (Улюк-Бар – ООО «СтройТехИнвест», Надеждинское – ООО «БашСпецРесурс»), а также флюорита (Суранское месторождение – ООО «УГК»). На других золоторудных объектах (Горный Прииск, Рамеева жила, Кургашлинское) ведутся поисково-оценочные работы.

В геолого-структурном плане месторождения и рудопоявления АЗР расположены в Ямантауском антиклинории. Они приурочены к единой структурно-формационной зоне сочленения региональных субмеридиональных Караташского и Восточно-Суранского разломов, в которой обнажаются песчаники, низкоуглеродистые глинистые сланцы, известняки и доломиты преимущественно большеинзерской (средняя и верхняя подсвиты) и суранской (миньякская и бердагуловская подсвиты) свит нижнего рифея (рис. 1).

Руды коренных золоторудных объектов АЗР относятся главным образом к малосульфидному золото-кварцевому (месторождение Улюк-Бар, рудопоявления Кургашлинское, Рамеева жила, Калашникова жила), а также к золото-сульфидно-кварцевому (месторождение Горный Прииск) и золото-сульфидному

(рудопоявление Богряшка) типам [18, 23, 24]. Минералогический состав руд представлен кварцем, железистыми карбонатами, сульфидами (пиритом, пирротином, халькопиритом, галенитом и др.) и сульфосарсенидами (арсенопиритом, герсдорфитом).

Пробы воды из рек Большой Авзян и Большой Инзер, а также их притоков и из колодца в селе Исмакеево отобраны в июле–августе 2021 г. Положение точек отбора показано на рис. 1. Отбор проведен согласно ГОСТу [25]. В воде измерялись кислотность рН-метром РН-009 и окислительно-восстановительный потенциал ОВП-метром ОРР-2069 (Kelilong Electron, Китай), общая минерализация – TDS-3 (KeUnion, Китай). Отфильтрованные пробы консервировали путем добавления концентрированной азотной кислоты (3 мл HNO₃ на 1000 мл воды).

В поверхностных водах АЗР (n=20) определяли содержания 23 элементов (тяжелые металлы: Mo, Ba, W, U, Ti, Fe, Sr, Ni, V, Cu, Cr, Mn, Zn; металлоиды: As, Sb; другие металлы и неметаллы: Li, B, Na, Mg, Al, Si, P, Ca). Измерения проводили в ЦКД КМТНХ Института нефтехимпереработки (г. Уфа) спектральным атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (метод ИСП-АЭС) на спектрометре ICPE-9000 (Shimadzu, Япония), аналитик А.М. Карамова. Предел обнаружения для Li, B, Mg, Sr, Mo, Ba, W, Fe, Ca, V, Cr, Mn, Ni, Ti, Cu, Zn составлял 1 мкг/л, для Na, Al, Si, P, As, Sb, U – 5 мкг/л. Контроль измерений осуществляли с использованием многоэлементного раствора с концентрациями 5, 50, 100, 250, 500 мкг/л, приготовленного из четырех сертифицированных многоэлементных и одноэлементных стандартных растворов (High-Purity Standards, США). В пробах воды также определяли Pb, Sc, Co, Sn, Cd, Zr, Th, Be, Y, Se, Hf, Ta и редкоземельные элементы, однако их содержания оказались ниже предела обнаружения и в статье они не рассматриваются.

В случае использования водных объектов или их участков одновременно для разных целей, согласно [26], к воде предъявляются наиболее жесткие нормативы. Воды реки Большой Авзян население использует для хозяйственно-бытовых нужд, купания и ловли рыбы, ее пьет домашний скот. В период с 1998 по 2007 гг. реки Большой Авзян, Большой Инзер и Суран относились к водным объектам, имеющим ценное рыбохозяйственное значение [27]. Из ценных видов рыб в реке Большой Авзян водится хариус, в реке Большой Инзер – хариус и таймень, а в реке Суран – форель. Исходя из этого нами использовались ПДК химических веществ в воде хозяйственно-питьевых и культурно-бытовых водных объектов по гигиеническим нормативам [28] и рыбохозяйственных водных объектов по рыбохозяйственным нормативам [29].

Для оценки состояния поверхностных вод АЗР рассчитывались коэффициенты комплексности загрязненности (K_к), кратность превышения ПДК (β), коэффициент комплексности высокого уровня загрязненности воды (K_{ВЗ}) и коэффициент комплексности экстремально высокого уровня загрязненности воды (K_{ЭВЗ}). По этим параметрам проводилась оценка

загрязнённости поверхностных вод АЗР согласно методическим указаниям [30]. При расчете показателей загрязнённости учитывался перечень определяемых элементов.

Оценка неканцерогенного риска здоровью населения проводилась путем расчета коэффициента опасности (HQ_{ing}) при приеме внутрь по уравнению [31]:

$$HQ_{ing} = \frac{D_{ing}}{RfD_{ing}},$$

где D_{ing} – средняя суточная доза, или поступление при приеме внутрь (мкг/кг/сут), рассчитанная по [32] с учетом измеренной концентрации металла или металлоида в воде, скорости приема внутрь для взрослых и для детей в единицу времени, частоты, продолжительности и среднего времени воздействия, средней массы тела взрослых и детей; RfD_{ing} – референтная (безопасная) доза, равная для As – 0,3; Sb – 0,4; Cu – 5; Cr – 1500; Mn – 140; Zn – 300; Mo – 5; Ni – 20 мкг/кг/сут по [1].

Расчет проводился по каждому элементу из группы тяжелых металлов и металлоидов, установленные концентрации которых были выше предела обнаружения. Значение коэффициента опасности $HQ_{ing} \leq 1$ указывает на то, что неблагоприятные последствия для здоровья маловероятны; $HQ_{ing} > 1$ – на возможные неблагоприятные последствия для здоровья; $HQ_{ing} > 10$ – на высокий хронический риск.

Суммарный неканцерогенный риск, учитывающий воздействие всех веществ, рассчитывался по уравнению:

$$HI_{ing} = \sum_{i=1}^n HQ_{ing},$$

где HI_{ing} – индекс опасности при приеме внутрь; n – общее количество рассматриваемых химических элементов.

Результаты исследования и их обсуждение

Воды рек Большой Авзян, Большой Инзер и их притоков в целом имеют среду близкую к нейтральной – значения pH варьируют от 6,85 до 7,18. Величина Eh колеблется от 212 до 286 mV. По химическому составу они являются гидрокарбонатно-кальциевыми и обладают минерализацией от 90 до 270 мг/л.

Содержания элементов в поверхностных водах АЗР приводятся в таблице. Большинство элементов (Li, B, Na, Mg, Si, P, Ca, Ti, Cr, Ni, Zn, Sr, Ba, U) имеют низкие содержания в воде, значительно меньше ПДК. Превышение ПДК установлено для Al ($\beta_{cp}=5,1$; $n=6$), V ($\beta_{cp}=1,7$; $n=5$), Mn ($\beta_{cp}=2,6$; $n=14$), Fe ($\beta_{cp}=2,5$; $n=15$), Cu ($\beta_{cp}=1,6$; $n=7$), As ($\beta_{cp}=1,6$; $n=3$), Mo ($\beta_{cp}=3,5$; $n=2$), Sb ($\beta_{cp}=3,5$; $n=20$), W ($\beta_{cp}=4,7$; $n=12$). Наиболее часто превышают ПДК Sb, Fe, Mn, W.

В притоках реки Большой Инзер ($n=3$) содержания Sb и As составляют соответственно 5–19 и ≤ 5 –11 мкг/л, в реке Большой Инзер ($n=3$) – 17–28 и ≤ 5 мкг/л. В притоках реки Большой Авзян ($n=8$) концентрации Sb и As равны соответственно 5–38 и ≤ 5 –19, в реке Большой Авзян ($n=5$) – 6–31 и ≤ 5 , в колодце села Исмакаево – 14 и ≤ 5 .

Сравнение полученных данных по содержанию химических элементов в поверхностных водах АЗР с нормативными ПДК в водах хозяйственно-питьевого,

культурно-бытового и рыбохозяйственного значения выявило, что во всех точках отбора наблюдается их превышение (таблица). Уровень загрязнённости вод по Sb (превышение ПДК в 1,2...7,6 раз во всех отобранных пробах) в большинстве случаев является высоким и экстремально высоким. В воде из колодца в с. Исмакаево содержание Sb превышает ПДК в 2,8 раза. Кроме того, экстремально высокие загрязнённости отмечаются локально: по Al ($\beta=12,7$) в ручье Большой Ключ вблизи месторождения Улюк-Бар и по Mo ($\beta=5$) в безымянном ручье рядом с предполагаемым золоторудным участком (пробы В-7 и В-1 соответственно, таблица). В последнем случае здесь же установлен высокий уровень загрязнённости по W ($\beta=15$). В целом из проанализированных элементов Al, W и Mo имеют наиболее высокие средние значения кратности превышения ПДК.

Помимо Sb в более половине проб отмечается превышение ПДК по Fe, Mn, W. Примерно треть проанализированных проб характеризуется более высоким по сравнению с ПДК содержанием Cu, Al, V, а в единичных пробах – As и Mo. Вместе с тем по кратности превышения ПДК по этим элементам поверхностные воды АЗР нельзя отнести к высоко и экстремально высоко загрязненным. По показателю Kк они являются умеренно токсичными и относятся к I–II категории загрязнённости [30].

В целом коэффициенты комплексности высокого ($K_{вз}$) и экстремально высокого ($K_{эвз}$) уровней загрязнённости в поверхностных водах АЗР достигают 4,3 % (таблица) и являются незначительными. Вода по этим показателям обладает сравнительно невысокой степенью загрязнения и может быть отнесена к I категории загрязнённости [30].

Наиболее сильно загрязняющим элементом поверхностных вод АЗР является Sb. Экстремально высокие уровни загрязнённости по Sb имеют пробы воды, отобранные: из реки Большой Инзер вблизи устья ручья Суран; из реки Большой Авзян, вблизи устья ручья Большой Ключ; из ручьев Караелга и Железка (рис. 2). Наиболее высоким коэффициентом комплексности загрязнённости ($K_k=26,1...30,4$ %, таблица) обладают воды ручья Большой Ключ вблизи месторождения Улюк-Бар и воды безымянного ручья, впадающего в реку Большой Инзер рядом с предполагаемым золоторудным участком. Следовательно, они обладают худшим качеством по сравнению с остальными.

Потребление загрязненной токсичными элементами воды реки Большой Авзян может подвергать риску заболеваний население близлежащих сел Исмакаево и Верхний Авзян, общее количество жителей которых превышает 2300 человек. Для достижения эффективной оценки воздействия качества воды на здоровье недостаточно сравнительного анализа концентраций загрязняющих веществ с их ПДК. Она должна проводиться с использованием методов, позволяющих оценивать риски на основе токсичности тяжелых металлов и металлоидов в воде. Нами для оценки использовались данные по питьевой воде из колодца в с. Исмакаево, а также данные по воде из реки Большой Авзян.

Неканцерогенный риск для здоровья населения был определен на основе значений суммарных коэффициентов опасности $H_{i,ng}$, которые для взрослых оказались равными 1,1...1,3, для детей – 4,0...4,9. Это указывает на возможные неблагоприятные последствия для здоровья населения, связанные главным образом с высо-

кими концентрациями Sb в воде. Причем для детей неканцерогенный риск выше, поскольку они потребляют больше воды на единицу массы тела и более уязвимы к последствиям от потребления загрязненной воды, чем взрослые. Взрослое население мало подвержено риску неканцерогенных воздействий.

Таблица. Содержания химических элементов в поверхностных водах Авзянского золоторудного района и коэффициенты, характеризующие уровень их загрязненности

Table. Content of chemical elements in the surface waters of the Avzyan gold region and the coefficients characterizing the level of their pollution

Показатель Indicator	ПДК, мкг/л MAC, µg/l	Концентрация элемента в точке отбора, мкг/л/Element concentration at the sampling point, µg/l																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1 класс опасности/1 hazard class																					
As	10	11*	<5	<5	5	<5	<5	19*	6	<5	<5	<5	<5	10	<5	<5	<5	<5	<5	19*	<5
2 класс опасности/2 hazard class																					
B	500	3	3	3	3	5	4	5	6	5	4	5	5	4	4	4	5	5	5	6	5
Li	30	4	5	5	4	5	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Mo	1	5*	2*	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sb	5	5	19*	28*	11*	17*	17*	13*	20*	5	12*	31*	21*	15*	31*	6*	12*	14*	14*	38*	14*
Si**	10	3	3	2	2	3	2	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Ba	700	6	7	9	6	13	8	27	14	11	8	10	8	8	11	10	9	8	10	12	13
U	100	<5	5	6	<5	<5	10	5	6	<5	13	5	<5	5	7	8	11	5	10	11	14
3 класс опасности/3 hazard class																					
Cr ³⁺	500	1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1	2	1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1
Cr ⁶⁺	50																				
Cu	1	<1	<1	1	<1	1	2*	1	<1	<1	<1	2*	<1	<1	1	1	<1	<1	1	<1	2*
Ni	10	<1	<1	1	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	1	<1
Sr	400	83	125	136	116	131	153	160	147	129	123	165	139	99	129	153	134	137	133	166	127
V	1	2*	<1	1	<1	<1	<1	2*	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	1	<1	<1	<1	<1	2*
W	0,8	12*	6*	<1	1*	3*	<1	6*	1*	4*	3*	<1	<1	<1	<1	2*	1*	4*	2*	<1	<1
Zn	10	<1	<1	<1	<1	<1	4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
4 класс опасности/4 hazard class																					
Al	40	201*	7	150*	<5	199*	<5	509*	<5	<5	<5	<5	23	88*	88*	32	7	<5	9	<5	
Ca**	180	30	58	47	44	34	51	41	39	42	44	51	46	16	53	52	45	48	38	52	41
Fe	100	210*	138*	265*	55	156*	69	538*	29	100	135*	143*	83	161*	439*	325*	335*	223*	157*	414*	126*
Mg**	40	2	5	3	3	3	4	6	3	3	4	4	4	2	4	4	4	4	4	6	3
Mn	10	8	15*	28*	5	4	8	37*	6	11*	12*	15*	14*	11*	60*	36*	36*	15*	10	70*	2
Na**	120	1	2	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	1	1	2	2	2	2	2	2
P	50	24	9	13	10	18	11	16	12	5	10	12	<5	15	33	14	8	6	9	8	13
Ti	60	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	2	<1	<1
Кк, % Сс, %		26,1	21,7	17,4	8,7	17,4	8,7	30,4	8,7	8,7	17,4	17,4	8,7	13,0	17,4	21,7	17,4	17,4	13,0	17,4	17,4
К _{ВЗ} , % С _{НР} , %		4,3	4,3	4,3	–	4,3	4,3	4,3	4,3	–	–	–	4,3	4,3	–	–	–	–	–	–	–
К _{ЭВЗ} , % С _{ЭНР} , %		4,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4,3	–	–	4,3	–	–	–	–	4,3	–
β(Sb)		–	3,8	5,7	2,3	3,5	3,4	2,6	4,0	–	2,4	6,2	4,2	3	6,2	1,2	2,4	2,8	2,8	7,6	2,8
Уровень загрязненности воды: 1 – высокий; 2 – экстремально высокий/Water pollution level: 1 – high, 2 – extremely high																					
по β(Sb) for β(Sb)		–	1	2	–	1	1	–	1	–	–	2	1	1	2	–	–	–	–	2	–

Примечание. ПДК и класс опасности для Mo, Cu, Ni, Sr, V, W, Zn, Al, Fe, Mg, Mn, Na, P, Ti приводятся по [29], для остальных элементов – в соответствии с гигиеническими нормативами [28]; * – значения, превышающие ПДК; ** – элементы, концентрации которых приведены в мг/л; Кк – коэффициент комплексности загрязненности воды; К_{ВЗ} – коэффициент комплексности высокого уровня загрязненности воды; К_{ЭВЗ} – коэффициент комплексности экстремально высокого уровня загрязненности воды; β – кратность превышения ПДК.

Note. MAC and hazard class for Mo, Cu, Ni, Sr, V, W, Zn, Al, Fe, Mg, Mn, Na, P, Ti are given according to [29], for other elements – in accordance with hygienic standards [28]; * – values exceeding MAC; Сс – coefficient of complexity of water pollution; ** – elements which concentrations are given in mg/l; С_{НР} – coefficient of complexity of a high level of water pollution; С_{ЭНР} – coefficient of complexity of extremely high level of water pollution; β – multiplicity exceeding MAC.

As и Sb в природе находятся в различных степенях окисления: –3, 0, +3 и +5. Одной из их характерных особенностей, отличающих их от катионогенных токсикантов, является сравнительно высокая при обыч-

ных pH для природных вод (6,5–8,5) подвижность, которая проявляется и в окислительных, и в восстановительных условиях [10, 33–35]. По данным указанных исследователей в поверхностных водах ос-

новными формами мышьяка являются неорганические соединения (арсениды (As^{+3}) и арсенаты (As^{+5})) и в существенно меньших концентрациях органические соединения. Сурьма в поверхностных водах находится также главным образом в трехвалентной (III) и пентавалентной (V) формах [4]. Так, например, согласно исследованиям [10], мышьяк и сурьма во всех образцах поверхностных вод сурьмяно-золоторудных месторождений Кантишна Хилз на Аляске присутствуют как в виде $As(III)$, $Sb(III)$, так и в виде $As(V)$, $Sb(V)$. Причем вблизи этих месторождений As и Sb находятся преимущественно в трехвалентных формах, а ниже по течению – в пентавалентных.

Токсичность этих элементов зависит от степени окисления. Как правило, неорганические соединения мышьяка и сурьмы более токсичны, чем органические, при этом в неорганических соединениях токсичность $As(III)$ в 60 раз превышает токсичность $As(V)$ [36].

Известно [37], что растворенные формы различных элементов контролируются окислительно-восстановительным потенциалом (Eh) и pH . В окислительных водных средах из растворенных форм As при pH от 2,2 до 11,5 доминируют арсенаты (соли мышьяковой кислоты) [38, 39], а Sb при Eh 170–750 мВ и pH 6,5–8,5 находится в виде антимонов [37]. Следовательно, в соответствии с полученными данными ($pH=6,85-7,18$; $Eh=212-286$ мВ) в поверхностных водах АЗР мышьяк и сурьма присутствуют в пентавалентном состоянии и, согласно диаграммам $Eh-pH$, приводимым в указанных работах, их преобладающими формами для As являются оксианионы $HAsO_4^{2-}$ (около 75 %) и $H_2AsO_4^-$ (около 25 %), а для Sb – $Sb(OH)_6^-$.

В реке Большой Авзян степень загрязненности по Sb увеличивается на участке вдоль Исмакаевской и Горноприисковской золоторудных зон, т. е. именно на том участке, где сконцентрированы все известные месторождения и рудопроявления коренного и россыпного золота АЗР (рис. 2). Здесь от с. Исмакаево и до с. Верхний Авзян среднее содержание Sb в реке и притоках равно 24,8 мкг/л (вариации 15–38 мкг/л, $n=5$), что в 2,5 раза превышает среднюю концентрацию этого элемента в реке выше с. Исмакаево, равную 10,6 мкг/л (вариации 6–14 мкг/л, $n=3$). Это доказывает, что на формирование качества воды АЗР оказывает влияние близость золоторудных месторождений.

Среднее содержание Sb в реке Большой Авзян и ее притоках вблизи месторождений золота АЗР сравнимо со средним содержанием этого элемента в поверхностных водах Саралинского золоторудного поля (Кузнецкий Алатау), которое составляет 23 мкг/л [33]. Следует отметить, что потоки рассеяния сурьмы в этом золоторудном поле достигают 1,5 км, а в реке Большой Авзян – примерно 1,5...5,0 км.

Вместе с тем в реке Большой Инзер и ее притоках среднее содержание Sb равно 16,2 мкг/л, что явно ниже, чем в реке Большой Авзян рядом с золоторудными месторождениями. Вариации концентраций Sb в водах бассейна реки Большой Инзер 5–28 мкг/л сравнимы с содержаниями этого элемента в реках Сибири (Иртыш, Обь, Томь, Амур), в которых они составляют, по данным [8], 7–20 мкг/л.

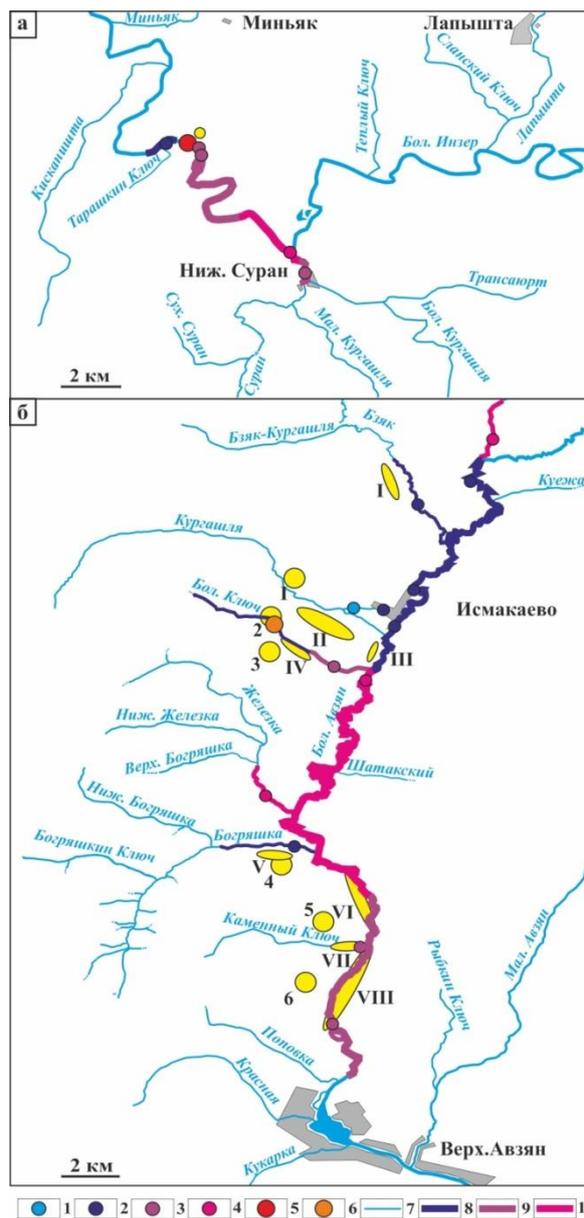


Рис. 2. Оценка загрязнённости поверхностных вод АЗР по содержанию в них Sb , Mo , Al , W : 1 – незагрязнённые участки; 2–4 – уровни загрязнённости по Sb : 2 – низкий, 3 – высокий, 4 – экстремально высокий; 5, 6 – уровни загрязнённости по W , Mo , Al : 5 – высокий по W и экстремально высокий по Mo , 6 – экстремально высокий по Al ; 7–10 – водные потоки по уровням загрязнённости: 7 – незагрязнённый, 8 – низкий, 9 – высокий, 10 – экстремально высокий. Остальные условные обозначения такие же, как на рис. 1

Fig. 2. Assessment of contamination of surface waters of the AGR by the content of Sb , Mo , Al , W in them: 1 – uncontaminated areas; 2–4 – pollution levels for Sb : 2 – low, 3 – high, 4 – extremely high; 5, 6 – pollution levels for W , Mo , Al : 5 – high according to W and extremely high according to Mo , 6 – extremely high according to Al ; 7–10 – water flows by pollution levels: 7 – uncontaminated, 8 – low, 9 – high, 10 – extremely high. The other symbols are the same as in Fig. 1

Ведущиеся в АЗР в настоящее время разработки месторождений золота Улюк-Бар и Надеждинское осуществляются открытым способом. Для извлечения золота из горных пород применяется «мокрое» гравитационное обогащение с использованием механических сепараторов, для работы которых необходимы небольшие объемы воды. Гравитационное обогащение является наиболее безопасным с экологической точки зрения, поскольку не требует применения вредных химических веществ (кислот и др.). «Отработанные» руды (хвосты) складываются на значительном расстоянии от реки Большой Авзян и ручья Большой Ключ. Золотодобывающие предприятия сброса сточных вод в них не производят. Согласно нашим исследованиям, в правых притоках реки Большой Авзян (ручьи Железка и Каменный Ключ), которые пространственно никак не могут быть связаны с возможным техногенным загрязнением, содержания Sb, As, Fe, Mn, Mo сходны с таковыми в ручье Большой Ключ и реке Большой Авзян вблизи золотодобывающих предприятий. Из этого следует, что в настоящее время разработки месторождений золота не могут оказывать существенного влияния на загрязнение поверхностных вод АЗР.

В ручьях Большой Ключ и Каменный Ключ (пробы В-1 и В-7, таблица) непосредственно вблизи месторождений Улюк-Бар, Горный Прииск и Калашникова жила сильно увеличиваются содержания целого ряда элементов: As, Fe, Mn, W, Al, V. Вода безымянного ручья, впадающего в реку Большой Инзер в месте рядом с предполагаемым золоторудным участком, характеризуется максимальными содержаниями Mo, W и относительно высоким содержанием As, Fe, Al, V. Это является еще одним доказательством того, что на формирование микроэлементного состава поверхностных вод АЗР оказывает влияние близость золоторудных объектов, поскольку наряду со Sb большинство из перечисленных элементов во вмещающих породах и рудах месторождений золота АЗР положительно коррелируют с содержаниями Au [23]. Отметим, что в месторождениях Улюк-Бар, Горный Прииск и рудопроявлении Богряшка золото в рудах обнаруживает наибольшую положительную геохимическую связь и максимальные коэффициенты корреляции с мышьяком ($K_{\text{корр}}=0,99$, месторождение Улюк-Бар) и сурьмой ($K_{\text{корр}}=0,90$, рудопроявление Богряшка) [18, 24].

Согласно полученным данным, в ручьях Большой Ключ и Каменный ключ только в непосредственной близости от месторождений золота выявлено увеличение содержания As, которое в целом является не очень высоким (19 и 10 мкг/л соответственно, пробы В-7 и В-13, таблица). Вниз по течению по мере удаления от месторождений концентрация мышьяка в водах становится меньше примерно в 2–4 раза. В устье ручья Большой Ключ содержание As равно уже 10 мкг/л, а напротив его устья в реке Большой Авзян еще меньше – <5 мкг/л (пробы В-8 и В-11, соответственно, таблица). В реке Большой Авзян на ~2,5 км ниже по течению от устья ручья Каменный ключ концентрация мышьяка составляет <5 мкг/л

(проба, В-12, таблица). Следовательно, потоки рассеяния мышьяка в реке Большой Авзян и ее притоках не превышают 2,0...2,5 км. Концентрации As менее 5 мкг/л в реках и ручьях АЗР в таком случае можно рассматривать как фоновые.

Хорошо известно, что Sb и As обладают близкими геохимическими свойствами. В золоторудных месторождениях эти элементы обычно вместе встречаются в сульфидах и сульфоарсенидах. Содержания As в горных породах чаще преобладают над концентрациями Sb. Однако при миграции из горных пород и почв в подземные и поверхностные воды эти элементы могут вести себя по-разному и в водах начинает накапливаться преимущественно Sb. Анализ полученных нами результатов показывает, что в поверхностных водах АЗР происходит именно так. На это указывают данные по содержанию сурьмы и мышьяка. Как видно из таблицы, концентрации Sb в среднем в 2,1 раза выше содержания As, что отмечается почти во всех проанализированных пробах.

Такое поведение этих металлоидов в поверхностных водах АЗР сходно с таковым во многих горнодобывающих районах. Так, например, в рудничных и поверхностных водах золоторудного района Пезинок в Словакии [11] концентрации сурьмы в 2,0...7,5 раз превышают содержания мышьяка. Подобное распределение этих металлоидов обнаружено в карстовой речной системе на юго-западе Китая [40] и в поверхностных водах вблизи сурьмяно-золоторудных месторождений Кантишна Хилз на Аляске [10]. Причем в последней из указанных работ установлено, что потоки рассеяния Sb достигали 8 км, в то время как As – не превышали 1,5 км.

В водах реки Большой Авзян и ее притоках Sb и As обнаруживают разные геохимические связи. Sb имеет низкие прямые коэффициенты корреляции только с Mn ($K_{\text{корр}}=0,53$), Mg (0,45), Sr (0,41) Ca (0,35), т. е. с элементами, входящими преимущественно в состав карбонатных минералов (доломит). Вероятно, это не случайно, поскольку воды реки Большой Авзян в среднем течении дренируют породы миньякской подсвиты суранской свиты (рис. 1), которые представлены именно карбонатами – в основном доломитами и в меньшей степени известняками. В миньякских доломитах и известняках часто отмечается вкрапленность сульфидов, представленная главным образом пиритом, содержание которого в породах составляет 0,13...0,58 мас. % [18]. С учетом всех этих особенностей логично предположить, что увеличение концентраций Sb в реке Большой Авзян, по крайней мере, частично может быть связано с растворением пиритсодержащих карбонатных пород миньякской подсвиты.

В то же время As в реке Большой Авзян и ее притоках значимо прямо коррелирует с Ni (0,71), Si (0,70), Ba (0,66), Li (0,62) и слабо – с Fe (0,49), Mg (0,47), Na (0,46), Mn (0,40), В (0,39), Sr (0,33), V (0,31). Перечисленные элементы преимущественно входят в силикатные минералы (кварц, слюды) и гидроксиды железа. Как отмечено выше, увеличение концентраций As в бассейне реки Большой Авзян фиксируется

только в ее притоках – ручьях Большой Ключ и Каменный ключ, которые дренируют вмещающие породы месторождений золота Улюк-Бар и Горный прииск. В литологическом составе пород здесь преобладают песчаники, в которых отмечаются маломощные прослой алевролитов и сланцев, а также значительное количество кварцевых жил. Песчаники, алевролиты и кварцевые жилы часто содержат As-содержащие минералы: арсенопирит, герсдорфит, мышьяковистый пирит [23]. Таким образом, увеличение концентраций As в притоках реки Большой Авзян, вероятно, обусловлено растворением As-содержащих минералов, присутствующих в породах и рудах месторождений золота.

Эти данные показывают, что концентрации Sb и As в поверхностных водах АЗР в разной степени зависят от состава дренируемых горных пород и минералов. На поведение этих металлоидов в подземных и речных водах могут влиять различные природные (геогенные) факторы. В исследовании [41] установлено разное распределение этих элементов в речной воде вблизи сурьмяного рудника в провинции Хунань в Китае для областей с преобладанием в горных породах карбонатных и силикатных минералов. Указанными авторами доказывается, что основными причинами, от которых зависят концентрации As и Sb в воде, являются растворение карбонатных минералов, ионный обмен и адсорбция.

В исследуемых нами водах содержания As и Sb часто обнаруживают слабую обратную связь со значениями pH. В реках Большой Инзер и Большой Авзян коэффициенты корреляции между As и pH равны соответственно $-0,57$ и $-0,32$, между Sb и pH – $0,13$ и $-0,50$. Таким образом, при слабом увеличении щелочности поверхностных вод АЗР в них незначительно уменьшаются содержания мышьяка и сурьмы. Вместе с тем имеются сведения, что гидрокарбонатно-кальциевые слабощелочные (pH 8,0...8,5) воды благоприятны для миграции анионогенных (As и Sb) элементов [42]. В щелочных условиях Sb способна мигрировать в виде взвесей, тонких суспензий и коллоидов в соединениях типа щелочных солей сурьмяной кислоты, а в кислых растворах – в полисульфидных соединениях [33]. Известно также [43], что в природных водах соединения Sb могут находиться во взвешенном состоянии в виде сурьмяноорганических комплексов. При этом в процессах обогащения природных вод сурьмой может участвовать органическое вещество типа гумуса.

По представлениям [44, 45] контрастная мобильность As и Sb в водных потоках зависит от периодически повторяющихся окислительно-восстановительных реакций (динамического цикла) с Fe, протекающих в воде на границе с горными породами, в которых может также присутствовать органическое вещество. Экспериментальные исследования, проведенные с водой из рудника Йеллоунайф в Канаде [35], показали, что в абиотических азрированных условиях мышьяк и сурьма окислялись примерно с одинаковой скоростью, однако в присутствии микроорганизмов, которые выступали в качестве мощнейшего катализатора, скорость окисления As (III) многократно – в

300–2600 раз – превышала скорость окисления Sb (III). Мы предполагаем, что одной из главных причин разного поведения этих элементов в АЗР является их различная скорость окисления.

В качестве примера можно также указать на поведение As и Sb в процессе гипергенного преобразования отходов золото-арсенопирит-кварцевых руд Комсомольского месторождения, где в водах и растворах мышьяк на 83 % связывается гидроксидами железа и содержание его в растворе падает до 10 мкг/л, а сурьма на 99 % остается в растворе и беспрепятственно мигрирует в реку Воскресенка, где ее концентрация достигает 35 мкг/л [46]. Отметим, что в поверхностных водах АЗР нами установлены очень близкие концентрации As и Sb.

Приведенные материалы показывают, что увеличение концентраций в первую очередь Sb и As, а также Fe, Mn, Al, W, Mo в поверхностных водах АЗР хорошо объясняется с точки зрения природных (геогенных) факторов – минералогических и геохимических особенностей вмещающих горных пород и руд месторождений золота этого района.

Выводы

1. Поверхностные воды Авзянского золоторудного района характеризуются неблагоприятным экологическим состоянием. Основным загрязняющим элементом является сурьма, содержания которой в воде в 1,2...7,6 раз превышают допустимые нормативы. Вода по этому элементу характеризуется высокой и экстремально высокой степенью загрязнённости. По результатам исследований построена карта степени загрязнённости поверхностных вод сурьмой.
2. В большинстве проб воды отмечается в среднем 1,6...5,0-кратное превышение предельно допустимой концентрации по железу, марганцу, вольфраму, во многих случаях аналогичное превышение предельно допустимой концентрации по меди, алюминию, ванадию, в единичных пробах – по мышьяку и молибдену. По значениям коэффициентов комплексности загрязнённости (8,7...30,4 %) поверхностные воды являются умеренно токсичными и относятся к I–II категории загрязнённости.
3. Локально установлены участки экстремально высокого загрязнения по алюминию, молибдену, высокого уровня загрязнения – по вольфраму. В целом по показателям комплексности высокого и экстремально высокого уровней загрязнённости (до 4,3 %) и экстремально высокого уровней загрязнённости (0...4,3 %) поверхностные воды Авзянского золоторудного района обладают сравнительно невысокой степенью загрязнённости и могут быть отнесены к I категории загрязнённости.
4. На основе значений суммарных коэффициентов опасности (HI_{ing}) определен неканцерогенный риск для здоровья населения, который заключается в возможных неблагоприятных последствиях. Для детей неканцерогенный риск, связанный главным образом с большими концентрациями сурьмы в воде, выше ($HI_{ing} = 4,0...4,9$), чем для взрослых ($HI_{ing} = 1,1...1,3$).

5. Увеличение концентраций загрязняющих элементов в поверхностных водах обусловлено природными (геогенными) факторами – геохимическими и минералогическими особенностями горных пород, участвующих в геологическом строении месторождений и рудопроявлений Авзянского золоторудного района. Концентрации мышьяка закономерно повышаются в притоках реки Большой Авзян, образуя вблизи золоторудных месторождений локальные потоки рассеяния. Миграционная способность сурьмы по сравнению с мышьяком проявлена в большей степени. Преобладающими растворенными формами мышьяка являются оксианионы HAsO_4^{2-} и H_2AsO_4^- , сурьмы – $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. Увеличение концентраций этих металлоидов в ре-

ке Большой Авзян и ее притоках связано с растворением силикатных минералов и гидроксидов железа, а также с растворением пиритсодержащих карбонатных пород суранской свиты. Ведущиеся в настоящее время разработки месторождений коренного и россыпного золота не оказывают большого влияния на увеличение содержания этих элементов в поверхностных водах.

Исследования выполнены по теме № FMRS-2022-0015 госзадания ИГ УФИЦ РАН.

Авторы признательны рецензенту за критические замечания, позволившие улучшить представленные в статье материалы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Human risk from exposure to heavy metals and arsenic in water from rivers with mining influence in the Central Andes of Peru / M. Custodio, W. Cuadrado, R. Peñaloza, R. Montalvo, S. Ochoa, J. Quispe // *Water*. – 2020. – V. 12 (7). – P. 1946–1966.
2. Geogenic and anthropogenic interactions at a former Sb mine: environmental impacts of As and Sb / L. Mbadugha, D. Cowper, S. Dossanov, G.I. Paton // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2020. – V. 42. – P. 3911–3924.
3. In situ arsenic immobilization for coastal aquifers using stimulated iron cycling: lab-based viability assessment / A. Barron, J. Sun, S. Passaretti, C. Sbarbati, M. Barbieri, N. Colombani, J. Jamieson, B.C. Bostick, Y. Zheng, M. Mastrociccio, M. Petitta, H. Prommer // *Applied Geochemistry*. – 2022. – V. 136. – 105155.
4. Antimony contamination and its risk management in complex environmental settings: a review / N. Bolan, M. Kumar, E. Singh, A. Kumar, L. Singh, S. Kumar, S. Keerthanam, S.A. Hoang, A. El-Naggar, M. Vithanage, B. Sarkar, H. Wijesekara, S. Diyalanage, P. Sooriyakumar, A. Vinu, H. Wang, M.B. Kirkham, S.M. Shaheen, J. Rinklebe, K.H.M. Siddique // *Environment International*. – 2022. – V. 158. – 106908.
5. Emmanuel E., Pierre M.G., Perrodin Y. Groundwater contamination by microbiological and chemical substances released from hospital wastewater: health risk assessment for drinking water consumers // *Environment International*. – 2009. – V. 35 (4). – P. 718–726.
6. Human health risk assessment for ingestion exposure to groundwater contaminated by naturally occurring mixtures of toxic heavy metals in the Lao PDR / P. Chanpiwat, B.T. Lee, K.W. Kim, S. Sthiannopkao // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2014. – V. 186 (8). – P. 4905–4923.
7. Медведев И.Ф., Деревягин С.С. Тяжелые металлы в экосистемах. – Саратов: Ракурс, 2017. – 178 с.
8. Турбинский В.В., Бортникова С.Б. О соотношении мышьяка и сурьмы в биогеохимических провинциях как факторов риска здоровью // *Анализ риска здоровью*. – 2018. – № 3. – С. 136–143.
9. Ngole-Jeme V.M., Fantke P. Ecological and human health risks associated with abandoned gold mine tailings contaminated soil // *PLoS ONE*. – 2017. – V. 12 (2). – 0172517.
10. Mobility and chemical fate of antimony and arsenic in historic mining environments of the Kantishna Hills district, Denali National Park and Preserve, Alaska / V.J. Ritchie, A.G. Ilgen, S.H. Mueller, T.P. Trainor, R.J. Goldfarb // *Chemical Geology*. – 2013. – V. 335. – P. 172–188.
11. Occurrence of arsenic and antimony in water, soil and vegetation near tailing impoundments in Pezinok, Slovakia / S. Čerňanský, V. Falt'an, M. Koli, A. Samelova, M. Rusnak, R. Hamada, V. Zahumenský // *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae (Bratislava)*. – 2014. – V. 22 (2). – P. 17–25.
12. Ляпунов М.Ю. Эколого-геохимическая характеристика поверхностных вод золоторудного месторождения «Пионер» Амурской области // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2015. – Т. 326. – № 7. – С. 44–50.
13. Mass balance of arsenic fluxes in rivers impacted by gold mining activities in Paracatu (Minas Gerais State, Brazil) / E. Bidone, R. Cesar, M.C. Santos, R. Sierpe, E.V. Silva-Filho, V. Kutter, L.I. Dias da Silva // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2018. – V. 25 (3). – P. 9085–9100.
14. Гидрогеохимические аспекты разработок Албынского золоторудного месторождения (Приамурье) / В.И. Радомская, С.М. Радомский, Л.М. Павлова, Л.П. Шуилова // *Водные ресурсы*. – 2019. – Т. 46. – № 2. – С. 191–206.
15. Arsenic pollution in Quaternary sediments and water near a former gold mine / L. Stachnik, B. Korabiewski, J. Raczek, M. Łopuch, I. Wiczorek // *Scientific Reports*. – 2020. – V. 10 (1). – P. 1–16.
16. Эколого-гигиеническая оценка состояния техногенного водоема золотодобывающего предприятия (Зауралье Республики Башкортостан) / З.Б. Бактыбаева, А.А. Кулагин, Г.Ф. Габидулина, Т.К. Ларионова // *Гигиена и санитария*. – 2020. – Т. 99. – № 9. – С. 911–917.
17. Ларионов Н.Н., Цветкова А.А. Государственная геологическая карта Российской Федерации. 1:200000. Южно-Уральская серия. N-40-XXII (Тукан). – СПб.: МПР РФ, 2003.
18. Мичурин С.В., Ковалев С.Г., Горожанин В.М. Генезис сульфидов и сульфатов в нижнерифейских отложениях Камско-Бельского авлакогена и Башкирского мегантиклинория. – Уфа: ДизайнПолиграф-Сервис, 2009. – 192 с.
19. Эколого-гигиеническая оценка загрязнения поверхностных и подземных вод горнорудных территорий Республики Башкортостан / З.Б. Бактыбаева, Р.А. Сулейманов, Т.К. Валеев, Н.Р. Рахматуллин, Р.А. Даукаев, Г.Р. Аллаярова // *Безопасность здоровья человека*. – 2017. – № 1. – С. 6–18.
20. Серегина Ю.Ю. Тяжелые металлы в аллювиальных почвах и сопредельных средах прибрежно-водных экосистем верхнего течения реки Белая (Южный Урал): автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Уфа, 2019. – 20 с.
21. Демографические показатели по городам и районам Республики Башкортостан за 2010–2020 год // Территориальный орган Федеральной службы государственной статистики по Республике Башкортостан. URL: <https://bashstat.gks.ru/folder/25491> (дата обращения 09.02.2022).
22. Сергеева Н.Д. Сопоставление айской и большеинзерской свит нижнего рифея Башкирского мегантиклинория Южного Урала по аксессуарным минералам // *Верхний докембрий и палеозой Южного Урала (стратиграфия и литология)*. – Уфа: БФАН СССР, 1982. – С. 20–26.
23. Сульфидная минерализация, самородное золото и его геохимические связи в рифейских отложениях Авзянского рудного района (Южный Урал) / С.В. Мичурин, А.А. Шарипова, М.Т. Крупинин, Д.А. Замятин, А.М. Мусина, В.А. Попов // *Литосфера*. – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 61–81.
24. Шарипова А.А. Минералогия и геохимия месторождений и рудопроявлений золота Авзянского рудного района (Южный Урал): автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Уфа, 2021. – 17 с.
25. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. – М.: Стандартинформ, 2019. – 36 р.

26. Правила охраны поверхностных вод. Типовые положения. – М.: Госкомприроды СССР, 1991. – 34 с.
27. Постановление Кабинета Министров Республики Башкортостан от 7 сентября 1998 года N 187 (Приложение №5) // Ведомости государственного Собрания, Президента и Кабинета Министров Республики Башкортостан. – 1999. – № 1 (85). – ст. 87.
28. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. – М.: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003. – 152 с.
29. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействий (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. – М.: ВНИРО, 1999. – 304 с.
30. РД 52.24.643-2002. Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрокимическим показателям. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2003. – 49 с.
31. Степанова Н.В., Валева Э.Р., Фомина С.Ф. Оценка неканцерогенного риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. – Казань: К(П)ФУ, ИФМиБ, 2015. – 112 с.
32. Методические рекомендации. Расчет доз при оценке риска многосредового воздействия химических веществ. – М.: Санэпидмедиа, ГУ НИИ ЭЧ и ГОС имени А.Н. Сысина РАМН, ММА имени И.М. Сеченова, Консультационный Центр по оценке риска, Центр госсанэпиднадзора в г. Москве, 2003. – 28 с.
33. Шварцева Н.М. Распространение сурьмы в подземных водах // Известия Томского политехнического института им. С.М. Кирова. – 1971. – Т. 217. – С. 238–242.
34. Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Демасейр В. Физико-химические условия образования минералов мышьяка в приповерхностных обстановках // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2008. – Сер. 7. – Вып. 4. – С. 62–81.
35. Asta M.P., Nordstrom D.K., McCleskey R.B. Simultaneous oxidation of arsenic and antimony at low and circumneutral pH, with and without microbial catalysis // Applied Geochemistry. – 2012. – V. 27 (1). – P. 281–291.
36. Багрянцева О.В., Хотимченко С.А. Токсичность неорганических и органических форм мышьяка // Вопросы питания. – 2021. – Т. 90. – № 6. – С. 6–17.
37. Takeno N. Atlas of Eh-pH diagrams intercomparison of thermodynamic databases Geological Survey of Japan. – Japan: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments Naoto TAKENO, 2005. – 285 p.
38. Smedley P.L., Kinniburgh D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters // Appl. Geochemistry. – 2002. – V. 17 (5). – P. 517–568.
39. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Поведение мышьяка в почвах, горных породах и подземных водах. Трансформация, адсорбция/десорбция, миграция: анализ. обзор. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, ИГЭ РАН, 2011. – 249 с.
40. Li L., Liu H., Li H. Distribution and migration of antimony and other trace elements in a Karstic river system, Southwest China // Environmental Science and Pollution Research. – 2018. – V. 25. – P. 28061–28074.
41. Contrasting water-rock interaction behaviors of antimony and arsenic in contaminated rivers around an antimony mine, Hunan Province, China / C. Hao, H. Gui, L. Sheng, J. Miao, H. Lian // Geochemistry. – 2021. – V. 81 (2). – 125748.
42. Mok W.M., Wai C.M. Distribution and mobilization of arsenic and antimony species in the Coeur D'Alene River, Idaho // Environmental Science & Technology. – 1990. – V. 24. – P. 102–108.
43. О связи сурьмы с органическим веществом типа гумуса в природных водах и водных растворах / П.А. Удодов, Р.С. Солодовникова, Н.М. Шварцева, Э.С. Рычкова // Известия Томского политехнического института им. С. М. Кирова. Серия: Геология. – 1975. – Т. 297. – С. 68–73.
44. Antimony and arsenic speciation, redox-cycling and contrasting mobility in a mining-impacted river system / S.G. Johnston, W.W. Bennett, N. Doriean, K. Hockmann, N. Karimian, E.D. Burton // Medicine, Chemistry. The Science of the total environment. – 2020. – V. 710. – 136354.
45. Study on antimony and arsenic cycling, transformation and contrasting mobility in river-type reservoir / C. Zhang, T. Liu, Z. Yang, P. Wu, K. Zhang, S. Chen // Applied Geochemistry. – 2022. – V. 136. – 105132.
46. Лазарева Е.В. Поведение мышьяка и сурьмы в процессе гипергенного преобразования отходов цианирования золото-арсенопирит-кварцевых руд: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Новосибирск, 2003. – 20 с.

Поступила 29.06.2022 г.

Информация об авторах

Казбулатова Г.М., младший научный сотрудник института геологии Уфимского Федерального исследовательского центра РАН.

Мичурин С.В., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник института геологии Уфимского Федерального исследовательского центра РАН.

Карамова А.М., кандидат технических наук, старший научный сотрудник института геологии Уфимского Федерального исследовательского центра РАН.

UDC 504.064.36:550.4; 504.064.36:574

GEOECOLOGICAL ASSESSMENT OF THE CONDITION OF SURFACE WATERS OF AVZYAN GOLD REGION IN THE REPUBLIC OF BASHKORTOSTAN

Gulfiya M. Kazbulatova¹,
kazbulatova@mail.ru

Sergey V. Michurin¹,
s_michurin@mail.ru

Alsu M. Karamova¹,
alsu.2013@bk.ru

¹ Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences,
16/2, Karl Marx street, Ufa, 450077, Russia.

The relevance. Monitoring the levels of chemicals in the surface waters of mining areas and environmental assessment of their condition are the most important measures to ensure the quality of drinking water and reduce risks to public health. At the same time, to date, there is no information on the concentrations of heavy metals and metalloids in the surface waters of the Avzyan gold region.

The main aim is to determine the content of trace elements, including heavy metals and metalloids, to identify the reasons for their increase in the surface waters of Avzyan gold region, and to assess the environmental risk to public health.

Objects: surface waters in the middle reaches of the Bolshoy Avzyan and Bolshoy Inzer rivers and their tributaries, draining both known deposits of indigenous and placer gold in the Avzyan gold region, and the proposed gold mining sites.

Methods: inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.

Results. The surface waters of the Avzyan gold region are characterized by an unfavorable ecological condition. The main contaminant element is antimony, exceeding the maximum allowable concentration by 1,2...7,6 times in all selected samples. The level of water contamination with this element in most samples is high and extremely high. Based on the results of the research, a map of the degree of contamination of surface waters with antimony was built. In many cases, there is an average of 1,6...5,0-fold excess of the maximum allowable concentration for iron, manganese, tungsten, copper, aluminum, vanadium, in single samples – for arsenic and molybdenum. Areas of extremely high contamination for aluminum, molybdenum, and a high level of contamination for tungsten were locally established. According to the values of the coefficients of complexity of pollution (8,7...30,4 %) and the values of the coefficients of complexity of high and extremely high levels of pollution (up to 4,3 %), the surface waters of Avzyan gold region are moderately toxic and belong to the I-II category of pollution. Based on the values of the total hazard coefficients, a non-carcinogenic risk to public health was determined, which consists in possible adverse consequences and is mainly associated with high concentrations of antimony in water. The increase in the concentrations of polluting elements in surface waters is due to natural (geogenic) factors – geochemical and mineralogical features of rocks involved in the geological structure of deposits and ore occurrences of the Avzyan gold region. Arsenic concentrations naturally increase in the tributaries of the Bolshoy Avzyan river, forming local scattering streams near gold deposits. The migration ability of antimony in comparison with arsenic is manifested to a greater extent. The predominant dissolved forms of arsenic are the oxyanions HAsO_4^{2-} and H_2AsO_4^- , antimony – $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. An increase in the concentrations of these metalloids in the Bolshoy Avzyan river and its tributaries is associated with the dissolution of silicate minerals and iron hydroxides, as well as with the dissolution of pyrite-containing carbonate rocks of the Suran formation. The ongoing development of deposits of indigenous and placer gold currently does not have a great impact on the increase in the content of these elements in surface waters.

Key words:

Avzyan gold region, gold, surface waters, Bolshoy Avzyan, Bolshoy Inzer, antimony, arsenic.

The research was carried out on the subject no. FMRS-2022-0015 of the state task to the Institute of Geology UFRS RAS.

The authors appreciate critical feedback of the reviewer, which allowed improving the materials of the paper.

REFERENCES

- Custodio M., Cuadrado W., Peñaloza R., Montalvo R., Ochoa S., Quispe J. Human risk from exposure to heavy metals and arsenic in water from rivers with mining influence in the Central Andes of Peru. *Water*, 2020, vol. 12 (7), pp. 1946–1966.
- Mbadugha L., Cowper D., Dossanov S., Paton G.I. Geogenic and anthropogenic interactions at a former Sb mine: environmental impacts of As and Sb. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, vol. 42, pp. 3911–3924.
- Barron A., Sun J., Passaretti S., Sbarbati C., Barbieri M., Colombani N., Jamieson J., Bostick B.C., Zheng Y., Mastrociccio M., Petitta M., Prommer H. In situ arsenic immobilization for coastal aquifers using stimulated iron cycling: lab-based viability assessment. *Applied Geochemistry*, 2022, vol. 136, 105155.
- Bolan N., Kumar M., Singh E., Kumar A., Singh L., Kumar S., Keerthanam S., Hoang S.A., El-Naggar A., Vithanage M., Sarkar B., Wijesekara H., Diyabalanage S., Sooriyakumar P., Vinu A., Wang H., Kirkham M.B., Shaheen S.M., Rinklebe J., Siddique K.H.M. Antimony contamination and its risk management in complex environmental settings: a review. *Environment International*, 2022, vol. 158, 106908.
- Emmanuel E., Pierre M.G., Perrodin Y. Groundwater contamination by microbiological and chemical substances released from hospital wastewater: health risk assessment for drinking water consumers. *Environment International*, 2009, vol. 35 (4), pp. 718–726.
- Chanpiwat P., Lee B.T., Kim K.W., Sthiannopkao S. Human health risk assessment for ingestion exposure to groundwater contaminated by naturally occurring mixtures of toxic heavy metals in the Lao PDR. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, vol. 186 (8), pp. 4905–4923.
- Medvedev I.F., Derevyagin S.S. *Tyazhelye metally v ekosistemakh* [Heavy metals in ecosystems]. Saratov, Rakurs Publ., 2017. 178 p.

8. Turbinsky V.V., Bortnikova S.B. Proportions of arsenic and antimony in biogeochemical provinces as health risk factors. *Health Risk Analysis*, 2018, no. 3, pp. 136–143. In Rus.
9. Ngole-Jeme V.M., Fantke P. Ecological and human health risks associated with abandoned gold mine tailings contaminated soil. *PLoS ONE*, 2017, vol. 12 (2), 0172517.
10. Ritchie V.J., Ilgen A.G., Mueller S.H., Trainor T.P., Goldfarb R.J. Mobility and chemical fate of antimony and arsenic in historic mining environments of the Kantishna Hills district, Denali National Park and Preserve, Alaska. *Chemical Geology*, 2013, vol. 335, pp. 172–188.
11. Čerňanský S., Falt'an V., Koli M., Samelova A., Rusnak M., Hamada R., Zahumenský V. Occurrence of arsenic and antimony in water, soil and vegetation near tailing impoundments in Pezínok, Slovakia. *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae (Bratislava)*, 2014, vol. 22 (2), pp. 17–25.
12. Lyapunov M.Yu. Ecological and geochemical characteristics of surface waters of the Pioneer gold deposit in the Amur region. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 7, pp. 44–50. In Rus.
13. Bidone E., Cesar R., Santos M.C., Sierpe R., Silva-Filho E.V., Kutter V., Dias da Silva L.I. Mass balance of arsenic fluxes in rivers impacted by gold mining activities in Paracatu (Minas Gerais State, Brazil). *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, vol. 25 (3), pp. 9085–9100.
14. Radomskaya V.I., Radomskii S.M., Pavlova L.M., Shumilova L.P. Hydrogeochemical aspects elements behavior under development of the Albynskoe gold field, Amur Basin. *Water Resources*, 2019, vol. 46, no. 2, pp. 191–206. In Rus.
15. Stachnik L., Korabiewski B., Raczyk J., Łopuch M., Wiczorek I. Arsenic pollution in Quaternary sediments and water near a former gold mine. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10 (1), pp. 1–16.
16. Baktybaeva Z.B., Kulagin A.A., Gabidullina G.F., Larionova T.K. Ecological and hygienic assessment of the technogenic reservoir state of the gold extraction enterprise (Zauralye of the Republic of Bashkortostan). *Hygiene & Sanitation*, 2020, vol. 99, no. 9, pp. 911–917. In Rus.
17. Larionov N.N., Cvetkova A.A. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy Federatsii. 1:200 000. Yuzhno-Uralskaya seriya. N-40-XXII (Tukan)* [State Geological Map of the Russian Federation. 1:200000. South Ural series. N-40-XXII (Toucan)]. St-Petersburg, MNR RF Publ., 2003.
18. Michurin S.V., Kovalev S.G., Gorozhanin V.M. *Genesis sulfidov i sulfatov v nizhnereifeykskikh otlozheniyakh Kamsko-Belskogo avlakogena i Bashkirskogo megantiklinoriya* [Genesis of sulfides and sulfates in the Lower Riphean deposits of the Kamsko-Belsky Avlakogen and Bashkir meganticlinorium]. Ufa, Designpoligrafservice Publ., 2009. 192 p.
19. Baktybaeva Z.B., Suleymanov R.A., Valeev T.K., Rahmatullin N.R., Daukaev R.A., Allayarova G.R. Ecological and hygienic assesment of pollution of the surface and groundwater of mining territories of the Republic of Bashkortostan. *Security of human health*, 2017, no. 1, pp. 6–18. In Rus.
20. Seregina Yu.Yu. *Tyazhelye metally v allyuvialnykh pochvakh i sopredelnykh sredakh pribrezhno-vodnykh ekosistem verkhnego techeniya reki Belaya (Yuzhny Ural)*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Heavy metals in alluvial soils and adjacent environments of coastal-aquatic ecosystems of the upper reaches of the Belaya River (Southern Urals). Cand. Diss. Abstract]. Ufa, 2019. 20 p.
21. *Demograficheskie pokazateli po gorodam i rayonam Respubliki Bashkortostan za 2010–2020 god* [Demographic indicators by cities and districts of the Republic of Bashkortostan for 2010–2020]. Available at: <https://bashstat.gks.ru/folder/25491> (accessed 9 February 2022).
22. Sergeeva N.D. *Sopostavlenie ayskoy i bolsheinzerskoy svit nizhnego rifeya Bashkirskogo megantiklinoriya Yuzhnogo Urala po aktsessornym mineralam* [Comparison of the Aisk and Bolsheinzher formations of the Lower Riphean Bashkir meganticlinory of the Southern Urals by accessory minerals]. *Verkhny dokembry i paleozoy Yuzhnogo Urala (stratigrafiya i litologiya)* [Upper Precambrian and Paleozoic of the Southern Urals (stratigraphy and lithology)]. Ufa, BBAS USSR Publ., 1982. pp. 20–26.
23. Michurin S.V., Sharipova A.A., Krupenin M.T., Zamyatin D.A., Musina A.M., Popov V.A. Sulfide mineralization, native gold and its geochemical connections in the Riphean deposits of the Avzyan ore-bearing region (the Southern Urals). *Lithosphere (Russia)*, 2018, vol. 18, no 1, pp. 61–81. In Rus.
24. Sharipova A.A. *Mineralogiya i geokhimiya mestorozhdeniy i rudoproyavleniy zolota Avzyanskogo rudnogo rayona (Yuzhny Ural)*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Mineralogy and geochemistry of gold deposits and ore occurrences of the Avzyan ore region (Southern Urals). Cand. Diss. Abstract]. Ufa, 2021. 17 p.
25. *GOST 31861-2012. Voda. Obshchie trebovaniya k otboru prob* [State Standard 31861-2012. Water. General requirements for sampling]. Moscow, StandardInform Publ., 2019. 36 p.
26. *Pravila okhrany poverkhnostnykh vod. Tipovye polozheniya* [Rules for the protection of surface waters. Model provisions]. Moscow, State Committee of the USSR, 1991. 34 p.
27. *Postanovlenie Kabineta Ministrov Respubliki Bashkortostan ot 7 sentyabrya 1998 goda N 187 (Prilozhenie № 5)* [Resolution of the Cabinet of Ministers of the Republic of Bashkortostan No. 187 of September 7 1998 (Appendix No. 5)]. Bulletin of the State Assembly, the President and the Cabinet of Ministers of the Republic of Bashkortostan Publ., 1999. No. 1 (85), article 87.
28. *GN 2.1.5.1315-03. Predelno dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh obektovk hozyaystvenno-pityevogo i kulturno-bytovogo vodopolzovaniya: gigienicheskie normativy* [Hygienic standards 2.1.5.1315-03. Maximum allowable concentrations (MACs) of chemicals in the water of water bodies of economic and drinking and cultural and household water use: Hygienic standards]. Moscow, Russian Register of Potentially Hazardous Chemical and Biological Substances of the Ministry of Health of the Russian Federation Publ., 2003. 152 p.
29. *Perechen rybokhozyaystvennykh normativov: predelno-dopustimyykh kontsentratsy (PDK) i orientirovochno bezopasnykh urovney vozdeystviya (OBUV) vrednykh veshchestv dlya vody vodnykh obektov, imeyushchikh rybokhozyaystvennoe znachenie* [The list of fishery standards, maximum allowable concentrations (MACs) and tentatively safe exposure levels of harmful substances to water of water bodies of fishery importance]. Moscow, VNIRO Publ., 1999. 304 p.
30. *RD 52.24.643-2002. Metodicheskie ukazaniya. Metod kompleksnoy otsenki stepeni zagryaznenosti poverkhnostnykh vod po gidrokhimicheskim pokazatelyam* [Guidance documents 52.24.643-2002. Methodical instructions. Method of complex estimation of pollution level of surface waters according to hydrochemical indicators]. Rostov-on-Don, Roshydromet Publ., 2003. 49 p.
31. Stepanova N.V., Valeeva E.R., Fomina S.F. *Otsenka nekantserogennogo riska dlya zdorovya naseleniya pri vozdeystvii khimicheskikh veshchestv, zagryaznyayushchikh okruzhayushchuyu sredu* [Assessment of non-carcinogenic risk to public health when exposed to chemicals that pollute the environment]. Kazan, IFM&B, K(P)FU Publ., 2015. 112 p.
32. *Metodicheskie rekomendatsii. Raschet doz pri otsenke riska mnogosredovogo vozdeystviya khimicheskikh veshchestv* [Guidelines. Calculation of doses in assessing the risk of multi-environment exposure to chemicals]. Moscow, Sanepidmedia, State Research Institute named after A.N. Sysin RAMS, MSMU named after I.M. Sechenov, Consulting Center for Risk Assessment, Center for State Sanitary and Epidemiological Surveillance in Moscow Publ., 2003. 28 p.
33. Shvartseva N.M. *Rasprostraneniye surmy v podzemnykh vodakh* [The spread of antimony in groundwater]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo instituta im. S.M. Kirova*, 1971, vol. 217, pp. 238–242.
34. Charykova M.V., Krivovichev V.G., Depmayr V. Physico-chemical conditions of the formation of arsenic minerals in near-surface environments. *Bulletin of St. Petersburg University*, 2008, ser. 7, Iss. 4, pp. 62–81. In Rus.
35. Asta M.P., Nordstrom D.K., McCleskey R.B. Simultaneous oxidation of arsenic and antimony at low and circumneutral pH, with and without microbial catalysis. *Applied Geochemistry*, 2012, vol. 27 (1), pp. 281–291.
36. Bagryantseva O.V., Khotimchenko S.A. Toxicity of inorganic and organic forms of arsenic. *Nutrition issues*, 2021, vol. 90, no. 6, pp. 6–17.
37. Takeno N. *Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases Geological Survey of Japan*. Japan,

- National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments, 2005. 285 p.
38. Smedley P.L., Kinniburgh D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochemistry*, 2002, vol. 17 (5), pp. 517–568.
 39. Putilina V.S., Galitskaya I.V., Yuganova T.I. *Povedenie myshyaka v pochvakh, gornykh porodakh i podzemnykh vodakh. Transformatsiya, adsorbtsiya/desorbtsiya, migratsiya: analitichesky obzor* [The behavior of arsenic in soils, rocks and groundwater. Transformation, adsorption/desorption, migration: analytical review]. Novosibirsk, State Public Scientific and Technical Library of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, IGE RAS, 2011. 249 p.
 40. Li L., Liu H., Li H. Distribution and migration of antimony and other trace elements in a Karstic river system, Southwest China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, vol. 25, pp. 28061–28074.
 41. Hao C., Gui H., Sheng L., Miao J., Lian H. Contrasting water–rock interaction behaviors of antimony and arsenic in contaminated rivers around an antimony mine, Hunan Province, China. *Geochemistry*, 2021, vol. 81 (2), 125748.
 42. Mok W.M., Wai C.M. Distribution and mobilization of arsenic and antimony species in the Coeur D’Alene River, Idaho. *Environmental Science & Technology*, 1990, vol. 24, pp. 102–108.
 43. Udodov P.A., Solodovnikova R.S., Shvartseva N.M., Rychkova E.S. O svyazi surmy s organicheskim veshchestvom tipa gumusa v prirodnykh vodakh i vodnykh rastvorakh [On the relationship of antimony with organic matter such as humus in natural waters and aqueous solutions]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo instituta im. S.M. Kirova. Seriya: Geologiya*, 1975, vol. 297, pp. 68–73.
 44. Johnston S.G., Bennett W.W., Dorian N., Hockmann K., Karimian N., Burton E.D. Antimony and arsenic speciation, redox-cycling and contrasting mobility in a mining-impacted river system. *Medicine, Chemistry. The Science of the total environment*, 2020, vol. 710, 136354.
 45. Zhang C., Liu T., Yang Z., Wu P., Zhang K., Chen S. Study on antimony and arsenic cycling, transformation and contrasting mobility in river-type reservoir. *Applied Geochemistry*, 2022, vol. 136, 105132.
 46. Lazareva E.V. *Povedenie myshyaka i surmy v protsesse gipergennogo preobrazovaniya otkhodov tsianirovaniya zoloto-arsenopirit-kvarcevykh rud*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Behavior of arsenic and antimony in the process of hypergenic transformation of cyanidation wastes of gold-arsenopyrite-quartz ores. Cand. Diss. Abstract]. Novosibirsk, 2003. 20 p.

Received: 29 June 2022.

Information about the authors

Gulfiya M. Kazbulatova, research fellow, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences.

Sergey V. Michurin, Cand. Sc., leading researcher, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences.

Alsu M. Karamova, Cand. Sc., senior researcher, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences.