

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Сомов Всеволод Владимирович

**МИГРАЦИЯ И АККУМУЛЯЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННО ПРЕОБРАЗОВАННЫХ ЛАНДШАФТАХ
БАШКИРСКОГО ЗАУРАЛЬЯ**

25.00.36 — геоэкология

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата географических наук**

Санкт-Петербург
2018

Работа выполнена на кафедре геоэкологии и природопользования Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный руководитель: **Опекунова Марина Германовна**, доктор географических наук, профессор кафедры геоэкологии и природопользования Института наук о Земле Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург.

Официальные оппоненты: **Субетто Дмитрий Александрович**, доктор географических наук, профессор, заведующий кафедрой физической географии и природопользования федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена», Санкт-Петербург.

Питулько Виктор Михайлович, доктор геолого-минералогических наук, профессор, заместитель директора по научной работе федерального государственного бюджетного учреждения науки «Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук», Санкт-Петербург.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь

Защита диссертации состоится 11.12.2018 в 15:30 на заседании диссертационного совета: Д 212.197.03 при Российском государственном гидрометеорологическом университете по адресу: 195196, Санкт-Петербург, пр. Металлистов, д. 3, ауд. 207.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Российского государственного гидрометеорологического университета.

Автореферат разослан «___»_____201 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук Истомина Е.П.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Горнодобывающая и горнообработывающая промышленность оказывают на компоненты ландшафта разностороннее воздействие (Перельман, 1989; Перельман, Касимов, 1999; Саэт и др., 1990 и др.), одним из аспектов которого является привнесение в природные территориальные комплексы (ПТК) соединений рудных и сопутствующих им химических элементов. Большинство этих элементов входят в группу тяжелых металлов (ТМ), к которым, согласно ГОСТ Р 17.4.3.07-2001, относятся элементы-металлы с атомной массой более 50.

Отсутствие газообразных форм ТМ (за исключением Hg) в зоне гипергенеза способствует их накоплению в компонентах ПТК, а также изменению их радиальной и латеральной дифференциации в пределах фации и в ряду сопряженных фаций в условиях техногенного загрязнения. Следствием может явиться ухудшение качества сельскохозяйственной продукции.

Вместе с тем в рудных районах развиты природные геохимические аномалии с повышенным содержанием рудных и сопутствующих ТМ, к которым живые организмы адаптированы. Соответственно, многие живые организмы не испытывают угнетения в условиях умеренной техногенной эмиссии ТМ. Санитарно-гигиенические критерии, на которых основано официально утвержденное нормирование концентрации химических элементов, не всегда позволяют адекватно определить отклонение от нормы, поскольку эти критерии слабо учитывают региональные фоновые содержания и лишь немногие свойства компонентов ландшафта были приняты во внимание при их формировании.

Башкирское Зауралье (БЗ) — регион, имеющий большое значение в сфере горнорудного производства: добыча Cu (в виде концентрата) в 2014 г. составляла 12–15 %, а Zn — 49 % от общероссийской (Обзор о состоянии окружающей среды на территории городского округа г. Сибай Республики Башкортостан, 2015). В то же время преобладание плодородных черноземных почв делает данный регион ценным с точки зрения развития сельского хозяйства.

Биогеохимические исследования в Башкирском Зауралье проводятся в течение более чем полувека. В 1950–70-е гг. они осуществлялись в рамках поисков рудных полезных ископаемых и изучения геохимических ландшафтов (М. А. Глазовская, М. М. Ермолаев, А. А. Макунина, М. Д. Скарлыгина-Уфимцева, В. Б. Черняхов и др.), в 1970–80-х гг. была изучена биогеохимическая специфика Южного Урала как региона (С. А. Алексеева, Н. В. Алексеева-Попова, В. В. Ковальский, В. А. Кривицкий, С. В. Легунова, М. Г. Опекунова, М. Д. Скарлыгина-Уфимцева, М. Я. Школьник и др.), в 1990–2000-х гг. и по настоящее время ведутся исследования геоэкологической и ландшафтно-экологической направленности, рассматривающие влияние хозяйственной деятельности (в первую очередь горнорудного производства) на окружающую среду (Н. В. Алексеева-Попова, З. Б. Бактыбаева, Л. Н. Белан, Г. Р. Ильбулова, Р. Ш. Кашапов, А. А. Кулагин, Б. М. Миркин, А. Х. Мукатанов, А. Ю. Опекунов, М. Г. Опекунова, И. Н. Семёнова, Я. Т. Суюндуков, О. А. Таипова, Ф. Х. Хазиев, С. И. Янтурин и др.).

Объектом исследования являются ПТК Башкирского Зауралья. **Предмет исследования** — содержание ТМ в компонентах ландшафта, миграция ТМ в компонентах ландшафта и между ними в пределах отдельных фаций и рядов сопряженных фаций, а также биогеохимический круговорот ТМ в пределах фаций и рядов сопряженных фаций.

Цель работы — выявление особенностей миграции и аккумуляции тяжелых металлов в природно-территориальных комплексах Башкирского Зауралья в условиях естественных и техногенных геохимических аномалий. Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- 1) определены содержания ТМ в почвах, донных осадках, укосах наземной биомассы, растениях наземных и аквальных индикаторных видов, в мышцах рыб;
- 2) оценены подвижность ТМ, радиальная дифференциация ТМ в почвах и латеральная дифференциация ТМ в геохимическом ландшафте;
- 3) изучена интенсивность массообмена ТМ в системе «почва — растение»;
- 4) проведен сравнительный анализ изменения миграции и аккумуляции ТМ на различных эталонных площадях, расположенных вдоль градиента воздействия объектов горнорудного производства.

Для решения задач, поставленных в работе, использовались сравнительно-географические, ландшафтно-геохимические, геоботанические, химико-аналитические и математические **методы исследований**. Теоретической базой являлись работы Б.Б. Полынова, А.И. Перельмана, М.А. Глазовской, Н.С. Касимова, В.В. Ковальского, М.Я. Школьника, А.Г. Исаченко, М.М. Ермолаева и др.

Научная новизна работы. В рамках комплексных исследований сопряженных наземных и аквальных фаций степных ПТК Башкирского Зауралья:

- впервые установлено изменение содержания ТМ в наземных и аквальных компонентах ландшафта вдоль градиента воздействия объектов горнорудного производства;
- изучена радиальная и латеральная миграция ТМ в рядах сопряженных фаций, а также ее трансформация в условиях техногенного стресса;
- впервые с помощью аналитических методов и термодинамического моделирования оценено соотношение химических форм Cu и Zn в почве, исследовано его изменение вдоль градиента воздействия горнопромышленных объектов;
- выявлены новые закономерности распределения тяжелых металлов в системе «почва — растение».

Практическая значимость. Диссертация содержит фактические данные, необходимые для разработки мероприятий по рациональному использованию природных ресурсов и организации системы мониторинга состояния окружающей среды в регионе. Результаты геоэкологических мониторинговых исследований переданы в Сибайский территориальный комитет Министерства природопользования и экологии Республики Башкортостан и применяются:

- при обосновании размещения производственных объектов;
- формировании системы рационального водопользованию;

- перепрофилировании агропроизводства;
- проектировании очистных сооружений в г. Сибай;
- оценке качества окружающей среды и эффективности мероприятий по его повышению.

Личный вклад соискателя. Автором проведен анализ литературных источников, а также данных, собранных сотрудниками и студентами кафедры в 1998-2016 гг., сформулированы цель и задачи работы. На этапе полевых исследований выполнено геоэкологическое описание пробных площадей, описание почвенных разрезов, сбор образцов почв, укосов надземной фитомассы, побегов индикаторных видов растений, донных осадков, рыб. На лабораторном этапе проведены определение физико-химических свойств образцов, пробоподготовка образцов для анализа содержания ТМ методами атомно-эмиссионной спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционным методом. Выполнены термодинамическое моделирование содержания химических форм ТМ, статистическая обработка и обобщение результатов, полученных на различных этапах работы.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту научной специальности 25.00.36 «Геоэкология (Науки о Земле)» по пунктам 1.8. *«Природная среда и геоиндикаторы ее изменения под влиянием урбанизации и хозяйственной деятельности человека: химическое и радиоактивное загрязнение почв, пород, поверхностных и подземных вод и сокращение их ресурсов, наведенные физические поля, изменение криолитозоны», 1.12. «Геоэкологический мониторинг и обеспечение экологической безопасности, средства контроля».*

Защищаемые положения.

1. Исследованная территория характеризуется развитием естественных геохимических аномалий с повышенным содержанием Cu и Zn в компонентах ландшафта. Для Баймакской золото-медной биогеохимической провинции типично увеличение концентрации Ni и Mn в компонентах ландшафта, а для Сибайской медно-цинковой биогеохимической провинции — увеличение концентрации Cd. В естественных условиях ТМ малоподвижны, их радиальная и латеральная миграция в ландшафте выражена слабо.

2. Вблизи объектов горнорудного производства техногенное загрязнение способствует накоплению Cu, Zn, Cd и Pb в поверхностном слое почвы, а также усилению латеральной миграции данных элементов и их аккумуляции в почвах подчиненных фаций и донных осадках. Наличие щелочных, сорбционных, механических и биогенных геохимических барьеров в р. Карагайлы приводит к выпадению ТМ из раствора и захоронению их в донных осадках.

3. В условиях техногенного загрязнения подвижность рудных ТМ увеличивается, изменяется соотношение их химических форм. Под воздействием горнопромышленного техногенеза в почве уменьшается доля соединений этих ТМ с гумусовым веществом и увеличивается доля вторичных минералов, представленных преимущественно сульфатами.

4. В естественных условиях растительный покров в процессе биогеохимического круговорота способствует поддержанию и равномерному распределению в почвенной катене запасов ТМ. По мере приближения к горнопромышленным объектам участие растительности в формировании запасов Cu и Zn в почве ослабевает, а влияние почвы на содержание Cu в фитомассе усиливается.

Апробация работы, публикации. По теме диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 4 статьи в журналах из списка, рекомендованного ВАК, и 4 публикации в изданиях, входящих в базы данных Web of Science (Core Collection) и Scopus. Результаты представлены на 9 конференциях: Всероссийской научной конференции с международным участием «Растения в условиях глобальных и локальных природно-климатических и антропогенных воздействий» (Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 21–26 сен. 2015); VII международной научно-практической конференции «Экологические проблемы. Взгляд в будущее» (Южный федеральный ун-т, 12–16 окт. 2015); конференции «Восемнадцатые Сергеевские чтения. Инженерная геология и геоэкология. Фундаментальные проблемы и прикладные задачи» (Санкт-Петербург, 24–25 марта 2016 г.); VII всероссийской научно-практической конференции в г. Сибай (19–20 мая 2016 г.); 16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2016 (30 June — 6 July, Albena, Bulgaria); конференции «Современные тенденции развития биогеохимии» при ГЕОХИ РАН: (2016 г.); Всероссийской научной конференции «Геохимия ландшафтов (к столетию А. И. Перельмана)» (Москва, МГУ, 18–20 окт. 2016 г.); научной конференции в рамках Года экологии в России «Девятнадцатые Сергеевские чтения» (Москва, 4–5 апреля 2017); 17th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2017 (29 June — 5 July 2017, Albena, Bulgaria).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из Введения, 4 глав, Заключение, Списка литературы, включающего 284 наименования, Приложения. Диссертация содержит 30 таблиц и 64 рисунка. Объем работы составляет 131 лист.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00217 «Биогеохимические индикаторы техногенной трансформации потоков тяжелых металлов в ландшафтах» и гранта Норвежского Центра Международного Сотрудничества в области высшего образования (SIU, Norway) CPRU-2011/10074 Nor-Russ Environment.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена описанию изученных материалов и методов исследования. В основу работы положены данные, собранные автором в 2010, 2014–2016 гг., а также полученные сотрудниками кафедры геоэкологии и природопользования факультета географии и геоэкологии СПбГУ при полевых исследованиях в Баймакском районе Республики Башкортостан в 1998–2016 гг. Исследования проводились на эталонных площадях (ЭП), выделенных с учетом особенностей рельефа, почв, растительных сообществ, специфики антропогенного

воздействия и расположенных на разном удалении от горнопромышленных объектов г. Сибай. Внутри эталонных площадей закладывались геоэкологические профили; пробные площади (ПП) 20×25 м размещались по мере смены сопряженных фаций в ряду от автономных к подчиненным. Для каждой ПП давалась детальная геоэкологическая характеристика, включающая физико-географическое описание данной площади и сведения об антропогенном воздействии на компоненты ландшафта, отбирались образцы почв методом конверта (ГОСТ 17.4.4.02-84; ГОСТ 17.4.3.01-83). На всех ПП производился сбор укосов надземной фитомассы, а также надземных побегов растений, широко распространенных в степных ПТК Башкирского Зауралья: полынь австрийская *Artemisia austriaca* Jacq., чабрец Маршалла *Thymus marschallianus* Willd., вероника седая *Veronica incana* L., *Salvia stepposa* Shost., *Galium verum* L., *Verbascum phoeniceum* L., *Achillea setacea* Walstd. & Kit. В пределах каждой эталонной площади выделялась ключевая ПП, на которой был заложен почвенный разрез (на загрязненной ЭП заложено три ключевые ПП). Производилось описание разреза, из каждого генетического горизонта отбирался образец. На ключевых ПП отбирались также укосы надземной фитомассы по агроботаническим группам (общий укос, злаки, разнотравье, бобовые, осоки, кустарники, ветошь). Кроме того, были изучены образцы почвогрунтов в пределах г. Сибай. Сбор проб донных осадков производился в оз. Талкас, оз. Култубан, р. Карагайлы. Образцы тростника *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud. отбирались в прибрежной части оз. Талкас, оз. Култубан, р. Карагайлы (в верхнем и среднем течении). Образцы рыб (карася *Carassius gibelio* Bloch, щуки *Esox lucius* L., окуня *Perca fluviatilis* L.) были взяты в оз. Култубан и оз. Талкас и затем транспортированы в Санкт-Петербург в замороженном состоянии для дальнейшей лабораторной обработки. Полевые работы проводились в конце июня — начале июля, в одну фенологическую фазу. При написании работы исследованы 40 пробных площадей (ПП), изучено 575 образцов почв, 45 образцов воды, 51 образец донных осадков, 286 образцов укосов, 355 образцов индикаторных видов растений, 27 образцов мышц рыб.

На лабораторном этапе исследовались содержание ТМ в компонентах ландшафта, а также их физические и химические свойства, определяющие миграционную способность ТМ. При определении физико-химических свойств почв использовались стандартные методики (ГОСТ 26484-85, ГОСТ 26213-91, ГОСТ 12536-79, ГОСТ 12536-79). Валовые содержания Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Co, Cr, Zr, Ba, Sc в донных осадках, почвах (в том числе во фракциях ила, крупного и среднего песка образцов почв горизонтов AU и C трех опорных разрезов) измерялись методами атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ им. А. П. Карпинского.

Пробоподготовка образцов почв, укосов надземной фитомассы и мышц рыб производилась в лаборатории геоэкологического мониторинга факультета географии и геоэкологии СПбГУ (ГОСТ 26929-94, ГОСТ 30178-96).

Содержания подвижных (извлекаемых аммонийно-ацетатным буфером с рН 4,8) форм Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Co, Cr в почвах, а также содержания Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Co, Cr в укосах надземной фитомассы, побегах индикаторных видов растений и образцах мышц рыб определялись атомно-абсорбционным методом в лаборатории геоэкологического мониторинга факультета географии и геоэкологии СПбГУ на спектрометре NOVAA 300 согласно РД 52.18.289-90.

С целью корректного сравнения значений величин на различных эталонных площадях в Microsoft Office Excel 2010 были рассчитаны базовые статистические показатели: среднее арифметическое, стандартное отклонение, коэффициент корреляции, доверительный интервал величин (Плохинский, 1970; Чертко, 2009). Для этих и иных статистических расчетов использовался уровень значимости 5 % ($\alpha = 0,05$), принятый при геохимических и экологических исследованиях. Однородность выборок определялась с помощью параметрических критериев Фишера и Стьюдента (в случае соответствия распределения значений величины нормальному), а также с помощью непараметрических критериев Уилкоксона — Манна — Уитни и Зигеля — Тьюки.

Рассчитывался кларк концентрации ТМ, равный отношению валового содержания элемента к значению регионального геохимического фона.

Радиальная миграция ТМ в почвах оценивалась с помощью коэффициента радиальной дифференциации (R):

$$R = C_A/C_C,$$

где C_A — валовое содержание элемента в горизонте А; C_C — валовое содержание элемента в горизонте С.

Высказывается мнение, что применение коэффициента радиальной дифференциации ограничивается условием однородности свойств почвы, в первую очередь гранулометрического состава. Для устранения неоднородности предлагается нормировать содержания изучаемых металлов по содержаниям консервативных элементов — Ti, Al, Zr (Роде, 1971; Водяницкий и др., 2011). В настоящей работе использовался один из предложенных в литературе вариантов подобной корректировки — уточненный коэффициент обогащенности УКО (Baron et al., 2006; Водяницкий и др., 2011):

$$\text{УКО} = (Me_a : E_a) : (Me_c : E_c),$$

где Me — содержание изучаемого элемента; E — содержание элемента, используемого для нормирования (в данной работе — Zr); подстрочные индексы обозначают горизонты А и С.

Латеральная миграция ТМ в почвенной катене оценивалась с помощью коэффициента латеральной дифференциации (L):

$$L = C_{\text{подч}}/C_{\text{авт}},$$

где: $C_{\text{подч}}$ — валовое содержание элемента в почве подчиненной фации; $C_{\text{авт}}$ — валовое содержание элемента в почве автономной фации.

Оценка латеральной миграции ТМ в системе «супераквальные — аквальные фации» проводилась с использованием почвенно-седиментационного коэффициента K_{s-s} (Опекунов и др., 2018):

$$K_{s-s} = C_{sed}/C_{soil},$$

где: C_{sed} — валовое содержание элемента в донных осадках; C_{soil} — валовое содержание элемента в почва прибрежной подчиненной фашии.

Для характеристики пространственного распределения ТМ в донных осадках р. Карагайлы рассчитывался мультипликативный показатель (Опекунов и др., 2018):

$$MC = C_{Cu} * C_{Zn} * C_{Cd} * 1000,$$

где C_{Cu} , C_{Zn} и C_{Cd} — содержание Cu, Zn и Cd в донных осадках (в %).

Интенсивность массообмена ТМ в системе «почва — растение» оценивалась с помощью коэффициента выноса в надземную фитомассу $KB_{\Phi_{надз}}$, равного процентному отношению запаса элемента в надземной фитомассе (выраженного в г/га) к запасу элемента в темногумусовом горизонте AU (выраженному в г/га). Рассматривались два варианта определения этого коэффициента:

а) с использованием запаса валового содержания элемента в горизонте AU ($KB_{\Phi_{надз}}$):

$$KB_{\Phi_{надз}} = \Phi / \Pi_{вал},$$

где: Φ — запас элемента в надземной фитомассе (г/га); $\Pi_{вал}$ — запас элемента, рассчитанный на основе его валового содержания в горизонте AU (г/га);

б) с использованием запаса содержания подвижных форм ТМ в почве в год, предшествующий году сбора укосов ($KB_{\Phi_{подв}}$):

$$KB_{\Phi_{подв}} = \Phi / \Pi_{подв},$$

где: Φ — запас элемента в надземной фитомассе (г/га); $\Pi_{подв}$ — запас элемента, рассчитанный на основе содержания его подвижных форм в почве в год, предшествующий году сбора укосов, в горизонте AU (г/га).

Факторный анализ методом главных компонент производился в программном продукте Statistica. При анализе использовалось вращение с целью максимизации дисперсии.

Термодинамическое моделирование содержаний соединений ТМ в почвах осуществлялось в программном продукте Селектор-С (Шоба, Карпов, 2004; Бычинский и др., 2004а, б) в образцах илистой фракции (< 0,001 мм) горизонта AU разрезов трех опорных эталонных площадей: фоновой ЭП Сибайской провинции, умеренно загрязненной ЭП, загрязненной ЭП.

Графики и диаграммы строились в Microsoft Office Excel 2010. Создание карт-схем производилось в ArcGIS с использованием топографических карт в масштабе 1:30 000.

Таким образом, применявшийся в ходе выполнения работы набор методов и полученные материалы позволили решить поставленные задачи.

Вторая глава посвящена объектам исследования. Глава включает физико-географическое описание изученной территории (рис. 1) и характеристику антропогенного воздействия. Рассмотрены особенности компонентов ландшафта изученной территории. Физико-географическое описание основано как на литературных данных, так и на материалах, собранных автором.

Геологическое строение района исследования проявляется в наличии нескольких колчеданосных зон, вытянутых субмеридионально, и формировании Баймакской Au-Cu и Сибайской Cu-Zn биогеохимических провинций в западной и восточной частях района исследования соответственно. Сочетание увалистого и равнинного рельефа определяет разнообразие фаций и является причиной мозаичности почвенного и растительного покровов. Недостаточное увлажнение способствует снижению подвижности ТМ в почвах. Значительные колебания погодных условий (в первую очередь количества осадков) от года к году приводят к колебаниям фитомассы и подвижности ТМ в почве. Свойства поверхностных вод (рН, Eh, минерализация, анионно-катионный состав, жесткость, содержание Ca^{2+} и др.) способствуют невысокому содержанию ТМ в воде, снижению их токсичности для живых организмов, а также накоплению ТМ в донных осадках. Почвенный покров мозаичен, однако свойства гумусового горизонта на всех изученных эталонных площадях (близкая к нейтральной реакция среды, тяжелый гранулометрический состав, высокое содержание гумуса с преобладанием гуминовых кислот над фульвокислотами) способствуют снижению подвижности изученных ТМ. В районе исследования преобладают степные растительные сообщества, что предопределяет сравнительно интенсивный биогеохимический круговорот ТМ. Главными факторами состава сообществ являются увлажнение, глубина залегания горных пород и хозяйственная деятельность человека.

Основными источниками антропогенного воздействия в пределах района исследования являются горнорудное производство, выбросы автотранспорта и выпас скота. Объекты горнорудного производства – карьеры и их отвалы, обогатительная фабрика, хвостохранилища являются источниками техногенной эмиссии рудных и сопутствующих ТМ, автотранспорт в прошлом являлся важным источником Pb.

В **третьей главе** рассматривается содержание ТМ (Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Co, Cr, Zr, Sc, Ba) в компонентах ландшафта: горных породах, поверхностных водах, донных осадках, почвах, растительном покрове (общие укосы, укосы агроботанических групп, наземные и аквальные индикаторные виды растений), рыбах трех видов.

В пределах исследованной территории по мере движения с запада на восток происходит изменение характера рудной минерализации от полиметаллической к цинко-медно-свинцовой и затем к медно-цинковой. Это обуславливает выделение Баймакского рудного района к западу от хр. Ирендык и Сибайского рудного района к востоку от указанного хребта.

Горные породы обоих рудных районов обогащены Cu. Содержание Cu в андезитах Верхнетаналыкской свиты (Баймакский рудный район) превышает среднее для этих пород в 6 раз, в базальтах Карамалыташской и Улутауской свит (Сибайский рудный район) — в 1,5 раза. Породы Сибайского рудного района также обогащены Zn: концентрация этого элемента в андезитах Улутауской свиты превышает среднее в 3 раза, а в андезитах Карамалыташской свиты — в 1,5 раза (Косарев и др., 2005, 2006).

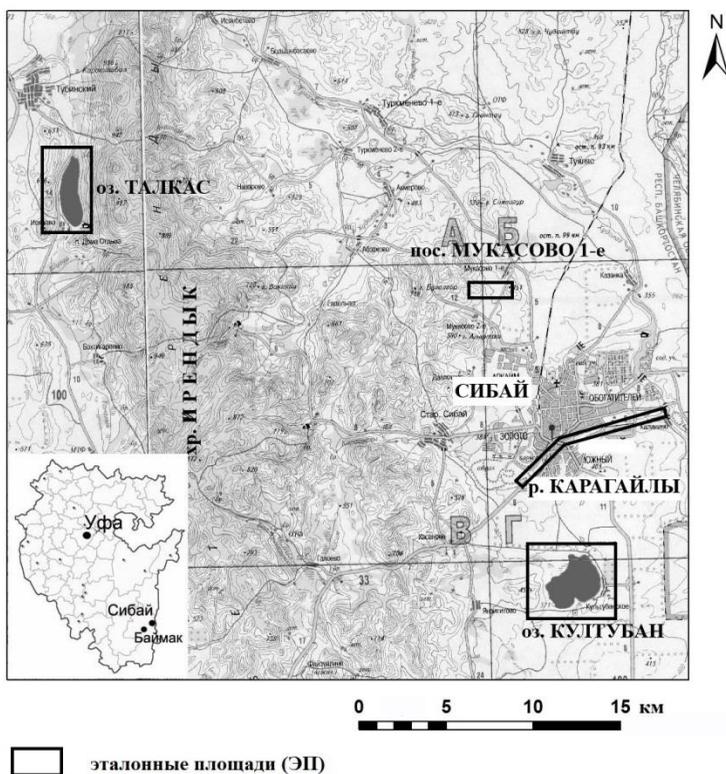


Рис. 1. Карта-схема района исследования

Основные свойства **вод** оз. Талкас, оз. Култубан и истока р. Карагайлы соответствуют типичным для Башкирского Зауралья значениям (Абдрахманов, Попов, 2010; Опекунов и др., 2018). В **донных осадках** оз. Култубан содержания Cu, Pb, Zn, Cd в 2–3 раза выше, чем в отложениях оз. Талкас. Причем это характерно для верхнего слоя осадков, что в сочетании со скоростями осадконакопления в озерах Южного Урала позволяет утверждать, что аккумуляция Cu, Zn и Cd произошла в период функционирования горнопромышленного комплекса г. Сибай. Около отвалов Сибайского карьера смесь подотвальных и подземных вод поступает в р. Карагайлы. Вода характеризуется низким pH 4,8–6,5 и содержанием гидрокарбонатов (до 60 мг/л), высокой минерализацией (до 3,7 г/л), содержанием SO_4^{2-} (до 2806 мг/л) и ТМ: содержание Cu достигает 11,3 мг/л, Zn — 37 мг/л, Cd — 0,13 мг/л, Fe — 0,32 мг/л, Pb — 0,03 мг/л (Опекунов и др., 2010, 2018; Orekunova et al., 2016; Orekunov et al., 2017). Наличие щелочных, сорбционных, механических и биогенных геохимических барьеров в р. Карагайлы приводит к выпадению ТМ из раствора и захоронению их в донных осадках (рис. 2). Валовое

содержание Cu, Zn и Cd в донных отложениях р. Карагайлы в месте впадения подотвальных вод выше, чем в донных отложениях оз. Култубан, в 40, 35 и 15 раз соответственно. Около устья реки валовые содержания Cu, Zn и Cd в донных осадках снижаются, хотя по-прежнему превышают долю этих металлов в осадках оз. Култубан в 10, 28 и 15 раз соответственно. Основными факторами, определяющими концентрацию ТМ в донных осадках, являются породный фактор (вес 30 %) и техногенное загрязнение (вес 29–46 %).



Рис. 2. Изменение значения мультипликативного показателя (МС) содержания Cu, Zn и Cd в донных осадках р. Карагайлы

Почвы изученной территории отличаются повышенным содержанием Cu и Zn по сравнению с аналогичными почвами других регионов РФ и мира (Виноградов, 1957; Ковда и др., 1959; Ковальский и др., 1981; Kabata-Pendias, 2011 и др.). Для корректной оценки техногенного загрязнения здесь использовался региональный геохимический фон (РГФ, Опекунова и др., 2001; 2002), а также содержания ТМ в почвах фоновых ЭП. Для почв Баймакской провинции характерно более высокое содержание Ni и Mn, для почв Сибайской провинции — более высокое содержание Zn и Cd. По мере приближения к горнопромышленным объектам увеличиваются валовые содержания Cu, Zn, Cd, Pb в поверхностном слое почвы. На загрязненной ЭП они превышают РГФ в несколько раз (рис. 3,4).

Источником техногенной эмиссии Cu, Zn, Cd являются главным образом объекты горнорудного комплекса; основным источником Pb, по всей видимости, был автотранспорт в период использования содержащих этот элемент антидетонационных присадок. Ведущими факторами, определяющими содержание ТМ в почвах, как и в донных осадках, выступают состав горных пород и загрязнение. Вес породного фактора составляет 18–38 %, вес техногенного фактора — 26–30 %.

На исследованной территории ТМ в почве относительно инертны: содержание подвижных форм ТМ, доступных растениям, в естественных условиях составляют лишь доли процента либо первые проценты от валового содержания. Кроме того, содержание подвижных форм ТМ очень изменчиво во времени, что делает практически невозможным установление регионального геохимического фона (табл. 1).

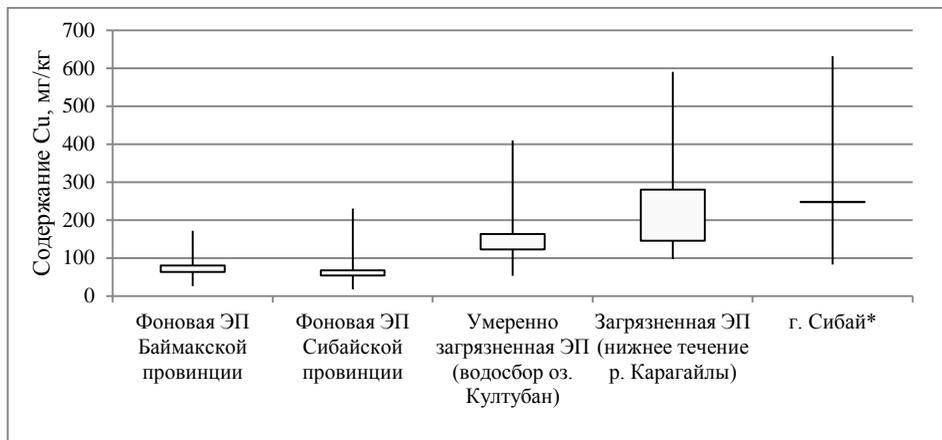


Рис. 3. Валовое содержание Cu в поверхностном слое почвы (глубина 0–10 см), 1999–2016 гг. (доверительный интервал, минимум и максимум; *— среднее, минимум, максимум)

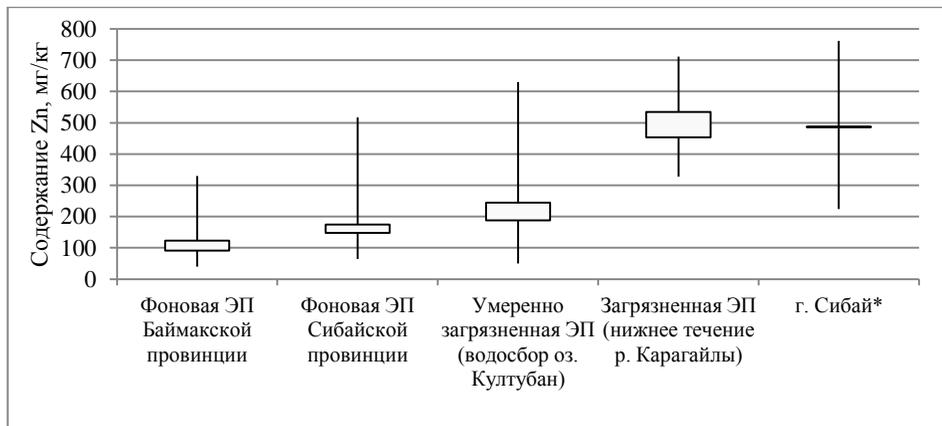


Рис. 4. Валовое содержание Zn в поверхностном слое почвы (глубина 0–10 см), 1999–2016 гг. (доверительный интервал, минимум и максимум; *— среднее, минимум, максимум)

В почве фоновых ЭП средние концентрации подвижных форм Cu, Zn, Mn, Ni и Pb ниже ПДК. По мере приближения к горнопромышленным объектам в поверхностном слое почвы увеличиваются средние и максимальные содержания подвижных форм Cu, Zn, Cd (в меньшей степени Fe и Mn). Рост средних значений сопровождается значительным повышением дисперсии.

По мере приближения к горнопромышленным объектам увеличивается не только концентрация ряда ТМ в почве, но также подвижность (доля подвижных форм в валовом содержании) Cu и, в меньшей степени, Zn. На водосборе р. Карагайлы, в непосредственной близости от объектов горнорудного производства, минимальное значение подвижности Cu на порядок выше, чем на прочих ЭП, максимальное значение выше в 1,3–3 раза, среднее — в 3 раза (рис. 5).

Таблица 1. Содержание подвижных форм ТМ в поверхностном слое почвы (0–10 см) фоновой ЭП Сибайской провинции по годам, мг/кг. В числителе — среднее значение, в знаменателе — минимальное и максимальное

Год	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Cd
1999	<u>1,78</u> 0,01–3,20	<u>2,59</u> 0,89–8,25	<u>0,29</u> 0,08–0,69	<u>23,7</u> 13,1–36	<u>0,07</u> 0,01–0,09	0,01 < 0,01–0,01
2000	<u>0,14</u> 0,01–0,66	<u>7,62</u> 1,96–19,8	<u>6,0</u> 1,17–25,5	<u>28,3</u> 19,7–37	<u>0,10</u> 0,08–0,23	0,01 < 0,01–0,01
2001	<u>11,0</u> 3,76–20,0	<u>0,28</u> 0,11–0,64	<u>19,2</u> 11,2–34	<u>6,25</u> 5,38–6,88	<u>11,9</u> 1,73–39	<u>1,14</u> 0,96–1,45
2002	<u>0,65</u> 0,01–1,29	<u>6,61</u> 0,58–18,1	<u>16,3</u> 0,30–57	<u>51</u> 24,7–77	<u>0,56</u> 0,08–1,15	<u>0,11</u> 0,01–0,33
2003	<u>0,67</u> 0,25–1,13	<u>5,62</u> 1,28–12,3	<u>15,6</u> 1,27–38	<u>46</u> 28,7–70	<u>0,44</u> 0,08–0,85	<u>0,16</u> 0,01–0,55
2004	<u>0,19</u> 0,01–0,49	<u>5,53</u> 0,59–10,4	<u>5,92</u> 1,0–15,1	<u>43</u> 24,3–68	<u>0,14</u> 0,08–0,36	<u>0,03</u> 0,01–0,14
2005	<u>0,95</u> 0,23–2,45	<u>8,06</u> 1,64–21,2	<u>15,2</u> 1,59–67	<u>29,1</u> 18,4–55	<u>0,27</u> 0,20–0,73	<u>0,03</u> 0,01–0,03
2006	<u>1,42</u> 0,21–5,76	<u>6,32</u> 2,27–12,5	<u>2,2</u> 0,24–4,91	<u>19,5</u> 9,38–33	—	—
2009	<u>1,12</u> 0,21–2,86	<u>18,4</u> 2,33–51	<u>16,2</u> 4,95–55	<u>86</u> 39–148	<u>1,62</u> 1,08–2,16	—
2012	<u>0,45</u> < 0,05–1,00	<u>6,10</u> < 0,05–24	<u>11,4</u> 3,30–35	<u>41</u> 12,6–68	<u>0,57</u> 0,20–1,10	<u>0,06</u> < 0,05–0,10
2013	<u>0,38</u> < 0,05–0,80	<u>9,64</u> 0,20–44	<u>9,89</u> 4,20–31	<u>54</u> 32–96	<u>2,14</u> 0,03–4,50	<u>0,16</u> 0,06–0,27
2014	<u>0,27</u> < 0,05–1,00	<u>11,4</u> < 0,05–38	<u>20,7</u> 8,40–37	<u>60</u> 30–87	<u>0,58</u> < 0,05–1,30	<u>0,16</u> < 0,05–0,30
2015	<u>0,88</u> 0,72–1,27	<u>3,89</u> 0,49–6,32	<u>14,1</u> 7,00–28,4	<u>64</u> 40–93	<u>0,43</u> < 0,05–0,87	<u>0,05</u> < 0,05–0,17
2016	<u>0,66</u> < 0,05–1,37	<u>8,1</u> 5,5–10,4	<u>32</u> 10,1–65	<u>124</u> 87–165	<u>0,50</u> 0,05–0,74	<u>0,05</u> < 0,05–0,08

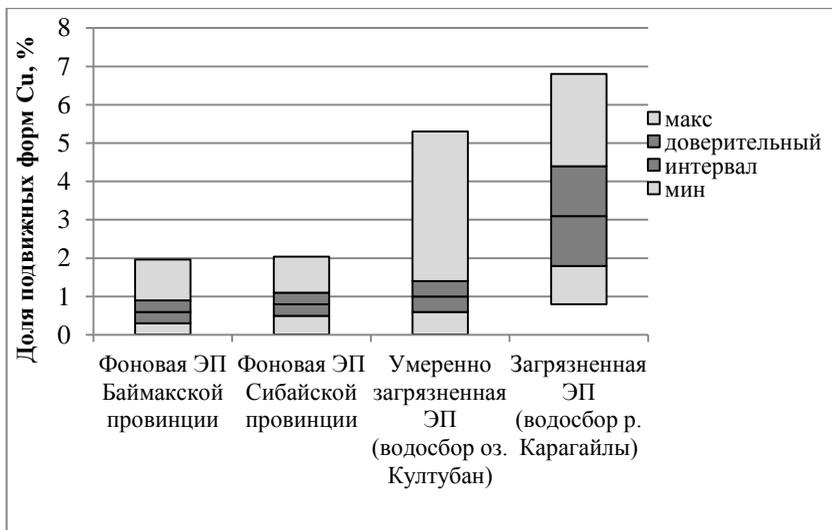


Рис. 5. Доля подвижных форм Cu в поверхностном слое почвы (среднее значение, доверительный интервал, максимум, минимум)

Основными свойствами почв, влияющими на подвижность ТМ, являются гранулометрический состав, содержание органического вещества и величина pH. Это подтверждается экспериментальными данными и результатами термодинамического моделирования. На фоновой ЭП Сибайской провинции в горизонте AU в илистой фракции, с которой связаны слоистые алюмосиликаты и органическое вещество, сосредоточено более 85 % Cu, более 40 % Zn, 25–35 % Fe, Ni, Cr, Pb и Cd. Согласно данным термодинамического моделирования в естественных условиях большая часть Cu и Zn горизонта AU почв находится в составе гумусовых соединений (табл. 2). Вблизи горнопромышленных объектов к факторам подвижности ТМ в почвах добавляются химические формы, в которых данные элементы поступают в почву в процессе горнорудного производства. На загрязненной ЭП увеличение доли Cu, сосредоточенной в илистой фракции, пропорционально увеличению доли этой фракции в гранулометрическом составе почвы (табл. 2, рис. 6). Вместе с тем содержание Cu в пылевой фракции резко увеличивается вдоль градиента загрязнения. Это отражает поступление пыли, выдуваемой с поверхности хвостохранилищ, отвалов, карьеров, а также выбрасываемой обогатительной фабрикой и согласуется с литературными данными (Тимофеев, Кошелева, 2017; Тимофеев, 2016 и др.). Упомянутая пыль обогащена вторичными минералами рудных и сопутствующих ТМ, преимущественно сульфатами (Емлин, 2005 и др.).

Таблица 2. Соотношение химических форм Cu в почве согласно результатам термодинамического моделирования и аналитическим данным, %

ЭП	Формы	pH 5,7	pH 5,9	pH 6,57	pH 7,16
Фоновая ЭП Сибайской провинции	В составе твердых гумусовых веществ	-*	87,9	87,8	87,9
	Cu ²⁺	-*	<0,1	0,2	<0,1
	Первичные минералы	-*	6,0	6,0	6,0
	Вторичные минералы	-*	6,0	6,0	6,0
	Прочие формы	-*	0,1	<0,1	0,1
Умеренно загрязненная ЭП (водосбор оз. Култубан)	В составе твердых гумусовых веществ	62,1	60,8	63,9	63,9
	Cu ²⁺	1,9	2,8	<0,1	<0,1
	Первичные минералы	13,0	13,0	13,0	13,0
	Вторичные минералы	23,0	23,0	23,0	23,0
	Прочие формы	0,1	0,4	0,1	0,1
Загрязненная ЭП (водосбор р. Карагайлы)	В составе твердых гумусовых веществ	13,2	28,5	30,0	30,0
	Cu ²⁺	16,5	1,2	<0,1	<0,1
	Cu(OH) ⁺	0,2	<0,1	<0,1	<0,1
	Первичные минералы	0,9	0,9	0,9	0,9
	Вторичные минералы	69,1	69,1	69,1	69,1
	Прочие формы	0,1	0,3	0,03	0,03

*- данное значение pH не типично для почв фоновой ЭП Сибайской провинции

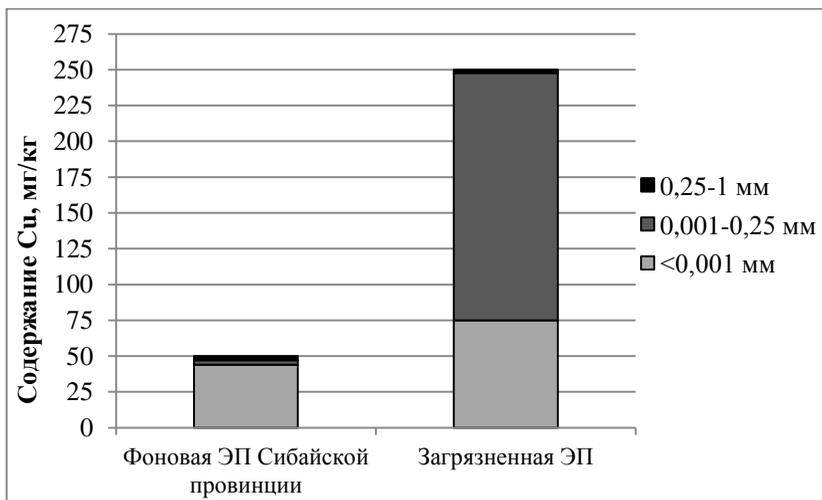


Рис. 6. Изменение содержания Cu в почве вдоль градиента воздействия горнопромышленных объектов с учетом ее распределения по гранулометрическим фракциям (горизонт AU)

Общими особенностями содержания ТМ в укосах наземной фитомассы, агроботанических группах и побегах индикаторных видов растений являются естественные различия содержания Ni, Fe, Zn на изученных ЭП, обусловленные особенностями содержаний этих элементов и их подвижных форм в почвах, а также увеличение содержания Cu, Zn, Cd, Fe вблизи горнопромышленных объектов по причине загрязнения.

В общих укосах на фоновой ЭП Баймакской биогеохимической провинции отмечено более высокое содержание Ni и Mn, а на фоновой ЭП Сибайской провинции — более высокое содержание Fe. Для загрязненной ЭП вблизи объектов горнорудного производства типичны увеличенные по сравнению с прочими ЭП содержания Cu и Zn в укосах. Содержание Fe выше, чем на умеренно загрязненной ЭП, но не превосходит такового на фоновых ЭП (табл. 3).

Таблица 3. Содержания ТМ в общих укосах, мг/кг; среднее, доверительный интервал (в числителе), минимальное и максимальное значения (в знаменателе)

Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd
Фоновая ЭП Баймакской провинции (водосбор оз. Талкас), n = 8						
<u>4,7±1,3</u> 2,2–6,5	<u>17±6,0</u> 8,8–26	<u>87±24</u> 37–129	<u>84±62</u> 23–260	<u>1,38±0,40</u> 0,70–2,4	<u>5,54±4,0</u> 0,10–11,0	<u>0,15±0,10</u> 0,10–0,50
Фоновая ЭП Сибайской провинции (ок. пос. Мукасово), n = 12						
<u>4,4±1,0</u> 2,0–8,2	<u>18,9±4,0</u> 10,4–34	<u>223±87</u> 80–449	<u>35,7±7,5</u> 15,9–51	<u>1,03±0,90</u> 0,20–5,4	<u>0,56±0,54</u> < 0,05–2,6	<u>0,07±0,03</u> < 0,05–0,15
Подверженная умеренному загрязнению ЭП (водосбор оз. Култубан, западный берег), n = 12						
<u>5,1±0,9</u> 2,8–8,0	<u>17,4±2,9</u> 12,8–28	<u>106±33</u> 39–190	<u>48±13</u> 20–85	<u>1,28±0,76</u> 0,50–4,89	<u>0,94±0,61</u> < 0,05–3,65	<u>0,10±0,05</u> < 0,05–0,28
Подверженная умеренному загрязнению ЭП (водосбор оз. Култубан, южный берег), n = 4						
<u>4,6</u> 3,6–6,2	<u>13,6</u> 10,6–19	<u>99</u> 70–136	<u>25</u> 13,4–39	<u>0,38</u> 0,27–0,52	<u>1,12</u> 0,71–1,66	<u>0,06</u> < 0,05–0,07
Подверженная умеренному загрязнению ЭП (водосбор оз. Култубан, северный берег), n = 5						
<u>5,9</u> 4,2–7,5	<u>13,8</u> 10,5–21	<u>106</u> 73–133	<u>36</u> 20,7–70	<u>0,45</u> 0,30–0,84	<u>1,38</u> 0,65–2,68	<u>0,11</u> < 0,05–0,17
Подверженная умеренному загрязнению ЭП (водосбор оз. Култубан), n = 21						
<u>5,2±0,6</u> 2,8–8,0	<u>15,8±2,1</u> 10,5–28	<u>104±19</u> 39–190	<u>41±9,2</u> 13,4–85	<u>0,91±0,46</u> 0,27–4,89	<u>1,08±0,38</u> < 0,05–3,7	<u>0,09±0,03</u> < 0,05–0,30
Загрязненная ЭП (водосбор р. Карагайлы, верхнее течение), n = 4						
<u>16,3</u> 7,7–22,4	<u>39</u> 24–64	<u>231</u> 117–320	<u>19,5</u> 9,7–26,8	<u>0,66</u> 0,48–0,81	<u>5,37</u> 1,6–11,4	<u>0,13</u> < 0,05–0,23
Загрязненная ЭП (водосбор р. Карагайлы, нижнее течение), n = 4						
<u>10,2</u> 4,1–16,9	<u>34</u> 19,4–50	<u>242</u> 122–482	<u>36,0</u> 21,5–62	<u>1,06</u> 0,4–1,61	<u>4,29</u> 1,3–11,4	<u>0,16</u> < 0,05–0,32
Загрязненная ЭП (водосбор р. Карагайлы), n = 8						
<u>13,2±5,3</u> 4,1–22,4	<u>36±12,3</u> 19,4–64	<u>237±105</u> 117–482	<u>28±13,2</u> 9,7–62	<u>0,86±0,34</u> 0,40–1,61	<u>4,83±3,68</u> 1,30–11,4	<u>0,15±0,09</u> < 0,05–0,32

Следует отметить, что содержание ТМ в укосах возрастает вдоль градиента загрязнения не столь сильно, как их содержание в почве. По мере движения от фоновой ЭП Сибайской провинции к загрязненной ЭП средняя концентрация Cu и Zn в укосах возрастает в 3 и 5 раз соответственно, в то время как среднее содержание их подвижных форм в почве — в 10 раз (а максимальное — в 17–20 раз).

Сопоставление химического состава агроботанических групп свидетельствует о том, что наиболее высокие концентрации изученных химических элементов характерны для разнотравья и ветоши, что согласуется с литературными данными (Ковальский и др., 1981; Скарлыгина-Уфимцева, 1976; Жуйкова и др., 2013; Безель и др., 2007, 2015; Опекунова и др., 2015а, б). В естественных условиях на территории Баймакской провинции отмечена более высокая концентрация Ni в укосах всех фракций, а на территории Сибайской провинции — более высокая концентрация Zn и Cd в укосах разнотравья, а также Cd в ветоши. На загрязненной ЭП содержание Cu и Fe во всех фракциях, а также содержание Zn в укосах злаков и разнотравья выше, чем на фоновой и умеренно загрязненной эталонных площадях Сибайской провинции.

К числу видов наземных растений-индикаторов, используемых при биогеохимических исследованиях на Южном Урале, принадлежат *Artemisia austriaca*, *Thymus marschallianus*, *Veronica incana*, *Salvia stepposa*, *Galium verum*, *Phlomis tuberosa* (Глазовская и др., 1961; Скарлыгина-Уфимцева и др., 1976; Опекунова и др., 2001, 2002, 2015а,б, 2017б; Опекунова, 2013). Наибольшая распространенность и максимальные содержания изученных ТМ характерны для *Artemisia austriaca*, *Thymus marschallianus*, *Veronica incana*. Из числа распространенных гидрофитов техногенное загрязнение отражает *Phragmites australis* (Базарова, 2014; Бактыбаева и др., 2011; Иванова, 2012; Куриленко, Осмоловская, 2007; Bonanno, 2011; Maddison et al., 2009; Philips et al., 2015; Salem et al., 2014 и др.). В пределах района исследования содержания Cu и Zn в побегах *Artemisia austriaca* выше, чем в европейской части России. В побегах *Phragmites australis* они близки к максимальным значениям, типичным для данного вида в естественных условиях. В ходе исследования выявлено повышенное содержание Ni в *Artemisia austriaca*, *Veronica incana*, *Thymus marschallianus* в Баймакской провинции, а также Zn и Cd в *Artemisia austriaca* в Сибайской провинции. По мере приближения к горнопромышленным объектам наблюдается рост концентрации Cu и Zn в побегах трех перечисленных наземных видов (табл. 4). Содержание Cu, Zn, Cd в побегах *Phragmites australis* увеличивается в верхнем и среднем течении р. Карагайлы.

Согласно результатам факторного анализа методом главных компонент, основными факторами содержания ТМ в растительном покрове (укосах и индикаторных видах растений) являются породный фактор (вес 17–22 %) и антропогенный фактор (вес 14–31 %).

Таблица 4. Содержание ТМ в *Artemisia austriaca*, мг/кг (в числителе — среднее значение и доверительный интервал, в знаменателе — минимальное и максимальное значения)

Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd
Фоновая ЭП Баймакской провинции, 2004-16 гг., $n = 22$						
$11,39 \pm 2,00$ 6,20–24,0	$29,5 \pm 4,88$ 15,7–54	107 ± 32 9,3–75	84 ± 30 14–315	$1,74 \pm 0,36$ 0,60–3,40	$1,03 \pm 0,22$ 0,48–1,90	$0,34 \pm 0,08$ 0,06–0,71
Фоновая ЭП Сибайской провинции, 1999-2016 гг., $n = 86$						
$13,0 \pm 0,86$ 2,80–23	$50,0 \pm 4,6$ 11,1–154	88 ± 20 6,6–268	51 ± 15 7,0–252	$1,20 \pm 0,28$ 0,20–4,60	$1,60 \pm 1,06$ <0,05–20,9	$0,66 \pm 0,06$ <0,05–3,5
Умеренно загрязненная ЭП (водосбор оз. Култубан), 2002-16 гг., $n = 52$						
$15,50 \pm 1,46$ 2,73–29,10	$63 \pm 6,4$ 13,7–146	78 ± 25 9,0–608	69 ± 16 8,8–260	$1,16 \pm 0,26$ <0,05–4,3	$1,02 \pm 0,17$ <0,05–2,51	$0,57 \pm 0,14$ 0,06–3,20
Загрязненная ЭП (водосбор р. Карагайлы, нижнее течение), 1998-2016 гг., $n = 17$						
$20,6 \pm 5,65$ 7,80–41,5	$69 \pm 23,5$ 18–164	242 ± 128 29,7–575	37 ± 29 14–111	$1,56 \pm 0,94$ 0,50–3,10	$1,83 \pm 0,84$ 0,40–3,60	$0,31 \pm 0,07$ <0,05–0,3

Содержание изученных ТМ в **мышечной ткани** щуки *Esox lucius*, карася *Carassius gibelio*, окуня *Perca fluviatilis* в целом сопоставимо с опубликованными значениями для оз. Култубан, близко расположенных и удаленных водотоков и водоемов (Аминова, 2011; Бикташева, 2009; Ваганов, 2011; Вундцеттель и др., 2013; Гилева и др., 2014а,б; Давыдова и др., 2009; Лобанова, 2008а, б; Мелякина и др., 2009; и др.). Содержание указанных элементов в мышцах рыб соответствует гигиеническим нормативам, а также в основном отвечает физиологической норме. Различий между оз. Талкас (фоновая ЭП Баймакской провинции) и оз. Култубан (умеренно загрязненная ЭП) по содержаниям ТМ в мышцах рыб не наблюдается.

Четвертая глава посвящена изучению миграции ТМ: радиальной миграции в почвах, латеральной миграции в ряду сопряженных фаций (включая аквальные), миграции в системе «почва — растение».

На фоновых ЭП наблюдается равномерное распределение валовых содержаний ТМ в **почвенном профиле**, а также слабо выраженное накопление Cu, Zn, Cd в горизонте AU, особенно в его поверхностной части (на глубине 0–10 см), что соответствует литературным данным (Побединцева, 1975; Касимов, 1988). Отмеченные особенности подтверждаются значениями коэффициента радиальной дифференциации (R) и уточненного коэффициента обогащенности (УКО). По мере приближения к горнопромышленным объектам в ряду *фоновая ЭП Баймакской провинции* → *фоновая ЭП Сибайской провинции* → *умеренно загрязненная ЭП водосбора оз. Култубан* → *загрязненная ЭП водосбора р. Карагайлы* усиливается аккумуляция Cu, Zn, Cd в поверхностном слое почвы на глубине 0–10 см (рис. 7).

Для загрязненной ЭП характерна интенсивная аккумуляция Cu, Zn, Cd (УКО = 6–7), а также умеренная аккумуляция Pb (УКО = 2) в поверхностной части горизонта AU. В то же время в средней части AU наблюдается лишь умеренное накопление этих элементов (УКО = 1–2), относительно слабо изменяющееся от одной ЭП к другой. Наблюдаемое изменение характера радиальной

дифференциации по мере приближения к объектам горнорудного комплекса в сочетании с ростом содержания Cu, Zn, Cd, Pb именно в поверхностной части гумусового горизонта является свидетельством аэриального поступления данных элементов в почву.

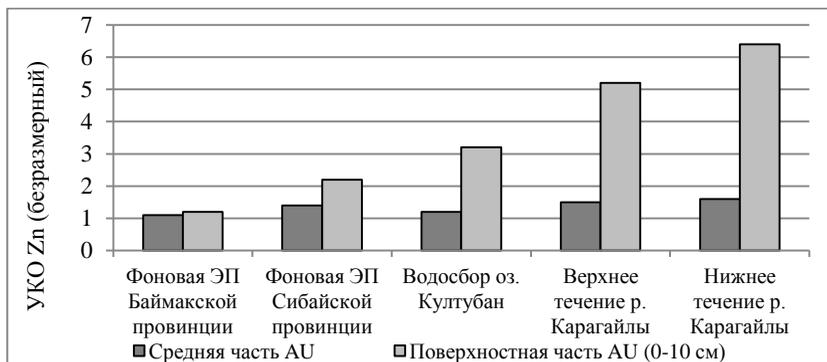


Рис. 7. Изменение значения уточненного коэффициента обогащенности почвы (УКО) Zn вдоль градиента воздействия горнопромышленных объектов

Подвижность ТМ в почвах изученной территории, как было отмечено выше, невелика, однако распределение содержания подвижных форм ТМ в почвенном профиле неоднородно и отличается от распределения их валового содержания. Концентрация подвижных форм Zn, Mn, Cd и Co на фоновых ЭП двух провинций характеризуется максимумом у поверхности, Ni и Cr — максимумом в горизонте С, Fe и Cu — двумя максимумами (у поверхности почвы и в горизонте С). На умеренно загрязненной ЭП максимумы содержания подвижных форм Cu, Ni, Cr перемещаются в поверхностный слой почвы. В условиях интенсивного загрязнения на водосборе р. Карагайлы концентрация подвижных форм Zn, Cd, Cu, Mn, Co, Ni, Cr наиболее высока в поверхностном слое почвы, причем в отдельных случаях обнаруживается второстепенный максимум концентрации Cu, Ni, Cr в горизонте С; содержание подвижных форм Pb наивысшего значения достигает в горизонте С; содержание подвижных форм Fe характеризуется двумя максимумами — в поверхностном слое почвы и в горизонте С.

Максимумы концентрации подвижных форм ТМ в горизонте С объясняются высоким значением рН и нахождением ТМ в составе карбонатов, легко растворимых ацетатно-аммонийным буфером. Важным фактором распределения содержания подвижных форм Pb вдоль почвенного профиля является также содержание органического вещества, фиксирующего данный элемент в гумусовом горизонте почвы. Приповерхностные максимумы концентрации подвижных форм ТМ, по всей видимости, объясняются сочетанием благоприятного увлажнения, биологической аккумуляции растениями, высокой микробиологической активности у поверхности почвы, а также техногенного

загрязнения (для Cu, Zn, Cd, Fe). Возможно также, что распределение содержания подвижных форм Fe в почвенном профиле оказывает влияние на распределение содержания прочих ТМ.

На фоновых ЭП Сибайской и Баймакской провинций распределение валовых содержаний ТМ в почвах и донных осадках **в ряду сопряженных фаций** относительно стабильно, значения коэффициента латеральной дифференциации ТМ близки к единице, значения почвенно-седиментационного коэффициента меньше единицы. На подверженном умеренному загрязнению водосборе оз. Култубан валовые содержания Cu и Zn в почве уменьшаются от вершины и верхней части склона к трансаккумулятивным фациям нижней части склона, а затем увеличивается в почвах береговых супераквальных фаций и в донных осадках озера (рис. 8, 9). В то же время распределение содержания прочих ТМ, например Co, остается равномерным, как и в естественных условиях. Значения почвенно-седиментационного коэффициента Cu и Zn повышены по сравнению с фоновыми условиями. На водосборе р. Карагайлы, в непосредственной близости от промышленных объектов, наблюдается увеличение содержания Cu, Zn, Cd, Pb в почве от элювиальной фации к супераквальной. Кроме того, происходит существенное увеличение значения коэффициента латеральной дифференциации Cu, Zn, Cd (до 1,4–3,1), а также почвенно-седиментационного коэффициента этих элементов (до 3,1–9,8). Выраженная аккумуляция упомянутых элементов в донных осадках р. Карагайлы является результатом загрязнения реки выше по течению и их латеральной миграции от автономных фаций к подчиненным. Таким образом, изменение радиальной дифференциации рудных элементов в почвенном профиле приводит к усилению их латеральной миграции в ряду сопряженных фаций.

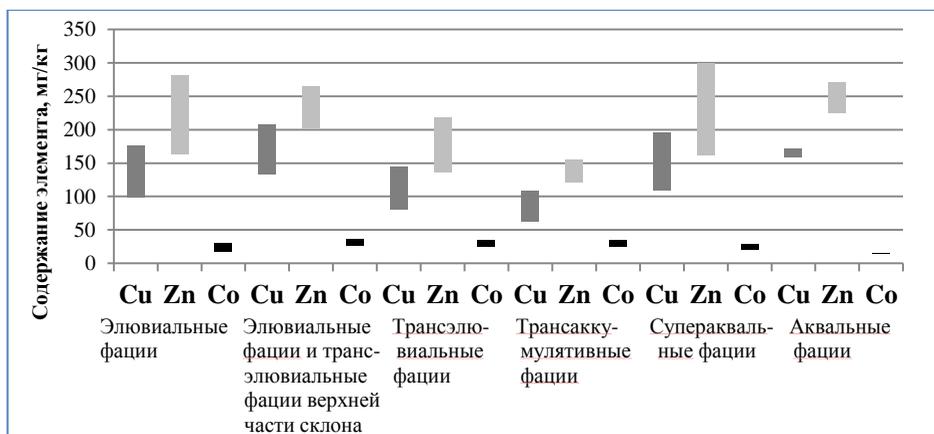


Рис. 8. Валовое содержание ТМ в почвах и донных осадках различных фаций на западном берегу оз. Култубан (доверительный интервал при $\alpha = 0,05$)

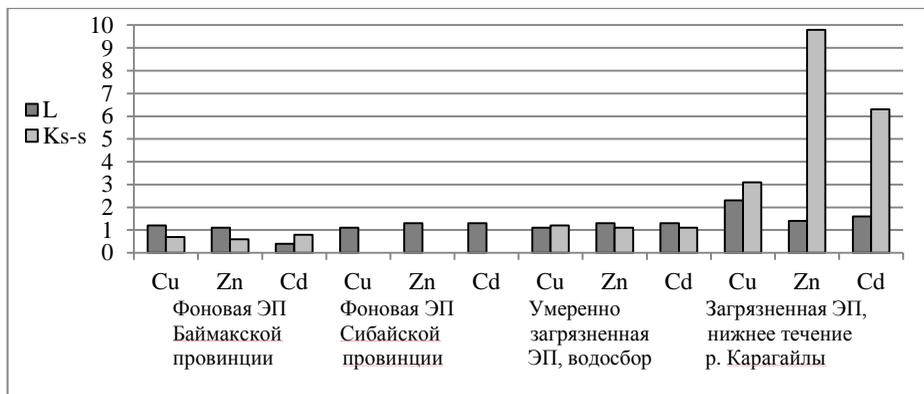


Рис. 9. Изменение значения коэффициента латеральной дифференциации (L) и почвенно-седиментационного коэффициента (K_{s-s}) вдоль градиента загрязнения

Изменение содержаний подвижных форм Cu, Zn, Fe, Mn в почвенной катене фоновых ЭП на глубине 0–10 см отражает динамику их валовых содержаний, но является более контрастным и изменчивым. Распределение влаги в ряду фаций дополнительно способствует формированию максимумов содержания подвижных форм на вершинах увалов и на берегах водных объектов. Синхронное появление и исчезновение максимумов содержания ТМ, а также синхронное увеличение и уменьшение средних содержаний подвижных форм Zn и Cu на фоновых эталонных площадях Сибайской и Баймакской провинций свидетельствуют в пользу влияния погодных условий (в первую очередь количества осадков) на латеральную миграцию ТМ в геохимическом ландшафте. На умеренно загрязненной ЭП для Cu сильнее выражен максимум содержания подвижных форм на вершине и в верхней части склона, для Zn — в супераквальных фациях на берегу озера. Это свидетельствует о более интенсивной мобилизации и большей подвижности Zn по сравнению с Cu, что согласуется с литературными данными (Иванов, 1996б; Емлин, 2005; Kabata-Pendias, 2011 и др.).

В условиях техногенного загрязнения изменяется не только содержание ТМ в почве и в растениях, но также **характер взаимного влияния этих параметров** посредством биогеохимического круговорота. Последнее проявляется в согласованном изменении концентраций и запасов (выражаемых в г/га) ТМ в почве с одной стороны и в растительном покрове с другой. На исследованной территории для большинства изученных металлов не обнаружено корреляции между их содержаниями в укосах надземной фитомассы и в почве. Исключениями являются Cu и Zn. Содержание Cu в общих укосах коррелирует ($\alpha = 0,05$) с содержанием подвижных форм этого металла в почве в год, предшествующий году сбора укосов, а также с валовым содержанием Cu в почве. Коэффициент корреляции (r) составляет 0,84 и 0,72 соответственно ($r_{кр}$ равняется 0,33 и 0,28 соответственно). Зависимости аппроксимируются уравнениями $y = 4,2 + 1,2x$ и $y = 3,6 + 0,02x$.

Подобная, но менее сильная корреляция ($\alpha = 0,05$) характерна для содержания Zn в надземной фитомассе с содержанием в почве его подвижных форм в предшествующий год ($r = 0,56$; $r_{кр} = 0,33$), а также с его валовым содержанием в почве ($r = 0,42$; $r_{кр} = 0,28$). Временной лаг в один год, с которым концентрация Cu и Zn в укосах реагирует на изменение концентрации подвижных форм этих металлов в почве, объясняется низкой способностью ТМ к перемещению из корней, через которые они преимущественно поступают в организм растения, в стебли и листья (Скарлыгина-Уфимцева, 1976; Han, 2007; Kabata-Pendias, 2011 и др.). Проявление корреляции именно для Cu и Zn вызвано наиболее резким увеличением содержания этих ТМ в компонентах ландшафта вдоль градиента загрязнения. Вместе с тем корреляция запасов изученных ТМ в почве и в надземной фитомассе (выражаемых в г/га) не наблюдается. Это, по всей видимости, объясняется тем, что запасы ТМ в растительном покрове определяются сочетанием их концентраций и биомассы; последняя же напрямую не связана ни с содержаниями, ни с запасами ТМ в почве.

При сравнительном анализе интенсивности массообмена ТМ на разных ЭП сопоставлялись значения $КВФ_{назд}$ на ЭП в целом, в элювиальных и супераквальных фациях, а также на ключевых ИП. Различия значения $КВФ_{назд}$ на фоновых ЭП двух биогеохимических провинций не выявлено. На умеренно загрязненной ЭП значение $КВФ_{назд}$ Zn, Fe и Mn ниже, чем в естественных условиях. На загрязненной ЭП интенсивность массообмена Cu и Zn ниже, чем на прочих ЭП, в меньшей степени это характерно и для Cd (рис. 10). Снижение интенсивности биогеохимического круговорота Cu, Zn и Cd вызвано большей способностью живых организмов к регуляции элементного состава по сравнению с биокосными системами (в частности, почвами) в условиях загрязнения: по мере приближения к горнопромышленным объектам содержание подвижных форм Cu, Zn, Cd, Fe в почвах возрастает в значительно большей степени, чем их содержание в укосах.

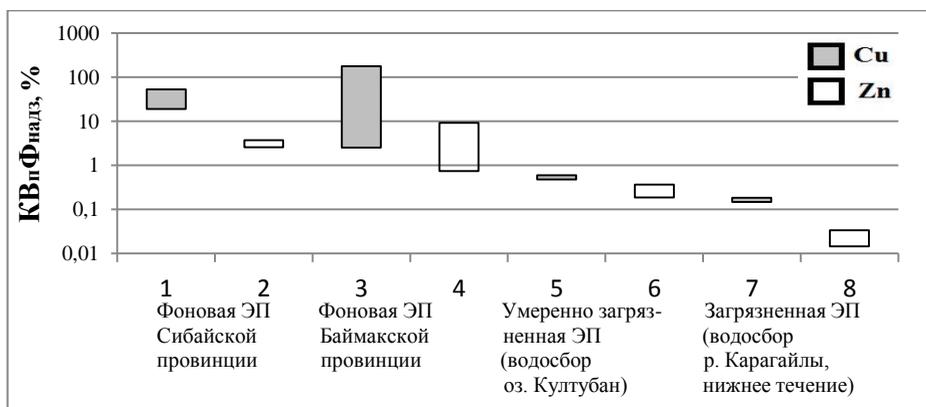


Рис. 10. Изменение значения коэффициента выноса Cu и Zn в надземную фитомассу ($КВФ_{назд}$) вдоль градиента загрязнения, элювиальные фации (минимальное и максимальное значения)

Основными факторами, определяющими содержание ТМ в почвах и растениях района исследования, как было показано в соответствующих разделах, являются состав горных пород и загрязнение со стороны объектов горнорудной промышленности. Ведущая роль этих факторов в определении интенсивности массообмена ТМ подтверждается результатами факторного анализа соответствующих $KB_{вФ_{надз}}$ и $KB_{пФ_{надз}}$ ТМ. Вес породного фактора составляет 31–34 %, вес фактора загрязнения — 21–26 %.

Интенсивность биогеохимического круговорота ТМ варьируется в зависимости от положения фации в геохимическом ландшафте. В естественных условиях наблюдается резкое падение значений $KB_{надз}$ от элювиальных фаций вершин увалов к трансаккумулятивным фациям подножий. Объясняется это тем, что по мере движения вниз по склону запас ТМ в почве увеличивается быстрее, чем запас ТМ в растительном покрове (в силу изменения мощности почвенного профиля, фитомассы и состава растительного сообщества). Интенсивность массообмена подвижных форм ТМ характеризуется наличием второго максимума у подножий увалов, что может быть связано с повышением содержания доступных растениям подвижных форм некоторых ТМ. На умеренно загрязненной ЭП описанная закономерность трансформируется. В нижней части склона появляется второй максимум интенсивности массообмена, объясняющийся небольшой мощностью почвенного профиля в нижней части склона, а также ростом доли представителей разнотравья (в частности, *Artemisia austriaca* и *Artemisia dracunculus*), побеги которых обогащены ТМ. На загрязненной ЭП, как и на фоновой территории, проявляется снижение интенсивности массообмена ТМ от автономных фаций к подчиненным.

Таким образом, запасы ТМ в растительном покрове в сравнении с запасами подвижных форм тех же элементов в почве достаточно велики и при этом более стабильны (как в ряду фаций, так и во времени). При этом запасы и содержания ТМ в растительном покрове не коррелируют с запасами и содержаниями подвижных форм тех же элементов в почвах. Следовательно, может быть сделан вывод о стабилизирующем влиянии растительного покрова на содержания и запасы подвижных форм ТМ в почве в естественных условиях.

В условиях техногенного загрязнения содержание подвижных форм Си в почве влияет на содержание данного элемента в укосах на следующий год. Корреляция запасов Си в почве и в растительном покрове не обнаружена, но при условии стабильной фитомассы в течение ряда лет она может сформироваться. Вместе с тем интенсивность массообмена Си и Zn на загрязненной ЭП существенно понижена по сравнению с фоновыми участками. Следовательно, в условиях техногенного стресса влияние почвы на содержание (но не на запас) Си в растительном покрове усиливается, в то время как влияние растительного покрова на запас Си и Zn в почве существенно ослабевает и меняет характер с выраженного стабилизирующего (типичного для фоновых условий) на очень слабо выраженный дестабилизирующий.

Заключение

Для района исследования характерны естественные геохимические аномалии, проявляющиеся практически во всех компонентах ландшафта. На естественные биогеохимические особенности накладывается загрязнение, вызванное функционированием горнодобывающего предприятия в г. Сибай в течение более 70 лет. Анализ распределения содержания Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Co, Cr, Zr, Sc и Ba в компонентах ландшафта района исследования показал следующее.

1. Компоненты ландшафта характеризуются повышенным содержанием Cu и Zn, обусловленным полиметаллическими и медноколчеданными рудами и рудопроявлениями. Естественные особенности Сибайской и Баймакской биогеохимических провинций выражаются в различиях содержаний Ni, Mn, Zn, Cd в природных компонентах на фоновых ЭП, причиной которых является зональность рудной минерализации горных пород.

2. По мере приближения к объектам горнорудного производства наблюдается увеличение содержания Cu, Zn, Cd, (в меньшей степени Pb и Fe) в компонентах ландшафта. Основной причиной этого является техногенная эмиссия обогащенной рудными и сопутствующими элементами пыли в атмосферу, а также поступление подотвальных и шахтных вод, загрязненных теми же элементами, в водные объекты.

3. Тяжелые металлы в почвах района исследования малоподвижны в связи с непромывным водным режимом, высоким содержанием гумуса, нейтральной реакцией среды и тяжелым гранулометрическим составом этих почв. В условиях техногенного загрязнения увеличивается доля подвижных форм Cu, а также происходит изменение соотношения химических форм этого элемента — на загрязненной ЭП в три раза уменьшается доля Cu, связанной с гумусом почв, и в 10 раз увеличивается доля вторичных минералов. В р. Карагайлы наличие щелочных, сорбционных, механических и биогенных геохимических барьеров приводит к захораниванию ТМ в донных осадках.

4. Радиальная миграция ТМ в почвенном профиле на фоновых участках района исследования выражена слабо, характерно равномерное распределение валовых содержаний данных элементов. На подверженных загрязнению эталонных площадях наблюдается накопление в поверхностном слое почвы (0–10 см) Cu, Zn, Cd, Pb техногенного происхождения, усиливающееся по мере приближения к объектам горнорудного производства несмотря на увеличение доли подвижных форм данных ТМ.

Радиальная дифференциация подвижных форм ТМ в почвах отличается от таковой для их валового содержания. В фоновых условиях содержание подвижных форм ТМ достигает максимума в поверхностном слое почвы (Zn, Mn, Cd, Co), в горизонте С (Cr, Ni), либо характеризуется двумя максимумами — у поверхности почвы и в горизонте С (Cu, Fe). На участках, подвергающихся загрязнению, наблюдается тенденция к усилению приповерхностных максимумов содержания подвижных форм ТМ (за исключением Pb), в особенности Cu, Zn, Cd и Fe.

Основными причинами этого являются рост валового содержания Cu, Zn, Cd в поверхностном слое почвы и увеличение содержания подвижных форм Fe.

5. Латеральная миграция ТМ в геохимическом ландшафте на фоновых участках района исследования выражена слабо. В условиях техногенного загрязнения интенсифицируется латеральная миграция Cu, Zn, Cd и Pb, основной причиной чего выступает обогащение этими элементами поверхностного слоя почвы. Распределение содержания подвижных форм ТМ в целом аналогично характерному для валовых содержаний, но является более контрастным и изменчивым.

6. В естественных условиях растительный покров оказывает стабилизирующее воздействие на запасы ТМ в почве и их распределение в почвенной катене, поскольку содержания и запасы ТМ в растительном покрове в сравнении с запасами их подвижных форм в почве достаточно велики и при этом более постоянны. В условиях техногенного стресса влияние почвы на содержание (но не на запас) Cu в растительном покрове усиливается, в то время как влияние растительного покрова на запасы Cu и Zn в почве существенно ослабевает и меняет характер с выраженного стабилизирующего (типичного для фоновых условий) на очень слабо выраженный дестабилизирующий.

7. Основными факторами, определяющими содержание ТМ в почвах, донных осадках, укосах, индикаторных видах растений, мышцах рыб, а также интенсивность массообмена ТМ в системе «почва — растение», являются влияние горных пород и техногенное загрязнение. Вес породного фактора составляет от 18 до 60 % (в большинстве случаев — от 18 до 35 %), вес фактора загрязнения — от 18 до 46 %. Это является свидетельством существенного влияния горнорудного комплекса на содержание ТМ в компонентах ландшафта. Саморегуляция элементного состава биотой и ее адаптированность к загрязнению выражена сильнее по сравнению с биокосными системами.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В журналах из перечня ВАК

1. Опекунова М. Г. Воздействие природных и антропогенных факторов на элементный состав растений Башкирского Зауралья / М. Г. Опекунова, **В. В. Сомов**, Ю. С. Сокульская, С. Ю. Кукушкин, Л. Ю. Цапарина // Биосфера. - 2015. - Т. 7. № 2. - С. 181-198.
2. Опекунова М. Г. Использование биоиндикационных свойств растительности при оценке трансформации ландшафтов в районе разработки Сибайского медно-колчеданного месторождения (Южный Урал) / М. Г. Опекунова, А. Ю. Опекунов, Э. Э. Папаян, **В. В. Сомов** // Сибирский экологический журнал. - 2017. - № 3. - С. 350-366.
3. Опекунова М. Г. Загрязнение почв в районе воздействия горнорудных предприятий Башкирского Зауралья / М. Г. Опекунова, **В. В. Сомов**, Э. Э. Папаян // Почвоведение. - 2017. - № 6. - С. 744-758.

4. Опекунов А. Ю. Влияние разработки Сибайского месторождения (Южный Урал) на трансформацию потока металлов в подчиненных ландшафтах / А. Ю. Опекунов, М. Г. Опекунова, **В. В. Сомов**, Е. С. Митрофанова, С. Ю. Кукушкин // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5, География. - 2018. - № 1. - С. 14-24.

Прочие публикации

5. Опекунова М. Г. Химический состав растений Башкирского Зауралья и его изменение под влиянием природных и антропогенных факторов / М. Г. Опекунова, **В. В. Сомов**, Э. Э. Папян, Ю. С. Сокульская, Л. Ю. Кривоногих // Растения в условиях глобальных и локальных природно-климатических и антропогенных воздействий: тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием и школы для молодых ученых (21–26 сен. 2015). - Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2015. - С. 407.

6. Опекунова М. Г., **Сомов В. В.** Применение биоиндикации для оценки экологического состояния водосбора и акватории оз. Култубан (Башкирское Зауралье) // Экологические проблемы. Взгляд в будущее: сборник трудов VII международной научно-практической конференции. - Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального ун-та, 2015. - С. 255-259.

7. Опекунова М. Г. Влияние горнорудного производства на состояние почв Башкирского Зауралья / М. Г. Опекунова, Э. Э. Папян, **В. В. Сомов** // Научная конференция «Восемнадцатые Сергеевские чтения. Инженерная геология и геоэкология. Фундаментальные проблемы и прикладные задачи» (24–25 марта 2016 г.). - М.: РУДН, 2016. - С. 369-400.

8. Опекунова М. Г. Экологическая оценка состояния окружающей среды в районе воздействия предприятий горнорудной промышленности Башкирского Зауралья / М. Г. Опекунова, А. Ю. Опекунов, Э. Э. Папян, **В. В. Сомов**, Е. С. Митрофанова // Устойчивое развитие территорий: теория и практика. Материалы VII всероссийской научно-практической конф. (19–20 мая 2016 г.). - Сибай: Сибайская городская типография, 2016. - С. 261-266.

9. Opekunova M. Environmental geochemistry of mining landscapes on Sibajskij chalcopyrite deposits (Southern Urals) / M. Opekunova, **V. Somov**, A. Opekunov, E. Mitrofanova // 16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2016 (30 June — 6 July, Albena, Bulgaria). - 2016. - Vol. II, P. 303-310.

10. Опекунова М. Г. Использование биогеохимического подхода при оценке состояния окружающей среды в районе воздействия горнодобывающих предприятий (Южно-Уральский субрегион биосферы) / М. Г. Опекунова, А. Ю. Опекунов, **В. В. Сомов**, Е. С. Митрофанова, Э. Э. Папян // Современные тенденции развития биогеохимии. Тр. биогеохимической лаборатории, Т. 25. - М.: ГЕОХИ РАН, 2016. - С. 524-536.

11. Опекунова М. Г. Биогенная миграция тяжелых металлов в условиях природно-техногенной системы Башкирского Зауралья / М. Г. Опекунова, **В. В. Сомов**, Э. Э. Папян // Геохимия ландшафтов (к столетию А. И. Перельмана): доклад всероссийской научной конференции (Москва, 18–20 октября 2016 г.) - М., 2016. - С. 397-402.

12. Опекунова М. Г. Оценка экологического риска воздействия горнорудной промышленности на окружающую среду Башкирского Зауралья с помощью био- и геоиндикаторов / М. Г. Опекунова, А. Ю. Опекунов, Э. Э. Папаян, **В. В. Сомов** // Сергеевские чтения. Научная конференция в рамках Года экологии в России. Геоэкологическая безопасность разработки месторождений полезных ископаемых. Вып. 19. Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии (4–5 апреля 2017 г.). - М.: РУДН, 2017. - С. 327-332.
13. Опекунов А. Ю. Особенности миграции и аккумуляции тяжелых металлов в геосистеме оз. Култубан (Южный Урал) / А. Ю. Опекунов, М. Г. Опекунова, **В. В. Сомов** // Международный научно-исследовательский журнал. - 2017. - № 2. - С. 52-55.
14. Opekunov A. Geochemistry of lake Kultuban (South Urals): the impact of natural and anthropogenic factors on the chemical composition of the soils, plants, water, bottom sediments and hydrobionts / A. Opekunov, M. Opekunova, **V. Somov** // 17th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2017 (29 June — 5 July 2017, Albena, Bulgaria). - 2017. - Vol. 17, is. 51, P. 529-535.