



УДК 550.42:(553.4:551.345)

## КРИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР).

### Ч. II. ГЕОХИМИЯ АЗОТА В ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ ЛАНДШАФТАХ

В. А. Абрамова, А. Б. Птицын

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия

Рассмотрено участие соединений азота в процессах химического выветривания в природных и техногенных ландшафтах вообще и в зоне многолетней мерзлоты в частности. Выполнен анализ данных по содержанию и множеству различных форм нахождения азота, его широкому участию в гипергенных, гидротермальных, метаморфических и магматических процессах. Установлено, что в области экогеохимии азота также накоплено значительное количество материалов, свидетельствующих о его избыточном содержании во многих средах в результате существенного увеличения антропогенной нагрузки. Рассмотрен механизм образования атмосферных кислотных осадков и их воздействие на окружающую среду. Экспериментально доказано, что соединения азота, входящие в состав кислотных выпадений, могут заметно влиять на химическое преобразование приповерхностных частей криолитозоны и возможность реализации окислительных условий для активного выщелачивания сульфидов. Данная тема актуальна для территорий с холодным климатом и распространением многолетней мерзлоты. Она важна не только для понимания фундаментальных вопросов геохимии криогенеза, но и в прикладном плане (при геоэкологических прогнозах в районах освоения сульфидных месторождений и криогеотехнологических способах добычи металлов).

**Ключевые слова:** соединения азота, гипергенез, кислотные дожди, сульфиды, химическое выветривание, многолетняя мерзлота.

## CRYOGEOCHEMICAL PROCESSES IN THE OXIDATION ZONES OF ORE DEPOSITS. (ANALYTICAL REVIEW). Pt 2. NITROGEN GEOCHEMISTRY IN NATURAL AND ANTHROPOGENIC LANDSCAPES

V. A. Abramova, A. B. Ptitsyn

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia

The authors have considered the role of nitrogen compounds in chemical weathering occurring in natural and anthropogenic landscapes in general, and in permafrost zones in particular. The authors analysed the data on the composition and many various forms of nitrogen occurrence, and its extensive part in hypergenic, hydrothermal, metamorphic, and magmatic processes. It was established that there is a lot of data on nitrogen ecogeochemistry, evidencing that it is excessive in many media due to substantial increase in man-induced impact. The formation of atmospheric acid rains and their environmental impact were considered. It was shown by experiments that nitrogen compounds occurring in acid rains can significantly influence chemical alteration of the near-surface parts of a cryolithic zone and create oxidising conditions for active weathering of sulphides. This issue is topical for the territories with a cold climate and extended permafrost, and is not only important for the understanding of fundamental issues of cryogenesis geochemistry, but also is applicable to geological forecasting in the regions of sulphide deposits development and cryogeotechnological ways to extract metals.

**Keywords:** nitrogen compounds, hypergenesis, acid rains, sulphides, chemical weathering, permafrost.

DOI 10.20403/2078-0575-2017-3-46-57

Проблема геохимии азота давно привлекает внимание ученых из разных областей наук. Анализ данных по содержанию и множеству различных форм нахождения соединений азота свидетельствует о его широком участии в гипергенных, гидротермальных, метаморфических и магматических процессах [11, 28, 48]. Химическая природа азотистых соединений уникальна и обусловлена их своеобразными свойствами благодаря переменной валентности. Последняя может приобретать значения от  $-3$  до  $+5$  и способствовать многообразию механизмов окислительных процессов в различных природных и техногенных системах (в атмосфере, почвах, зонах

окисления сульфидных месторождений, горнорудных отвалах и пр.) [12]. Особо следует подчеркнуть, что роль азотистых соединений в природных криогеохимических системах изучена недостаточно, но известно, что они могут оказывать существенное влияние на процессы химического выветривания в условиях многолетней мерзлоты [1, 3].

Геохимия азота имеет впечатляющую историю. Впервые хлорид аммония был упомянут в «Истории» Геродота (V в. до н.э.), а соли аммония, нитраты, азотная кислота и «царская водка», были хорошо известны ранним алхимикам [21]. Открытие азота в 1772 г. обычно приписывают Д. Резерфорду,

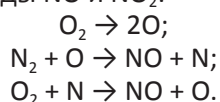


который впервые изучил свойства газа из воздуха, не поддерживающего дыхание и горение, и назвал его «насыщенным флогистонем» [44]. Однако имеются сведения, что этот газ был выделен примерно в то же время К. Шееле и Х. Кавендишем [21] независимо от Д. Резерфорда. Название «nitrogen» (от греч. *nitron* – селитра, лат. *genium* – порождать) было предложено Жаном-Антуаном-Клодом Шапталем в 1790 г., когда стало понятно, что элемент является составной частью азотной кислоты и нитратов. Несмотря на известные работы А. Лавуазье, мнение о том, что азот является отдельным элементом, оспаривалось некоторыми учеными даже в 1840 г. А. Лавуазье предпочитал использовать название «азоте», что в переводе с греческого означает «безжизненный» (франц. *azote* от греч. α – не-, без- и ζωή – жизнь) из-за свойств этого газа вызывать удушье [76]. Область геохимии азота до сих пор является сферой активных исследований для ученых.

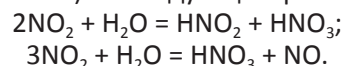
В периодической системе азот начинается V группу. В природе он имеет два стабильных изотопа:  $N^{14}$  (99,64%) и  $N^{15}$  (0,36%) [28]. Искусственно получены 14 радиоактивных изотопов с массовыми числами от 10 до 13 и от 16 до 25. Все они очень короткоживущие. Самый стабильный из них – радиоактивный  $N^{13}$  с периодом полураспада 10,08 мин [80].

Главными геохимическими свойствами азота являются атмо- и биофильность. Оценки среднего содержания азота в геосферах Земли у разных исследователей различаются в 5–10 раз [15, 21, 23, 28, 29, 44, 59, 74, 77]. Тем не менее азот является главным компонентом земной атмосферы (~78%), где он присутствует в виде молекул  $N_2$  и образует бесцветный газ без запаха и вкуса. При низких температурах зоны гипергенеза газообразный азот малоактивен. Благодаря прочной тройной ковалентной связи ( $N \equiv N$ ) между атомами молекула  $N_2$  обладает низкой реакционной способностью. Однако некоторые процессы (грозовые разряды, извержение вулканов, микробиологические процессы в почвах) приводят к образованию термодинамически менее устойчивых соединений азота [29, 38].

Общее количество оксидов азота, образующихся в атмосферных процессах, составляет около 770 млн т в год. Среднее время пребывания соединений азота в атмосфере разное:  $NO_2$  – 8–11 сут,  $NO$  – 9 сут,  $NO_3$  – 5 сут,  $N_2O$  – 200 лет [28]. Согласно статистическим данным, на земном шаре одновременно происходит до 1800 гроз, причем число молний при сильных грозах достигает 200–250 за 5 мин. Наиболее часты грозы над континентами в экваториальной области (до 160 дней с грозами в год) [29, 58]. В результате прямой реакции молекулярного азота и кислорода, содержащихся в воздухе, при сильных электрических разрядах (грозах) образуются оксиды  $NO$  и  $NO_2$ :



Далее при взаимодействии с атмосферной влагой происходит образование таких важных соединений, как азотная ( $HNO_3$ ) и азотистая ( $HNO_2$ ) кислоты (а также их солей) по следующим реакциям:



Образовавшиеся в результате атмосферных реакций кислоты могут выпадать на поверхность Земли с осадками, внося таким путем азот в почву в форме нитрат- и нитрит-ионов ( $NO_3^-$  и  $NO_2^-$  соответственно). По данным [59], в тропиках, где чаще грозы и выше температура, атмосферные осадки содержат 2–3 мг/л  $HNO_3$ , в умеренной зоне – почти на порядок меньше.

В водной среде в силу разновалентности азота возможно одновременное его существование в следующих формах:  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ . Кроме этого, в гидросфере присутствует еще около 700 Гт азота в виде подвижных ионов ( $NO^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ), образующих легко растворимые соединения [5]. Масса растворенного в океанах молекулярного азота составляет примерно  $2 \cdot 10^4$  Гт при условии, что гидросфера и атмосфера находятся в равновесии.

Общеизвестно, что азот считается незаменимым биогенным элементом, так как входит в состав белков (15–17%), аминокислот, нуклеиновых кислот, хлорофилла, гемоглобина и необходим для жизнедеятельности живых организмов. Для живого вещества азот дефицитен, поэтому организмы играют первостепенную роль в его освобождении и вовлечении в гипергенные процессы, перевода из одной формы в другую [8, 10, 14, 22, 23, 38, 85]. В природных ландшафтах азот непрерывно проходит определенный цикл превращений.

Основные процессы этого цикла следующие.

1. **Азотфиксация** – трансформация атмосферного азота  $N_2$  в органический N. Считается, что основная часть живых организмов не может непосредственно использовать молекулярный азот атмосферы. Для этого он должен быть предварительно связан в виде конкретных химических соединений азотфиксирующими и фотосинтезирующими бактериями, синезелеными водорослями.

2. **Аммонификация** – микробиологическая трансформация азота органических соединений (главным образом аминокислот) в ион аммония ( $NH_4^+$ ) или аммиак. При аммонификации образуются промежуточные азотистые соединения, но аммиак возникает во всех случаях. Процесс разложения органического вещества протекает в аэробных условиях и сопровождается активным образованием  $CO_2$ .

3. **Нитрификация** – процесс окисления иона аммония ( $NH_4^+$ ) до нитрита ( $NO_2^-$ ) или нитрита до нитрата ( $NO_3^-$ ) особыми видами организмов в аэробных условиях. Протекает в окислительной среде, преимущественно при слабощелочных, нейтральных и слабощелочных условиях (рН 5–8).



4. *Денитрификация* – процесс, при котором нитриты и нитраты восстанавливаются до газообразных соединений, в основном молекулярного азота ( $N_2$ ) и частично оксида азота ( $N_2O$ ). Это единственный процесс в биогеохимическом цикле азота, который возвращает связанные соединения обратно в атмосферу. Процесс денитрификации обеспечивается 17 родами факультативных анаэробных бактерий, для которых нитрат играет роль окисляющего агента. Среди конечных продуктов в большинстве случаев превалирует  $N_2$ .

5. *Ассимиляция* – процесс, при котором фиксированный из атмосферы аммоний трансформируется в органическую форму. Он наиболее важен для тех организмов, которые могут непосредственно использовать азот из  $NH_3/NH_4^+$  формы. Свободный ион аммония не может существовать длительное время в аэробных условиях и легко подвергается нитрификации.

В дальнейшем под воздействием автотрофных нитрифицирующих бактерий аммоний может окисляться вплоть до образования азотистой и азотной кислот, которые, в свою очередь, активно включаются в процессы разрушения горных пород и формирования кор выветривания. Так, например, проведенные на Урале, Кавказе и Украине микробиологические исследования подтвердили постоянное присутствие в корках выветривания нитрифицирующих бактерий. Максимальное их количество обнаружено в южной части Урала на Кемпирсайском серпентинитовом массиве, где в 1 г нонтронита содержится 25 тыс. клеток нитрифицирующих микроорганизмов, в присутствии которых переход в раствор главных породообразующих компонентов (магния и кремнезема) увеличивается в 4–8 раз, а также рН снижается от 8,0 до 5,5 [56].

Таким образом, переводя азот из одной формы в другую, организмы получают энергию для своей жизнедеятельности, образуют биологически активные соединения и участвуют в биологическом выветривании. Живое вещество в среднем содержит около 0,3% N (в расчете на сухое вещество растений). Растения беднее азотом (наземные – 1,5%, морские – 3,0%), чем животные (наземные – 7,5%, морские – 10,0%) и бактерии (9,6%). Общее количество азота в организме человека составляет примерно 3% [59].

Круговорот азота, как и многих элементов, не замкнут, и значительная часть его изымается, захороняясь на целые геологические периоды в углях, нефтях и других горючих ископаемых. В то же время в биосферу постоянно поступает «глубинный» азот, источниками которого являются вулканизм и азотные термы. По данным [13], азотные термы, помимо других сопутствующих компонентов, содержат в своем газовом составе от 85 до 95% азота. В вулканических газах содержание данного элемента колеблется от нескольких до десятков процентов. Так, например, концентрация азота в газах гавайских

вулканов составляет 5,7%, а в азотных фумаролах Везувия – до 98%. Кроме того, при вулканических извержениях на поверхность Земли поступает значительное количество хлористого аммония [22].

Широко участие азота и его соединений в природном минералообразовании (образовании алмазов, кристаллизации магм основного и кислого составов, метаморфических процессах различных фаций, формировании пегматитов и гидротермальных месторождений Sn, W, Au, Ag, Cu, Pb, Zn и других металлов) [11, 48]. Тем не менее азот считается слабо минералогенным элементом, если не учитывать огромного числа органических соединений (с  $NH_4$  и др.). Известны 42 неорганических минерала (10 нитратов, 10 сульфатов и гидросульфатов, 6 нитридов, 5 гидрофосфатов, 3 хлорида и гидрохлорида, 2 бората и гидробората, 2 фторида, по 1 гидрокарбонату, оксиду, силикату) и 6 органических минералов [28].

Наиболее широко распространены некоторые нитраты, имеющие экзогенное происхождение и образующиеся в районах сухого климата: натриевая селитра ( $NaNO_3$ ), калиевая селитра ( $KNO_3$ ), аммонийная (чилийская) селитра ( $NH_4NO_3$ ); реже отмечается нитробарит ( $Ba(NO_3)_2$ ). Известны также дарапскит ( $Na_3(NO_3)(SO_4) \cdot H_2O$ ), нитромагнетит ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), нитрокальцит ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ). В зоне окисления медных месторождений пустынь обнаружены более редкие водные нитраты меди, такие как герхардит ( $Cu_2[(OH)_3] \cdot [NO_3]$ ) и ликазит ( $Cu_6[(OH)_7] \cdot [(NO_3)_2] \cdot [PO_4]$ ) [59]. Эти и большинство других соединений азота растворимы. В условиях сухого климата также нередко встречаются сульфаты – масканьит ( $(NH_4)_2SO_4$ ), тейлорит ( $K(NH_4)_2SO_4$ ), аммонийорозит ( $(NH_4) Fe^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$ ) и хлорид – нашатырь ( $NH_4Cl$ ) [28]. Также установлено, что азот является важнейшей изоморфной примесью в природных алмазах из кимберлитовых и лампроитовых трубок взрыва (0,5 вес. %). Кроме этого, известна находка на Везувии сидерозита ( $Fe_3N_2$ ), образованного из смеси Fe и N при температуре выше 2000 K и давлении до 520 кбар [91].

В породообразующих минералах содержание азота невелико, в основном он присутствует в составе газовой-жидких включений (г/т): в слюдах 55–68, в полевых шпатах 23, в амфиболах 18, в пироксенах 11, в кварце 13 [44].

По распространенности в космосе азот следует за водородом, гелием и углеродом, занимая четвертое место. Он обнаружен в туманностях, газовых облаках комет, атмосферах звезд и планет (Уран, Нептун, Венера). В газовой-пылевой среде межзвездного пространства, атмосфере относительно холодных звезд установлены свободные радикалы CN [59]. В метеоритах азота больше всего в углистых хондритах (732 г/т); в ахондритах и железоникелиевых метеоритах его 9 и 72 г/т соответственно [28]. В метеоритах и нитридах открыты осборнит (TiN), карлсбергит (CrN), синоит ( $Si_2N_2O$ ) [47] и ниерит ( $Si_3N_4$ ) [35].



В области экогеохимии азота также накоплено значительное количество данных, свидетельствующих о его избыточном содержании во многих компонентах природной среды в результате антропогенного воздействия [10, 20, 28, 40, 42, 77, 93]. Наибольшее влияние на биогеохимический цикл азота оказывает сельскохозяйственная деятельность, а именно широкое применение минеральных азотных и аммиачных удобрений, содержащих от 15 до 50% азота [10, 23, 32, 36, 69]. Установлено, что из вносимых на поля удобрений 30–60% азота не усваивается растениями, а уходит путем инфильтрации в подземные воды [10, 26, 34, 70]. Конечным продуктом минерализации органических азотсодержащих веществ являются нитраты, максимальные концентрации которых приурочены к самым верхним горизонтам грунтовых вод (до 10 м), а в почвах и коре выветривания обычно до глубины 3 м. Кроме этого, высокая концентрация нитратов может наблюдаться на глубине 60–100 м, распространяясь по водоносным горизонтам со скоростью 1–5 м/год [34].

В загрязнении грунтовых и поверхностных вод соединениями нитратного и аммонийного азота немаловажную роль играют отходы животноводческих комплексов, сбросы большого количества неочищенных жилищно-коммунальных и промышленных сточных вод городов [50, 66, 79], а также дренажные и штольневые воды горнодобывающей промышленности [2, 54, 74]. В результате остро проявилась проблема ухудшения качества воды, эвтрофикации водоемов, гибели гидробионтов и негативного воздействия на живые организмы и экосистемы в целом, в том числе и на человека [24, 50, 51, 53]. В связи с этим для водных объектов рыбохозяйственного, хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения установлены предельно допустимые концентрации соединений азота [50], однако они очень часто превышаются.

В атмосферу основное количество техногенного азота попадает в виде его оксидов ( $\text{NO}_x$ ) вследствие работы предприятий черной металлургии и химической промышленности, теплоэлектростанций, работы автотранспорта и авиации, пожаров и взрывных работ на горнопромышленных территориях [20, 64, 96, 97, 99]. Уровень загрязнения приземных слоев атмосферы оксидами азота изменяется в широких пределах и зависит от действия многих факторов: степени урбанизации, количества и качества сжигаемого топлива, характера подстилающей поверхности, типа циркуляции атмосферного воздуха, времени суток и года, солнечной радиации и рельефа местности [72, 87, 94, 90]. Результат сложных химических реакций антропогенно произведенных газов в атмосфере – кислотные осадки, образование которых является одной из наиболее тяжелых форм загрязнения окружающей среды и занимает ведущее место в экологической геохимии [27, 31, 67, 78, 92, 99]. Наряду с оксида-

ми азота в состав кислотных выпадений (дождя, тумана, снега, сухого осаждения) входят и другие кислотные ангидриды ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и др.) [18, 27]. Термин «кислотные дожди» был введен в 1872 г. английским инженером Робертом Смитом. Как известно, незагрязненные атмосферные осадки в присутствии  $\text{CO}_2$  и отсутствии других примесей имеют pH 5,65, а кислотными называются осадки с pH менее 5,65 [31, 52].

Многочисленные исследования динамики выбросов и превращений оксида азота ( $\text{NO}_x$ ) и диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ) в атмосфере и образования кислотных осадков проведены в Северной Америке и Европе, где на значительных территориях среднегодовые значения pH атмосферных осадков колеблются от 4,0 до 4,5. В последние годы объем информации пополнился данными, полученными в Азии, Африке, Южной Америке и России [6, 17, 25, 27, 33, 40, 41, 50, 51, 52, 55, 61, 65, 75, 83, 93, 98]. Среднегодовая интенсивность выпадения кислотообразующих соединений в урбанизированных и промышленных областях составляет  $2 \cdot 10^{-4}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) и  $3 \cdot 10^{-4}$  ( $\text{NO}_3^-$ ) моль/м<sup>2</sup> в сутки [30, 31]. Несмотря на приблизительность существующих глобальных оценок, они все же позволяют представить себе масштабы и последствия загрязнения окружающей среды кислотообразующими веществами.

Выведение кислотообразующих веществ из атмосферы происходит при выпадении осадков (вымывании) и в результате поглощения подстилающей поверхностью (сухие выпадения). Также установлено, что соединения азота и серы могут участвовать в процессах образования облачных капель и ледяных кристаллов, поскольку гигроскопическая природа этих соединений делает содержащие их частицы высокоэффективными облачными ядрами конденсации [37]. Что касается сухого осаждения, то интенсивность его выпадения гораздо меньше, чем влажного, но в отличие от периодически выпадающих дождей сухие осаждения происходят постоянно [31].

Таким образом, кислотные выпадения могут оказывать на биоту как прямое влияние, например, при контакте с зеленой массой растений, так и косвенное, при закислении почв и водоемов, что меняет их химический состав [9, 16, 27, 31, 39]. В России высокая степень уязвимости характерна для восточных тундровых арктических и субарктических маломощных почв Приуралья и Западной и Центральной Сибири, маломощных мерзлотных таежных почв, части торфяно-болотных (преимущественно верховых болот), а также глеевых мерзлотно-таежных почв, приуроченных к бассейнам северных рек Дальнего Востока – Лены, Яны, Индигирки и Колымы [9]. В наибольшей степени реагируют на кислотное загрязнение маломощные почвы с низкими концентрациями нейтрализующих веществ, формирующиеся главным образом на бескарбонатных породах [38, 39]. Установлено, что увеличение



кислотности почв ускоряет вымывание калия, кальция, фосфора, алюминия и прочих элементов, вызывая тем самым падение почвенного плодородия, снижение темпов прироста древесины и ряд других неблагоприятных последствий [16, 39]. Эффект воздействия кислотных осадков на почвы может проявиться и спустя длительное время после прекращения их выпадения. В любом случае для восстановления физико-химических свойств почвы требуются многие годы, что иногда приводит к образованию на закисленной почве экосистемы, принципиально отличной от прежней [31].

Значительное влияние кислотные дожди оказывают на преобразование рудных и нерудных минералов в горнопромышленных отвалах [31, 39, 43, 45, 52, 71, 81, 86, 90]. Накопившиеся объемы горнопромышленных отходов (вскрышных пород, хвостов обогащения, шламов горно-химических производств, металлургических шлаков и т.д.) занимают большие площади. В их составе присутствуют многие тяжелые металлы (медь, никель, кобальт, свинец, цинк, висмут, сурьма, мышьяк и др.) в виде сульфидов или изоморфной примеси в них. Поскольку гипергенные процессы в горнопромышленных отходах протекают существенно быстрее, чем в естественных геологических условиях, то окисляющиеся сульфиды можно рассматривать как источник активного загрязнения окружающей среды [38, 43, 80, 81].

Исследования последних лет свидетельствуют о том, что соединения азота (в частности, азотистая кислота), входящие в состав кислотных дождей, активно участвуют в процессах химического выветривания сульфидов и мобилизации тяжелых металлов [46, 80]. Данный факт был экспериментально подтвержден в процессе серноокислотного выщелачивания сульфидов цинка, меди, железа и никеля с участием азотистой кислоты (0,001–0,01 М  $\text{HNO}_2$ ) при комнатной температуре. В результате удалось увеличить интенсивность выщелачивания  $\text{MeS}$  в несколько раз (от 6 до 8) [46]. Наиболее интенсивно процессы выщелачивания сульфидных руд серноазотистоокислыми растворами протекают в области отрицательных температур и на начальном этапе процесса, когда максимальные концентрации (до 24 г/л) тяжелых металлов (в частности, меди) достигались в течение первых суток [19, 49, 57]. При этом извлечение меди из твердой фазы с участием  $\text{HNO}_2$  возрастает в 3,1 раза при  $-20^\circ\text{C}$ , тогда как при  $+20^\circ\text{C}$  – лишь в 1,5 раза.

Выбор нами азотистой кислоты для моделирования криогенного выветривания сульфидов был обусловлен тем, что из всех кислородных соединений азота  $\text{HNO}_2$  является наиболее реакционно-способной [84]. Высокая ее активность обусловлена амбидентными свойствами молекулы  $\text{HNO}_2$ , которые выражаются в ее способности выступать в роли как окислителя, так и восстановителя в зависимости от состава системы.

Скорость процессов окисления азотной кислотой существенно возрастает в присутствии даже небольших количеств  $\text{HNO}_2$  [95]. Активное окислительное действие азотистой кислоты связывают с образованием в системе ионов нитрозония  $\text{NO}^+$  (или  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ ) [2, 7, 12, 68, 89]. Активирующее действие  $\text{HNO}_2$  усиливается с ростом ее концентрации, и ограничивается лишь диспропорционированием  $\text{HNO}_2$  в области положительных температур и низких значений pH. В криогенных условиях устойчивость азотистой кислоты многократно возрастает даже в сильноокислой среде [88]. Также известно аномальное увеличение скорости окисления  $\text{HNO}_2$  в  $10^5$  раз в области отрицательных температур, что связывают с процессом образования пленочных растворов, в ходе которого снижается pH и соответственно увеличивается концентрация кислоты [88].

Таким образом, при взаимодействии серноазотистоокислого раствора с сульфидами при отрицательных температурах образуются растворы с весьма высокой концентрацией тяжелых металлов. Это свидетельствует о возможности существенного перераспределения меди и других элементов в криогенных зонах окисления сульфидных месторождений.

Изложенные данные важны не только для понимания фундаментальных вопросов геохимии криогенеза, но и на практике (при поисково-разведочных работах, геоэкологических прогнозах в районах освоения сульфидных месторождений и при криогеотехнологических способах добычи металлов в зоне многолетней мерзлоты) [1, 62, 63].

Подводя итоги, можно констатировать, что участие соединений азота, в том числе и техногенного происхождения, в геолого- и гидрогеохимических процессах значительно, несмотря на биофильность данного элемента, и представляет несомненный интерес для дальнейшего изучения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Абрамова В. А.** Геоинформационное и физико-химическое моделирование геолого-геохимических процессов на сульфидных месторождениях в криолитозоне: автореф. дис. ... к. г.-м. н. – Иркутск, 2015. – 25 с.
2. **Абрамова В. А., Замана Л. В.** Соединения азота в техногенных водах рудных месторождений Забайкалья // Эволюция биосферы и техногенез: матер. Всерос. конф. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2016. – С. 95–97.
3. **Абрамова В. А., Паршин А. В., Будяк А. Е.** Физико-химическое моделирование влияния соединений азота на протекание геохимических процессов в криолитозоне // Криосфера Земли. – 2015. – Т. IX, № 3. – С. 40–47.
4. **Аддисон Ч. Ч., Льюис Дж.** Химия нитрозильной группы // Успехи химии. – 1955. – Т. XXV, вып. 9. – С. 1120–1146.



5. **Алекин О. А.** Общая гидрохимия (химия природных вод). – Л.: Гидрометеорологическое издательство, 1948. – 202 с.
6. **Атмосферные** осадки и их роль в формировании химического состава вод притоков Южного Байкала / Л. М. Сорокичкина, Т. В. Ходжер, И. В. Томберг и др. // *Фундаментальные проблемы изучения и использования воды и водных ресурсов: матер. науч. конф.* – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2005. – С. 435–436.
7. **Атрощенко В. И., Каргин С. И.** Технология азотной кислоты. – М.: Химия, 1970. – 225 с.
8. **Базилевич Н. И., Титлянова А. А.** Биотический круговорот на пяти континентах: азот и зольные элементы в природных наземных экосистемах. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 381 с.
9. **Башкин В. Н.** Оценка степени риска при критических нагрузках загрязняющих веществ на экосистемы // *География и природные ресурсы.* – 1999. – № 1. – С. 35–37.
10. **Башкин В. Н., Касимов Н. С.** Биогеохимия. – М.: Научный мир, 2004. – 648 с.
11. **Благородные** металлы и углеродистое вещество в рудах месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь, Россия) / Э. А. Развозжаева, В. Ю. Прокофьев, А. М. Спиридонов и др. // *Геология рудных месторождений.* – 2002. – Т. 44, № 2. – С. 16–124.
12. **Блюмберг Э. А., Бульгин М. Г., Сон С. Б.** Ион-радикальный механизм катализа азотной кислотой процессов окисления молекулярным кислородом в неорганической химии // *Химическая физика.* – 1995. – Т. 14, № 10. – С. 9–14.
13. **Борисенко И. М., Замана Л. В.** Минеральные воды Бурятской АССР. – Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1978. – 162 с.
14. **Вернадский В. И.** Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. – М.: Наука, 1965. – 373 с.
15. **Виноградов А. П.** Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // *Геохимия.* – 1962. – № 7. – С. 555–571.
16. **Влияние** закисления атмосферных осадков на химические равновесия. Полевые данные. Термодинамическое моделирование / Р. Г. Джамалов, В. Л. Злобина, М. В. Мироненко, Б. Н. Рыженко // *Водные ресурсы.* – 1996. – Т. 23, № 5. – С. 556–564.
17. **Влияние** природных и антропогенных факторов на процессы закисления вод в гумидных районах / Т. И. Моисеенко, Н. А. Гашкина, М. Н. Дину и др. // *Геохимия.* – 2017. – № 1. – С. 41–56.
18. **Гашкина Н. А., Моисеенко Т. И.** Пространственно-временные закономерности изменения химического состава вод озер под влиянием выбросов медно-никелевых производств: прогноз закисления // *Геохимия.* – 2016. – № 12. – С. 1122–1137.
19. **Геохимия** криогенных зон окисления / А. Б. Птицын, В. А. Абрамова, Т. И. Маркович, Е. С. Эпова. – Новосибирск: Наука, 2009. – 88 с.
20. **Горелик Д. О., Конопелько Л. А.** Мониторинг загрязнения атмосферы и источников выбросов. Аэроаналитические измерения. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 432 с.
21. **Гринвуд Н., Эрншо А.** Химия элементов: в 2 т. / пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 607 с.
22. **Давиденко Н. М.** Проблемы экологии нефтегазоносных и горнодобывающих регионов Севера России. – Новосибирск: Наука, 1998. – 224 с.
23. **Добровольский В. В.** Основы биогеохимии. – М.: Высшая школа, 1998. – 420 с.
24. **Доровских Г. Н., Мазур В. В.** Накопление металлов паразитами рыб // *Рыбоводство и рыбное хозяйство.* – 2013. – № 5. – С. 43–50.
25. **Жамбалова Д. И.** Геохимия атмосферных осадков, почвенных и грунтовых вод Усть-Селенгинской впадины в условиях интенсивного техногенного воздействия: автореф. дис. ... к. г.-м. н. – Иркутск, 2010. – 20 с.
26. **Жанбеков Х. Н., Мукатаева Ж. С., Лахбаева Ж. А.** Динамика распределения соединений азота и фтора в воде реки Сырдарья в многолетнем цикле // *Вода. Химия и экология.* – 2013. – № 1. – С. 3–8.
27. **Заиков Г. Е., Маслов С. А., Рубайло В. Л.** Кислотные дожди и окружающая среда. – М.: Химия, 1991. – 144 с.
28. **Иванов В. В.** Экологическая геохимия элементов. Справочник: в 6 кн. Кн. 2: Главные р-элементы / под ред. Э. К. Буренкова. – М.: Недра, 1994. – 303 с.
29. **Исидоров В. А.** Экологическая химия: учебное пособие для вузов. – СПб.: Химиздат, 2001. – 304 с.
30. **Кислотные** выпадения. Долговременные тенденции / под ред. Ф. Я. Ровинского. – Л.: Гидрометеоиздат, 1990. – 440 с.
31. **Кислотные дожди** / Ю. А. Израэль, И. М. Назаров, А. Я. Прессман и др. – Л.: Гидрометеоиздат, 1989. – 270 с.
32. **Ковда В. А.** Биогеохимические циклы в природе и их нарушение человеком. – М.: Наука, 1975. – 73 с.
33. **Кондратенко Л. А., Улыбина Р. Г.** К закислению атмосферных осадков биосферного заповедника Забайкалья // *Водные ресурсы.* – 1996. – Т. 23, № 5. – С. 565–570.
34. **Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швецов В. М.** Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Наука, 2004. – 677 с.
35. **Кудряшова В. И., Смольянинова В. Н.** Новые минералы. I // *Зап. ВМО.* – 1997. – № 6. – С. 55–76.
36. **Куперман М. О., Артамонова Л. И.** Накопление форм азота в почве при внесении отходов свинокмлекса // *Геохимия техногенеза.* – Новосибирск: Наука, 1986. – С. 55–61.
37. **Лонцова Г. А., Морозов И. И.** Тропосферные аэрозоли, их физико-химические свойства, про-



исхождение и влияние на климат // Экологическая химия. – 2005. – Т. 14, № 1. – С. 11–46.

38. **Лукашев К. И., Лукашев О. В.** Техногенез и геохимические изменения в окружающей среде. – Минск: Наука и техника, 1986. – 204 с.

39. **Лукина Н. В., Никонов В. В.** Биогеохимические циклы в лесах Севера в условиях аэротехногенного загрязнения. Ч. 1. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 1996. – 213 с.

40. **Макаров В. Н.** Азот в окружающей среде Якутии. – Якутск: Изд-во Ин-та мерзлотоведения СО РАН, 2010. – 68 с.

41. **Макаров В. Н.** Геохимия снежного покрова таежных и горных мерзлотных ландшафтов Якутии // Лед и Снег. – 2014. – Т. 54, № 1. – С. 73–80.

42. **Макаров В. Н.** Динамика техногенной миграции соединений азота в деятельном слое // Криосфера Земли. – 2012. – Т. XVI, № 2. – С. 65–69.

43. **Макаров В. Н.** Экологические проблемы хранения и утилизации горно-промышленных отходов. Ч. 1. – Апатиты, 1998. – 125 с.

44. **Макрыгина В. А.** Геохимия отдельных элементов: учебное пособие. – Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2011. – 195 с.

45. **Маркович Т. И.** Процессы гидрохимического окисления сульфидов тяжелых металлов с участием азотистой кислоты: автореф. дис. ... к. х. н. – Новосибирск, 1999. – 20 с.

46. **Маркович Т. И., Птицын А. Б.** Неконтролируемое кислотное выщелачивание тяжелых металлов из сульфидных отвалов // Химия в интересах устойчивого развития. – 1998. – № 5. – С. 349–354.

47. **Минералогические** таблицы / Е. И. Семенов, О. Е. Юшко-Захарова, И. Е. Максимюк и др. – М.: Недра, 1981. – 399 с.

48. **Миронова О. Ф., Наумов В. Б., Салазкин А. Н.** Азот в минералообразующих флюидах. Газохроматографическое определение при исследовании включений в минералах // Геохимия. – 1992. – № 7. – С. 979–991.

49. **Моделирование** криогеохимических процессов в зоне окисления сульфидных месторождений с участием кислородных соединений азота / А. Б. Птицын, Т. И. Маркович, В. А. Павлюкова, Е. С. Эпова // Геохимия. – 2007. – № 7. – С. 795–800.

50. **Моисеенко Т. И.** Закисление вод: факторы, механизмы и экологические последствия. – М.: Наука, 2003. – 276 с.

51. **Моисеенко Т. И., Базова М. Н.** Закисление вод и его влияние на содержание элементов в природных водах Кольского Севера // Геохимия. – 2016. – № 1. – С. 126–140.

52. **Мониторинг** кислотных выпадений в Байкальском регионе / Т. В. Ходжер, М. Ю. Семенов, В. А. Оболкин и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – № 10. – С. 699–705.

53. **Мур Дж., Рамамурти С.** Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния. – М.: Мир, 1987. – 288 с.

54. **Неудачин А. П., Воловникова Ю. В.** Техногенные процессы при цианидном выщелачивании золота // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: матер. Второй всерос. конф. с междунар. участием. – Владивосток: Дальнаука, 2015. – С. 496–498.

55. **Новороцкая А. Г.** Загрязнение снежного покрова – интегральный показатель экологической нагрузки на окружающую среду // Фундаментальные проблемы изучения и использования воды и водных ресурсов: матер. науч. конф. – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2005. – С. 128–130.

56. **Основные** аспекты учения о рудоносных корках выветривания в XXI веке / Н. С. Бортников, Ю. Ю. Бугельский, А. Д. Слукин и др. // Геология рудных месторождений. – 2011. – Т. 53, № 6. – С. 491–505.

57. **Павлюкова В. А., Маркович Т. И.** Геохимические процессы в криогенных зонах окисления сульфидных месторождений с участием соединений азота // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14, № 1. – С. 89–93.

58. **Перельман А. И.** Геохимия ландшафта. – М.: Высшая школа, 1966. – 340 с.

59. **Перельман А. И.** Геохимия элементов в зоне гипергенеза. – М.: Недра, 1972. – 288 с.

60. **Перечень** предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. – М.: Изд-во ВНИРО, 1999. – 352 с.

61. **Поступление** сульфатов и азота в озеро Байкал с водами его притоков / Л. М. Сороковикова, В. Н. Синюкович, О. Г. Нецветаева и др. // География и природные ресурсы. – 2009. – № 1. – С. 61–65.

62. **Птицын А. Б.** Геохимические основы геотехнологии металлов в условиях мерзлоты. – Новосибирск: Наука, 1992. – 120 с.

63. **Птицын А. Б.** Проблемы освоения техногенных месторождений Забайкалья // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2014. – № 3. – С. 128–130.

64. **Ровинский Ф. Я., Егоров В. И.** Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1986. – 183 с.

65. **Семенов М. Ю.** Кислотные выпадения на территории Сибири: Расчет и картирование допустимых нагрузок. – Новосибирск: Наука, 2002. – 143 с.

66. **Соломин М. Ю., Крайнов С. Р.** Кислотные составляющие природных и сточных кислых вод. Процессы нейтрализации этих вод кальцитом // Геохимия. – 1994. – № 12. – С. 1755–1776.

67. **Таусон Л. В.** Проблемы геохимии техногенеза // Геохимия техногенеза. – Новосибирск: Наука, 1986. – С. 3–9.

68. **Терн Т.** Механизмы реакций окисления – восстановления. – М.: Мир, 1968. – 238 с.

69. **Титлянова А. А.** Биологический круговорот углерода и азота в травяных экосистемах и агроценозах // Биогеохимический круговорот веществ



в биосфере / под ред. В.А. Ковда. – М.: Наука, 1987. – С. 104–110.

70. **Тютюнова Ф. И.** Гидрогеохимия техногенеза. – М.: Наука, 1987. – 333 с.

71. **Физико-химическое** моделирование процесса выщелачивания нефелина под воздействием кислых атмосферных осадков / С. И. Мазухина, Г. В. Калабин, В. К. Каржавин, И. К. Карпов // Геоэкология. – 1997. – № 5. – С. 96–101.

72. **Хадарцев А. А., Хрупачев А. Г., Ганюков С. П.** Трансформация техногенных загрязнителей в атмосферном воздухе // Фундаментальные исследования. – 2010. – № 12. – С. 158–164.

73. **Хаустов В. В.** Формирование дренажного стока месторождения Тырныауз // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2012. – № 3 (42). – С. 140–146.

74. **Хентов В. Я.** Химия окружающей среды для технических вузов: учебное пособие. – Ростов н/Д: Феникс, 2005. – 144 с.

75. **Химический** состав снежного покрова в заповедниках Прибайкалья / О. Г. Нецветева, Т. В. Ходжер, Л. П. Голобокова и др. // География и природные ресурсы. – 2004. – № 1. – С. 66–72.

76. **Химия.** Большой энциклопедический словарь / гл. ред. И. Л. Кнунянц. 2-е изд. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 792 с.

77. **Ходаков Ю. С.** Оксиды азота и теплоэнергетика. Проблемы и решения. – М.: ООО «ЭСТ-М», 2001. – 432 с.

78. **Хорват Л.** Кислотный дождь. – М.: Стройиздат, 1990. – 81 с.

79. **Цыбекмитова Г. Ц., Фалейчик Л. М., Михеев И. Е.** Антропогенная нагрузка на водосборный бассейн Ивано-Арахлейских озер (Восточное Забайкалье) // Вода. Химия и экология. – 2013. – № 2. – С. 3–11.

80. **Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В.** Инженерная экология: особенности гипергенных процессов в заскладированных горно-промышленных отходах // Инженерная экология. – 1999. – № 4. – С. 2–7.

81. **Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В.** Классификация горнопромышленных отходов по типу минеральных ассоциаций и характеру процессов окисления сульфидов // Геоэкология. – 2000. – № 2. – С. 136–143.

82. **Чертко Н. К., Чертко Э. Н.** Геохимия и экология химических элементов: справочное пособие. – Минск: Издательский центр БГУ, 2008. – 140 с.

83. **Шестеркин В. П., Шестеркина Н. М., Фориана Ю. А.** Особенности формирования химического состава снежного покрова южных районов Приамурья // Фундаментальные проблемы изучения и использования воды и водных ресурсов: матер. науч. конф. – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2005. – С. 155–157.

84. **Шиврин Г. Н., Колмаков А. А., Поляков М. Л.** Кинетика окисления железа (II) в суль-

фатно-хлоридном растворе в присутствии азотистокислых солей // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1980. – № 6. – С. 42–45.

85. **Экология** микроорганизмов: учебник для бакалавров / А. И. Нетрусов, Е. А. Бонч-Осмоловская, В. М. Горколенко и др.; под общ. ред. А. И. Нетрусова – 2-е изд. – М.: Юрайт, 2013. – 268 с.

86. **Экспериментальное** исследование и термодинамическое моделирование гипергенных процессов в хвостах обогащения медно-никелевых руд / Д. В. Макаров, С. И. Мазухина, А. А. Нестерова и др. // Минералогия техногенеза – 2007. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. – С. 146–164.

87. **A new instrument to measure gaseous nitrous acid (HNO<sub>2</sub>) in the atmosphere** / J. Heland., J. Kleffmann, R. Kurtenbach, P. Wiesen // Environ. Sci. And Technol. – 2001. – Vol. 35, no. 15. – P. 3207–3212.

88. **Acceleration mechanism of chemical reaction by freezing: The reaction of nitrous acid with dissolved oxygen** / N. Takenaka, A. Ueda, T. Daimon, et al. // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, no. 32. – P. 13874–13884.

89. **Becker K. H., Klefman J., Kurtenbach R.** Solubility of nitrous acid (HONO) in sulfuric acid solutions // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, no. 6. – P. 14984–14990.

90. **Cognlan A.** Toxic chemistry turns air acid // New Sci. – 1997. – Vol. 154, no. 2080. – P. 20.

91. **Dillon T., Jeanloz R.** High pressure temperature phase of iron nitride: Preliminary results: Abstr. AGU Meet., San Francisco, Calif., Dec. 7–11, 1992 // Eos. – 1992. – Vol. 73, no. 43. – P. 64.

92. **Equilibria** between gas and liquid phases for concentrated aqueous solutions of nitric acid / F. Balbaud, G. Sanchez, G. Santarini, G. Picard // Eur. J. Inorg. Chem. – 1999. – No. 2. – P. 277–285.

93. **Global** emission inventories of acid – related compounds / T. E. Graedel, C. M. Benkovitz, W. L. Keene, et al. // Water, Air, Soil Pollut. – 1995. – Vol. 85. – P. 25–36.

94. **Heterogeneous** production of nitrous acid in polluted air masses / M. Amman, M. Kalberer, D. T. Jost, et al. // Nature, Gr. Brit. – 1998. – Vol. 395, no. 6698. – P. 157–160.

95. **Jones E., Munkley C. G., Phillips E. D.** Kinetics and equilibrium in the nitric acid – nitrous acid – sodium thiocyanate system // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1996. – No. 9. – P. 1915–1920.

96. **Komiyama H., Inoue H.** Reaction and transport of nitrogen oxides in nitrous acid solutions // J. of Chemical Engineering of Japan. – 1978. – Vol. 11, no. 1. – P. 25–31.

97. **Lammel G., Metzger G.** On the occurrence of nitrite in urban fogwater // Chemosphere. – 1998. – Vol. 37, no. 8. – P. 1603–1614.

98. **Saliba N. A., Mochida M., Finlayson-Pitts B. J.** Laboratory studies of sources of HNO<sub>2</sub> in polluted urban atmospheres // Geophys. Res. Lett. – 2000. – Vol. 27, no. 19. – P. 3229–3232.





99. **Uptake** of gas-phase SO<sub>2</sub> in aqueous sulfuric acid: oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and HNO<sub>2</sub> / O.V. Rattigan, J. Boniface, E. Swarts, et al. // *J. Geophys. Res.* – 2000. – Vol. 105, no. 23. – P. 29065–29078.

## REFERENCES

1. Abramova V.A. *Geoinformatsionnoe i fiziko-khimicheskoe modelirovanie geologo-geohimicheskikh processov na sul'fidnykh mestorozhdeniyakh v kriolitozone: avtoref. dis. ...kand. geol.-min. nauk: 25.00.35 i 25.00.09* [Geoinformation and physical-chemical modeling of geological and geochemical processes at sulphide deposits in the cryolithic zone: author's abstract of a PhD thesis]. Irkutsk, 2015. 25 p. (In Russ.).

2. Abramova V.A., Zamana L.V. [Nitrogen compounds in industrial waters of ore deposits of Trans-Baikal]. *Evolutsiya biosfery i tekhnogenez: Materialy Vserossiyskoy konferentsii* [Evolution of biosphere and technogenesis: proceedings of the all-Russian conference]. Ulan-Ude, BSC SB RAS Publ., 2016, pp. 95–97. (In Russ.).

3. Abramova V.A., Parshin A.V., Budyak A.E. [Physical and chemical modeling of the influence of nitrogen compounds on the course of geochemical processes in the cryolithozone]. *Kriosfera Zemli – Earth's Cryosphere*, 2015, vol. IX, no. 3, pp. 40–47. (In Russ.).

4. Addison Ch. Ch. [Nitrosyl group chemistry]. *Uspehi himii – Russian Chemical Reviews*, 1955, vol. XXV, no. 9, pp. 1120–1146. (In Russ.).

5. Alekin O.A. *Obshchaya gidrokhiimiya (khiimiya prirodnykh vod)* [General hydrochemistry (chemistry of natural waters)]. Leningrad, Gidrometeorologicheskoe Publ., 1948. 202 p. (In Russ.).

6. Sorokovikova L.M., Hodzher T.V., Tomberg I.V., Netsvetaeva O.G., Oizumi T., Murano K. [Atmospheric precipitations and their role in the formation of chemical composition of water in South Baikal influent rivers]. *Fundamental'nye problemy izucheniya i ispol'zovaniya vody i vodnykh resursov: Materialy nauchnoj konferentsii* [Fundamental problems of study and use of water and water resources: Proc. of a scientific conference]. Irkutsk, Institute of Geography SB RAS Publ., 2005, pp. 435–436. (In Russ.).

7. Atroshchenko V.I., Kargin S.I. *Tekhnologiya azotnoy kisloty* [Nitric acid technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 225 p. (In Russ.).

8. Bazilevich N.I., Titlyanova A.A. *Bioticheskiy krugovorot na pyati kontinentakh: azot i zol'nye elementy v prirodnykh nazemnykh ekosistemakh* [Global biological cycle at five continents: nitrogen and ash elements in natural onshore ecosystems]. Novosibirsk, SB RAS Publ., 2008. 381 p. (In Russ.).

9. Bashkin V.N. [Risk assessment at critical impact of contaminants on ecosystems]. *Geografiya i prirodnye resursy – Geography and Natural Resources*, 1999, no. 1, pp. 35–37. (In Russ.).

10. Bashkin V.N., Kasimov N.S. *Biogeokhiimiya* [Biogeochemistry]. Moscow, Nauchny mir Publ., 2004. 648 p. (In Russ.).

11. Razvozhayeva E.A., Prokofyev V. Yu., Spiridonov A.M., et al. [Precious metals and carbonic matter in the Sukhoy Log deposit ores (East Siberia, Russia)]. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy – Geology of Ore Deposits*, 2002, vol. 44, no. 2, pp. 116–124. (In Russ.).

12. Blumberg E.A., Bulgin M.G., Son S.B. [Ion as a radical mechanism of catalysis by nitric acid of acidizing by molecular oxygen in inorganic chemistry]. *Himicheskaya fizika – Russian Journal of Physical Chemistry*, 1995, vol. 14, no. 10, pp. 9–14. (In Russ.).

13. Borisenko I.M., Zamana L.V. *Mineral'nye vody Buryatskoy ASSR* [Mineral waters of the Buryat ASSR]. Ulan-Ude, Buryat. Publ., 1978. 162 p. (In Russ.).

14. Vernadsky V.I. *Khimicheskoe stroenie biosfery Zemli i ee okruzeniya* [Chemical composition of the Earth's biosphere and its outer environment]. Moscow, Nauka Publ., 1965. 373 p. (In Russ.).

15. Vinogradov A.P. [Average content of chemical elements in rocks]. *Geokhiimiya – Geochemistry International*, 1962, no. 7, pp. 555–571. (In Russ.).

16. Dzhamalov R.G., Zlobina V.L., Mironenko M.V., Ryzhenko B.N. [Impact of acidification on chemical balance. Field data. Thermodynamic modeling]. *Vodnye resursy – Water Resources*, 1996, vol. 23, no. 5, pp. 556–564. (In Russ.).

17. Moiseenko T.I., Gashkina N.A., Dinu M.N., et al. [Impact of natural and anthropogenic factors on water acidification in humid regions]. *Geokhiimiya – Geochemistry International*, 2017, no. 1, pp. 41–56. (In Russ.).

18. Gashkina N.A., Moiseenko T.I. [Space-time regularities of changes in the chemical composition of lake waters under the impact of effluents of copper-nickel production facilities: acidification forecast]. *Geokhiimiya – Geochemistry International*, 2016, no. 12, pp. 1122–1137. (In Russ.).

19. Ptitsyn A.B., Abramova V.A., Markovich T.I., Epova E.S. *Geokhiimiya kriogennykh zon okisleniya* [Geochemistry of cryogenic zones of oxidation]. Novosibirsk, Nauka Publ., 2009. 88 p. (In Russ.).

20. Gorelik D.O., Konopelko L.A. *Monitoring zagryazneniya atmosfery i istochnikov vybrosov. Aeroanaliticheskie izmereniya* [Monitoring of air pollution and emission points. Airborne analytic measurements]. Moscow, Standartov Publ., 1992. 432 p. (In Russ.).

21. Greenwood N., Earnshaw A. *Khiimiya elementov* [Chemistry of Elements], in 2 volumes. Translated from English. Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy Publ., 2008. 607 p. (In Russ.).

22. Davidenko N.M. *Problemy ekologii neftegazonosnykh i gornodobyvayushchikh regionov Severa Rossii* [Ecological problems of petroleum and mining regions of the north of Russia]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1998. 224 p. (In Russ.).

23. Dobrovolsky V.V. *Osnovy biogeokhiimii* [Basics of biogeodynamics]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1998. 420 p. (In Russ.).

24. Dorovskikh G.N., Mazur V.V. [An accumulation of metals by fish parasites]. *Rybovodstvo i rybnoe ho-*



zyaystvo – Fish Breeding and Fish Industry, 2013, no. 5, pp. 43–50. (In Russ.).

25. Zhambalova D.I. *Geokhimiya atmosferykh osadkov, pochvennykh i gruntovykh vod Ust'-Selinginskoy vpadiny v usloviyakh intensivnogo tekhnogenogo vozdeystviya: avtoref. dis. ...kand. geol.-min. nauk: 25.00.36* [Geochemistry of atmospheric precipitation, soil and ground waters of the Ust'-Selinginskaya depression under intensive human impact: author's abstract of a PhD thesis]. Irkutsk, 2010. 20 p. (In Russ.).

26. Zhanbekov H.N., Mukataeva Zh.S., Lahbaeva Zh.A. [Dynamics of nitrogenous and fluorine compounds distribution in the river Syr Darya at the cycle of many years]. *Voda. Khimiya i ekologiya – Water. Chemistry and Ecology*, 2013, no. 1, pp. 3–8. (In Russ.).

27. Zaikov G.E., Maslov S.A., Rubaylo V.L. *Kislotnye dozhd i okruzhayushhaya sreda* [Acid rains and environment]. Moscow, Khimiya Publ., 1991. 144 p. (In Russ.).

28. Ivanov V.V. *Ekologicheskaya geokhimiya elementov* [Ecological geochemistry of elements]. Reference book in 6 volumes / Ed. by Burenkov E.K. Vol. 2: *Glavnye r-elementy* [Major r-elements], Moscow, Nedra Publ., 1994. 303 p. (In Russ.).

29. Isidorov V.A. *Ekologicheskaya khimiya: uchebnoe posobie dlya vuzov* [Ecological chemistry: Study guide for higher education institutions]. St. Petersburg, Khimizdat Publ., 2001, 304 p. (In Russ.).

30. *Kislotnye vypadeniya. Dolgovremennye tendentsii* [Acidic precipitation. Long-term trends]. Ed. by Rovinsky F. Ya. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1990. 440 p. (In Russ.).

31. Izrael Yu.A., Nazarov I.M., Pressman A. Ya., et al. *Kislotnye dozhd i* [Acid rains]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1989. 270 p.

32. Kovda V.A. *Biogeokhimicheskie cikly v prirode i ikh narushenie chelovekom* [Natural biogeochemical cycles and their disruption by a human]. Moscow, Nauka Publ., 1975. 73 p. (In Russ.).

33. Kondratenko L.A., Ulybina R.G. [Acidification of atmospheric precipitations at a biosphere reserve of Trans-Baikal]. *Vodnye resursy – Water Resources*, 1996, vol. 23, no. 5, pp. 565–570. (In Russ.).

34. Kraynov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of ground water. theoretical, applied, and ecological aspects]. Moscow, Nauka Publ., 2004. 677 p. (In Russ.).

35. Kudryashova V.I., Smolyaninova V.N. *Novye mineraly. LI* [New minerals. LI]. *Zap. VMO – Proc. of all-Union mineralogical society*, 1997, no. 6, pp. 55–76. (In Russ.).

36. Kuperman M.O., Artamonova L.I. [Accumulation of nitrogen forms in soil in relation of a pig-breeding farm wastes]. *Geokhimiya tekhnogeneza – Geochemistry of Technogenesis*, Novosibirsk, Nauka Publ., 1986, pp. 55–61. (In Russ.).

37. Lontsova G.A., Morozov I.I. [Tropospheric aerosols, their physical and chemical properties, origin and impact on climate]. *Ekologicheskaya khimiya –*

*Ecological Chemistry*, 2005, vol. 14, no. 1, pp. 11–46. (In Russ.).

38. Lukashev K.I., Lukashev O.V. *Tekhnogeneza i geokhimicheskie izmeneniya v okruzhayushhey srede* [Technogenesis and geochemical changes in the environment]. Minsk: Nauka i tehnika Publ., 1986. 204 p. (In Russ.).

39. Lukina N.V., Nikonov V.V. *Biogeokhimicheskie tsikly v lesakh Severa v usloviyakh aerotekhnogenogo zagryazneniya. Ch.1.* [Biogeochemical cycles in the forests of the North under industrial air pollution conditions. Part 1]. Apatity, Kolsky Research Centre of RAS Publ., 1996. 213 p. (In Russ.).

40. Makarov V.N. *Azot v okruzhayushhey srede Yakutii* [Nitrogen in the environment of Yakutia]. Yakutsk, Melnikov Permafrost Institute SB RAS Publ., 2010. 68 p. (In Russ.).

41. Makarov V.N. [Geochemistry of snow cover in taiga and alpine permafrost landscapes of Yakutia]. *Lyod i Sneg – Ice and Snow*, 2014, vol. 54, no. 1, pp. 73–80. (In Russ.).

42. Makarov V.N. [Dynamic of technogenic migration of nitrogen compound the active layer]. *Kriosfera Zemli – Earth's Cryosphere*, 2012, vol. XVI, no. 2, pp. 5–69. (In Russ.).

43. Makarov V.N. *Ekologicheskie problemy khraneniya i utilizatsii gorno-promyshlennykh otkhodov* [Ecological problems of mining waste storage and disposal. Part 1]. Apatity, 1998. 125 p. (In Russ.).

44. Makrygina V.A. *Geokhimiya ot del'nykh elementov: uchebnoe posobie* [Geochemistry of separate elements: a study guide]. Novosibirsk, Geo Academic Publ., 2011. 195 p. (In Russ.).

45. Markovich T.I. *Protsessy gidrokhimicheskogo okisleniya sul'fidov tyazhelykh metallov s uchastiem azotistoy kisloty: avtoref. dis. kand. him. nauk* [Hydrochemical acidification of sulphides of heavy metals involving nitrous acid: author's abstract of a PhD thesis]. Novosibirsk, 1999. 20 p. (In Russ.).

46. Markovich T.I., Ptitsyn A.B. [Uncontrolled acid leaching of heavy metals from sulphide refuse heaps]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya – Chemistry for Sustainable Development*, 1998, no. 5, pp. 349–354. (In Russ.).

47. Semenov E.I., Yushko-Zakharova O.E., Maksimuk I.E., et al. *Mineralogicheskie tablitsy* [Mineralogical tables]. Moscow, Nedra Publ., 1981. 399 p. (In Russ.).

48. Mironova O.F., Naumov V.B., Salazkin A.N. [Nitrogen in ore-forming fluids. Gas chromatographic analysis in study of inclusions in minerals]. *Geokhimiya – Geochemistry International*, 1992, no. 7, pp. 979–991. (In Russ.).

49. Ptitsyn A.B., Markovich T.I., Pavlyukova V.A., Epova E.S. [Modeling of cryogeochemical processes in the zone of oxidation of sulphide deposits, involving nitrogen oxygen compounds]. *Geokhimiya – Geochemistry International*, 2007, no. 7, pp. 795–800. (In Russ.).

50. Moiseenko T.I. *Zakislennye vody: faktory, mekhanizmy i ekologicheskie posledstviya* [Water acidification:



factors, mechanisms, and ecological consequences]. Moscow, Nauka Publ., 2003. 276 p. (In Russ.).

51. Moiseenko T.I., Bazova M. N. [Water acidification and its impact on the content of elements in natural waters of Kola North]. *Geokhimiya – Geochemistry International*, 2016, no. 1, pp. 126–140. (In Russ.).

52. Hodzher T.V., Semenov M. Yu., Obolkin V. A., et al. [Monitoring of acidic precipitations in the Baikal region]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya – Chemistry for Sustainable Development*, 2002, no. 10, pp. 699–705. (In Russ.).

53. Moor J., Ramamurti S. Heavy metals in natural waters. Applied monitoring and impact assessment. Springer-Verlag New York, 1987. 268 p. .

54. Neudachin A.P., Volovnikova Yu.V. [Industrial processes in cyanide leaching of gold]. *Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeystviya vody s gornymi porodami: materialy Vtoroy vserossiyskoy konfepentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Geological evolution of water and rocks interaction. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> all-Russia conference with international participation]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2015, pp. 496–498. (In Russ.).

55. Novorotskaya A.G. [Snow cover contamination as an integral indicator of environmental load]. *Fundamental'nye problemy izucheniya i ispol'zovaniya vody i vodnykh resursov: Materialy nauchnoy konferentsii* [Fundamental problems of study and use of water and water resources: Proc. of a scientific conference]. Irkutsk, Institute of Geography SB RAS Publ., 2005, pp. 128–130. (In Russ.).

56. Bortnikov N.S., Bugelsky Yu. Yu., Slukin A. D., Novikov V. M., Piloyan G. O. [Main aspects of the theory of ore-bearing weathering mantles in the 21st century]. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy – Geology of Ore Deposits*, 2011, vol. 53, no. 6, pp. 491–505. (In Russ.).

57. Pavlyukova V.A., Markovich T.I. [Geochemical processes occurring in cryogenic zones of sulphide deposits oxidation assisted by nitrogen compound]s. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya – Chemistry for Sustainable Development*, 2006, vol. 14, no. 1, pp. 89–93. (In Russ.).

58. Perelman A. I. *Geokhimiya landshafta* [Landscape geochemistry]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1966. 340 p. (In Russ.).

59. Perelman A. I. *Geokhimiya elementov v zone gipergeneza* [Geochemistry of elements in the hypergenesis zone]. Moscow, Nedra Publ., 1972. 288 p.

60. *Perechen' predel'no dopustimyykh kontsentratsiy i orientirovochno bezopasnykh urovney vozdeystviya vrednykh veshchestv dlya vody rybokhozyaystvennykh vodoemov* [List of maximum possible concentrations and approximately safe level of impact of contaminants on fishery waters]. Moscow, VNIRO Publ., 1999. 352 p. (In Russ.).

61. Sorokovikova L.M., Sinyukovich V. N., Netsvetaeva O. G., et al. [The entry of sulfates and nitrogen into Lake Baikal with the waters of its influent rivers]. *Geografiya i prirodnye resursy – Geography and Natural Resources*, 2009, no. 1, pp. 61–65. (In Russ.).

62. Ptitsyn A. B. *Geokhimicheskie osnovy geotekhnologii metallov v usloviyakh merzloty* [Geochemical basics of metals geotechnology under permafrost conditions]. Novosibirsk, Siberian Branch of Nauka Publ., 1992. 120 p. (In Russ.).

63. Ptitsyn A.B. [Problems of technogenic deposits development in Transbaikalia]. *Geologiya i mineralno-syryevye resursy Sibiri – Geology and Mineral Resources of Siberia*, 2014, no. 3s, pp. 128–130. (In Russ.).

64. Rovinsky F. Ya., Egorov V. I. *Ozon, okisly azota i sery v nizhney atmosfere* [Ozon, nitrogen and sulfur oxides in the lower atmosphere]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1986. 183 p. (In Russ.).

65. Semenov M. Yu. *Kislotnye vypadeniya na territorii Sibiri: Raschet i kartirovanie dopustimyykh nagruzok* [Acidic precipitation in the territory of Siberia. Calculation and mapping of available loads]. Novosibirsk, Nauka Publ., 2002. 143 p. (In Russ.).

66. Solomin M. Yu., Kraynov S. R. [Acidic constituents of natural or waste acid water]. *Geokhimiya – Geochemistry International*, 1994, no. 12, pp. 1755–1776. (In Russ.).

67. Tauson L.V. [Problems of geochemistry of technogenesis]. *Geokhimiya tekhnogeneza – Geochemistry of Technogenesis*, Novosibirsk, Nauka Publ., 1986, pp. 3–9. (In Russ.).

68. Terni T. *Mekhanizmy reaktsiy okisleniya – vosstanovleniya* [Mechanisms of oxidation-reduction reactions]. Moscow, Mir Publ., 1968. 238 p. (In Russ.).

69. Titlyanova A.A. [Biological carbon and nitrogen cycle in herbal ecosystems and farming ecosystems]. *Biogeokhimicheskiy krugovorot veshchestv v biosfere* [Biogeochemical circulation of elements in biosphere]. Ed. by Kovda V.A. Moscow, Nauka Publ., 1987, pp. 104–110. (In Russ.).

70. Tyutyunova F. I. *Gidrogeokhimiya tekhnogeneza* [Hydrogeochemistry of technogenesis]. Moscow, Nauka Publ., 1987. 333 p. (In Russ.).

71. Mazukhina S. I., Kalabin G. V., Karzhavin V. K., Karpov I. K. [Physical and chemical modeling of nepheline leaching induced by acidic precipitation]. *Geoekologiya – Environmental Geoscience*, 1997, no. 5, pp. 96–101. (In Russ.).

72. Khadartsev A.A., Khrupachev A.G., Ganyukov S. P. [Transformation of industrial contaminants in atmospheric air]. *Fundamentalnye issledovaniya – Fundamental Studies*, 2010, no. 12, pp. 158–164. (In Russ.).

73. Khaustov V.V. [Formation of a drainage flow from the Tyrnyauz deposit]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta – South-West State University Bulletin*, 2012, no. 3 (42), pp. 140–146. (In Russ.).

74. Khentov V. Ya. *Khimiya okruzhayushchey sredy dlya tekhnicheskikh vuzov: uchebnoe posobie* [Environmental chemistry for higher technical education institutions]. Rostov-on-Don, Feniks Publ., 2005. 144 p. (In Russ.).

75. Netsvetaeva O.G., Hodzher T.V., Golobokova L. P., et al. [Chemical composition of snow cover in



Baikal region reserves]. *Geografiya i prirodnye resursy – Geography and Natural Resources*, 2004, no. 1, pp. 66–72. (In Russ.).

76. *Khimiya. Bol'shoy entsiklopedicheskiy slovar'* [Chemistry. Great encyclopedic dictionary]. Ed.-in-Ch. Knunyants I. L. 2<sup>nd</sup> edition. Moscow, Great Russian encyclopedia Publ., 1998. 792 p. (In Russ.).

77. Khodakov Yu. S. *Oksidy azota i teploenergetika. Problemy i resheniya* [Nitrogen oxides and heat power industry. Problems and solutions]. Moscow, EST-M Publ., 2001. 432 p. (In Russ.).

78. Horvat L. *Kislotnyy dozhd'* [Acid rain]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1990. 81 p. (In Russ.).

79. Tsybekmitova G. C., Faleychik L. M., Mikheev I. E. [Anthropogenic load on watershed of the Ivano-Arakhleiskie lakes (East Transbaikal)]. *Voda. Khimiya i ekologiya – Water: chemistry and ecology*, 2013, no. 2, p. 3–11. (In Russ.).

80. Chanturiya V. A., Makarov V. N., Makarov D. V. [Engineering ecology: hypergene processes in stored mining wastes]. *Inzhenernaya ekologiya – Engineering Ecology*, 1999, no. 4, pp. 2–7. (In Russ.).

81. Chanturiya V. A., Makarov V. N., Makarov D. V. [Classification of mining wastes based on mineral associations type and sulphide oxidation character]. *Geoekologiya – Environmental Geoscience*, 2000, no. 2, pp. 136–143. (In Russ.).

82. Chertko N. K., Chertko E. N. *Geokhimiya i ekologiya khimicheskikh elementov: spravochnoe posobie* [Geochemistry and ecology and chemical elements: reference book]. Minsk, BGU Publ. Centre, 2008. 140 p.

83. Shesterkin V. P., Shesterkina N. M., Forina Yu. A. [Features of the chemical composition formation of snow cover in southern Amur region]. *Fundamental'nye problemy izucheniya i ispol'zovaniya vody i vodnykh resursov: Materialy nauchnoj konferencii* [Fundamental problems of study and use of water and water resources: Proc. of a scientific conference]. Irkutsk, Institute of Geography SB RAS Publ., 2005, pp. 155–157. (In Russ.).

84. Shvirin G. N., Kolmakov A. A., Polyakov M. L. [Kinetics of ferrum (II) oxidation in sulphate-chloride solution with nitrite salt present]. *Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya – Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 1980, no. 6, pp. 42–45. (In Russ.).

85. Netrusov A. I., Bonch-Osmolovskaya E. A., Gorkolenko V. M. *Ekologiya mikroorganizmov: uchebnyk dlya bakalavrov* [Ecology of microorganisms: a study guide for bachelors]. Ed. by Netrusov A. I., 2<sup>nd</sup> ed. Moscow, Yurayt Publ., 2013. 268 p. (In Russ.).

86. Makarov D. V., Mazuhina S. I., Nesterova A. A., et al. [Experimental study and thermody-

amic modeling of hypergene processes in copper-nickel ore mine refuse]. *Mineralogiya tekhnogeneza* [Technogenesis mineralogy]. Scientific publication. Miass, IMin UrO RAS Publ., 2007, pp. 146–164. (In Russ.).

87. Heland J., Kleffmann J., Kurtenbach R., Wiesen P. A new instrument to measure gaseous nitrous acid (HNO<sub>2</sub>) in the atmosphere. *Environ. Sci. And Technol.*, 2001, vol. 35, no. 15, pp. 3207–3212.

88. Takenaka N., Ueda A., Daimon T., et al. Acceleration mechanism of chemical reaction by freezing: The reaction of nitrous acid with dissolved oxygen. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, no. 32, pp. 13874–13884.

89. Becker K. H., Klefman J., Kurtenbach R. Solubility of nitrous acid (HONO) in sulfuric acid solutions. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, no. 6, pp. 14984–14990.

90. Cognlan A. Toxic chemistry turns air acid. *New Sci.*, 1997, vol. 154, no. 2080, p. 20.

91. Dillon T., Jeanloz R. High pressure temperature phase of iron nitride: Preliminary results: Abstr. AGU Meet., San Francisco, Calif., Dec. 7–11, 1992. *Eos*, 1992, vol. 73, no. 43, p. 64.

92. Balbaud F., Sanchez G., Santarini G., Picard G. Equilibria between gas and liquid phases for concentrated aqueous solutions of nitric acid. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, no. 2, pp. 277–285.

93. Graedel T. E., Benkovitz C. M., Keene W. L., et al. Global emission inventories of acid-related compounds. *Water, Air, Soil Pollut.*, 1995, vol. 85, pp. 25–36.

94. Amman M., Kalberer M., Jost D. T., et al. Heterogeneous production of nitrous acid in polluted air masses. *Nature, Gr. Brit.*, 1998, vol. 395, no. 6698, pp. 157–160.

95. Jones E., Munkley C. G., Phillips E. D. Kinetics and equilibrium in the nitric acid–nitrous acid–sodium thiocyanate system. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, no. 9, pp. 1915–1920.

96. Komiyama H., Inoue H. Reaction and transport of nitrogen oxides in nitrous acid solutions. *J. of Chemical Engineering of Japan.*, 1978, vol. 11, no. 1, pp. 25–31.

97. Lammel G., Metzger G. On the occurrence of nitrite in urban fogwater. *Chemosphere*, 1998, vol. 37, no. 8, pp. 1603–1614.

98. Saliba N. A., Mochida M., Finlayson-Pitts B. J. Laboratory studies of sources of HNO<sub>2</sub> in polluted urban atmospheres. *Geophys. Res. Lett.*, 2000, vol. 27, no. 19, pp. 3229–3232.

99. Rattigan O. V., Boniface J., Swarts E., et al. Uptake of gas-phase SO<sub>2</sub> in aqueous sulfuric acid: oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and HNO<sub>2</sub>. *J. Geophys. Res.*, 2000, vol. 105, no. 23, pp. 29065–29078.

©. А. Абрамова, А. Б. Птицын, 2017