

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ НАУК О ЗЕМЛЕ
КАФЕДРА ГЕОЭКОЛОГИИ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

На правах рукописи

СОМОВ Всеволод Владимирович

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

25.00.36 – геоэкология (географические науки)

**Диссертация
на соискание ученой степени кандидата географических наук**

Научный руководитель
д-р геогр. наук, проф. М.Г. Опекунова

Санкт-Петербург, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Глава 1. Методы и материалы.....	8
1.1. Полевые работы.....	8
1.2. Лабораторные работы.....	13
1.3. Обработка данных.....	14
Глава 2. Объект исследования.....	16
2.1. Физико-географическое описание района исследования.....	16
2.1.1. Геологическое строение и рельеф.....	16
2.1.2. Климатические условия.....	19
2.1.3. Природные воды.....	20
2.1.4. Почвы.....	22
2.1.5. Растительный покров.....	30
2.2. Особенности антропогенного воздействия в районе исследования.....	36
Глава 3. Особенности содержания тяжелых металлов в компонентах ландшафта..	41
3.1. Особенности содержания тяжелых металлов в горных породах.....	41
3.2. Особенности содержания тяжелых металлов в поверхностных водах и донных осадках.....	43
3.3. Особенности содержания тяжелых металлов в почвах.....	48
3.4. Особенности содержания тяжелых металлов в растениях.....	65
3.5. Особенности содержания тяжелых металлов в мышцах рыб.....	76
Глава 4. Закономерности миграции тяжелых металлов в ландшафте.....	81
4.1. Закономерности радиальной миграции тяжелых металлов в почве.....	81
4.2. Закономерности латеральной миграции тяжелых металлов в геохимическом ландшафте.....	86
4.3. Закономерности миграции тяжелых металлов в системе «почва — растение».....	91
Заключение.....	102
Список использованной литературы.....	104
Приложение.....	126

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. К числу основных задач геоэкологии относится исследование антропогенных изменений в окружающей среде, представляющих опасность для здоровья и хозяйственной деятельности человека. Горнодобывающая и горнообрабатывающая промышленность оказывает разностороннее воздействие на компоненты ландшафта (Перельман, 1989; Перельман, Касимов, 1999; Саэт и др., 1990 и др.). Одним из аспектов этого воздействия является привнесение в природные территориальные комплексы (ПТК) соединений рудных и сопутствующих им химических элементов (Величкин и др., 2012; Водяницкий и др., 2010а; Водяницкий и др., 2011; Глазовская, 2007; Питулько и др., 2016; Яхнин и др., 2015; Baron et al., 2006; Mummey et al., 2002; Nachtegaal et al., 2005; Weissenstein, Sinkala, 2011). Большинство этих элементов входят в группу, за которой закрепилось название «тяжелые металлы» (ТМ). Тяжелые металлы, к которым согласно ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 относятся элементы-металлы с атомной массой более 50, практически не представлены в газообразных формах в зоне гипергенеза (за исключением Hg), благодаря чему они могут накапливаться в некоторых геокомпонентах и фациях. А это, в свою очередь, может приводить к ухудшению качества сельскохозяйственной продукции (продукции растениеводства, животноводства, рыбоводства и др.).

Вместе с тем в рудных районах зачастую развиты природные геохимические аномалии, а живые организмы адаптированы к высоким содержаниям рудных и сопутствующих элементов. Соответственно, многие живые организмы не испытывают угнетение 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 при их разработке слабо учитывались региональные фоновые содержания и были приняты во внимание лишь немногие свойства компонентов ландшафта.

Техногенная эмиссия ТМ приводит не только к их накоплению в компонентах ландшафта, но и к изменению радиальной и латеральной миграции данных элементов в пределах фации, а также в ряду сопряженных фаций. Слабая радиальная миграция способствует накоплению поступающих аэрально ТМ у поверхности почвы. Это приводит к локализации загрязнения, но вместе с тем к высокому содержанию ТМ. Слабая латеральная миграция обуславливает равномерное распределение ТМ в ряду фаций. Колебания интенсивности массообмена ТМ в системе «почва — растение» влияют на подвижность ТМ в почве, а также на их радиальную дифференциацию в почвенном профиле.

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 данный регион ценен и с точки зрения развития сельского хозяйства в силу преобладания плодородных черноземных почв.

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. Летунова, М. Г. Опекунова, М. Д. Скарлыгина-Уфимцева, М. Я. Школьник, и др.), в 1990-х, 2000-х гг. и по настоящее время ведутся исследования геоэкологической и ландшафтно-экологической направленности, рассматривающие влияние хозяйственной деятельности (в первую очередь горнорудного производства) на ПТК (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. Семенова, 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 природных 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 надземной 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. Плынова,

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 выполнен анализ содержания, миграции и аккумуляции ТМ в компонентах наземной и аквальной составляющих ландшафтов: почве, растительности, воде, донных осадках, макрофитах и представителях нектона, занимающих различное положение в трофической цепи. По итогам работы:

- 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 металлов в системе «почва — растение».

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.

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 рационального водопользованию;
- перепрофилировании агропроизводства;
- проектировании очистных сооружений в г. Сибай;

— оценке качества окружающей среды и эффективности мероприятий по его повышению.

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).

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

1.1. Полевые работы

В основу работы положены материалы, собранные автором в 2010, 2014–2016 гг., а также полученные сотрудниками и студентами кафедры геоэкологии и природопользования факультета географии и геоэкологии СПбГУ при полевых исследованиях в Баймакском районе Республики Башкортостан в 1998–2016 гг. (Опекунова и др., 2001, 2002; Опекунова, Муратова, 2005; Опекунова и др., 2015а, б; Опекунова, Сомов, 2015; Опекунова и др., 2016а, б, в, г; Орекунова et al., 2016; Орекунов et al., 2017; Опекунова и др., 2017а, б, в; Опекунов и др., 2017, 2018).

Эталонные площади (ЭП) располагались на разном удалении от горнопромышленных объектов г. Сибай с учетом особенностей рельефа, почв и растительных сообществ, а также различных видов антропогенного воздействия (рис. 1).

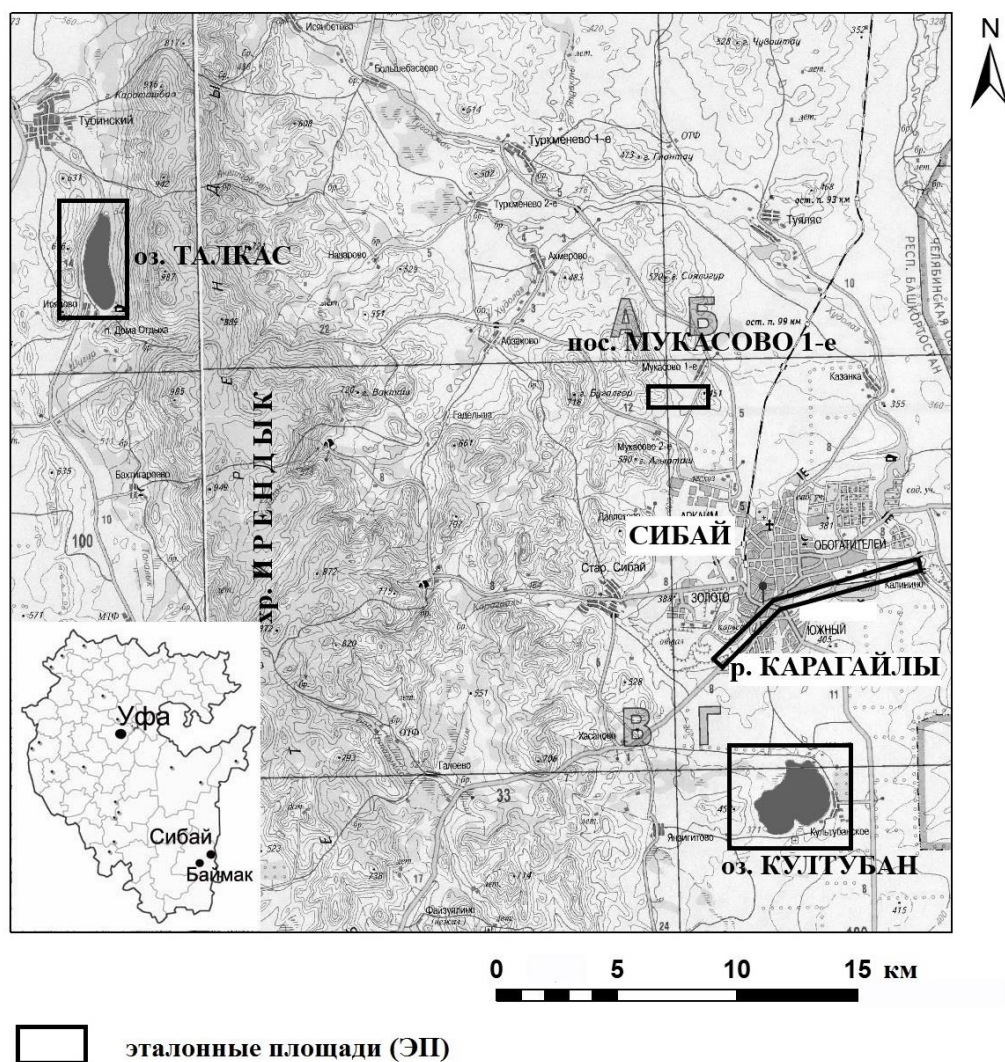


Рис. 1. Карта-схема района исследования

Исследования проводились на двух фоновых ЭП, расположенных в Баймакской Au-Cu и Сибайской Cu-Zn биогеохимических провинциях — на водосборе оз. Талкас и около пос. Мукасово 1-е, на подверженной умеренному загрязнению ЭП (водосбор оз. Култубан), а также на интенсивно загрязняемой ЭП в пределах водосбора р. Карагайлы (рис. 2,4,6,8). На эталонных площадях закладывались геоэкологические профили: пробные площади (ПП) 20×25 м размещались по мере смены фаций в ряду от автономных к подчиненным (рис. 3,5,7).

На фоновой ЭП Сибайской Cu-Zn провинции профиль, ориентированный в широтном направлении, соединяет вершины двух увалов, в него входит 8 ПП. Длина профиля составляет 1900 м, перепад высот — 95 м на склоне восточной экспозиции и 60 м на склоне западной экспозиции. В Баймакской Au-Cu провинции профиль располагается на склоне восточной экспозиции, включает в себя 4 ПП. Его длина составляет 600 м, перепад высот — 110 м.



Рис. 2 Фоновая ЭП Сибайской биогеохимической провинции (фото автора)

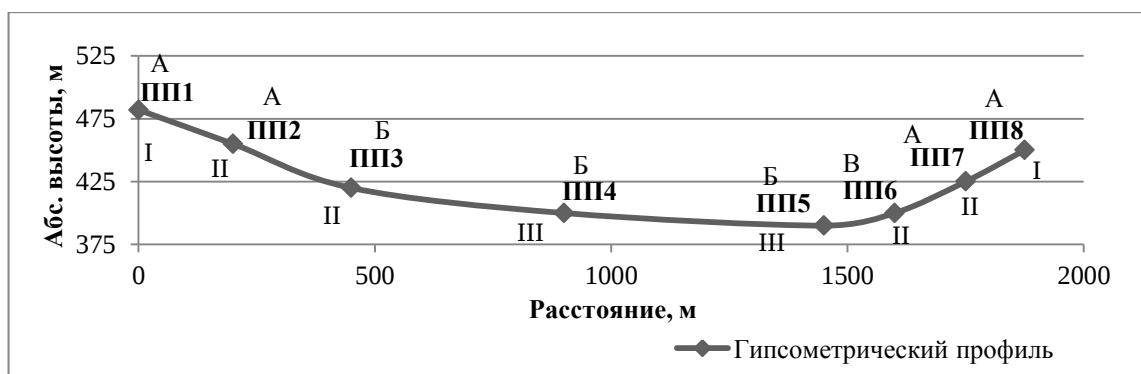


Рис. 3. Гипсометрический профиль (в направлении запад-восток) фоновой ЭП Сибайской биогеохимической провинции (около пос. Мукасово 1-е). Почвы: I – петрозем темногумусовый, II – литозем темногумусовый, III – темно-серая маломощная среднесуглинистая почва. Растительные сообщества: А – петрофитноразнотравно-типчаковое, Б – степноразнотравно-типчаково-ковыльное, В – степноразнотравно-ковыльно-типчаковое



Рис. 4. Фоновая ЭП Баймакской биогеохимической провинции; в центре – оз. Талкас, слева – хр. Ирендык (фото автора)

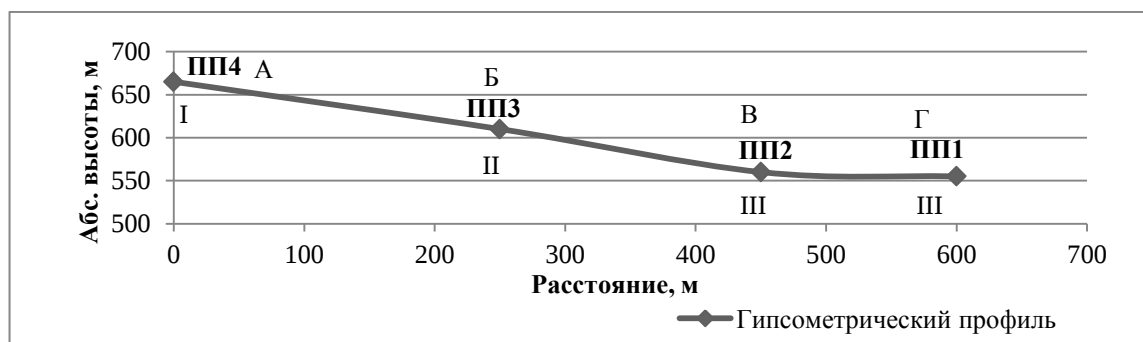


Рис. 5. Гипсометрический профиль (в направлении запад-восток) фоновой ЭП Баймакской биогеохимической провинции. Почвы: I – петрозем темногумусовый, II – литозем темногумусовый, III – чернозем миграционно-мицеллярный среднесуглинистый. Растительные сообщества: А – петрофитноразнотравно-типчаковое, Б – степно-луговоразнотравно-чабрецово-ковыльное, В – лугово-степноразнотравно-типчаково-ковыльное, Г – лугово-степноразнотравно-ковыльно-типчаковое

На умеренно загрязняемой ЭП на водосборе оз. Култубан сформировано три профиля. Основной находится на западном берегу, на склоне восточной экспозиции и состоит из 8 ПП. Длина профиля составляет 900 м, перепад высот — 65 м. Два вспомогательных профиля размещены на южном и северном берегах. Профиль на южном берегу занимает склон северо-западной экспозиции, имеет длину 500 м, перепад высот 20 м и состоит из 4 ПП. Профиль на северном берегу захватывает склоны западной и южной экспозиций и включает 4 ПП; его длина составляет 500 м, перепад высот — 15 м. Кроме того, были изучены 2 одиночные ПП на восточном берегу озера и 1 ПП на южном берегу.

На загрязненной ЭП (водосбор р. Карагайлы, южная граница города) 8 ПП размещены вдоль р. Карагайлы, в ее верхнем, среднем и нижнем течении. Профиль образуют 2 ПП на правом берегу реки в ее нижнем течении на расстоянии 300 м друг от друга; перепад высот составляет около 10 м.



Рис. 6. Умеренно загрязненная ЭП; на заднем плане — оз. Култубан (фото автора)

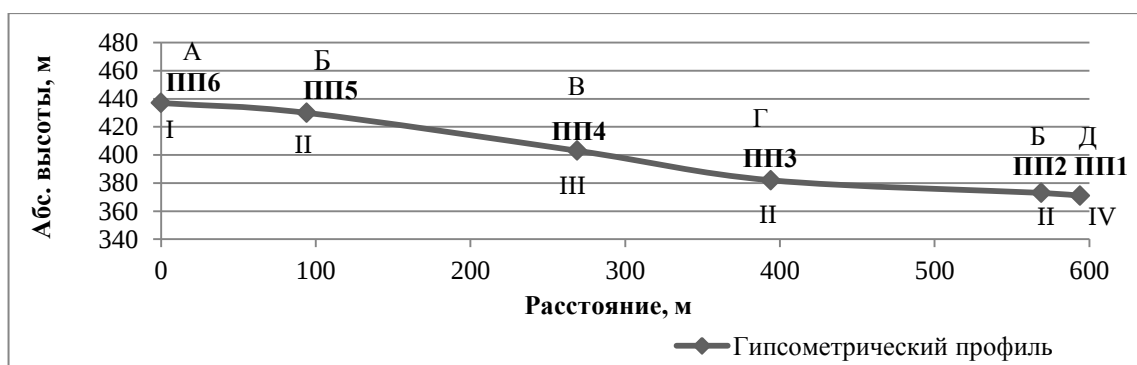


Рис. 7. Гипсометрический профиль (в направлении запад-восток) подверженной умеренному загрязнению ЭП (западный берег оз. Култубан). Почвы: I – петрозем темногумусовый, II – литозем темногумусовый, III – литозем темногумусовый маломощный среднесуглинистый, IV – чернозем гидрометаморфизированный. Растительные сообщества: А – петрофитноразнотравно-типчаковое, Б – степноразнотравно-типчаковое, В – степноразнотравно-типчаково-ковыльное, Г – степноразнотравно-полынно-типчаковое, Д – луговоразнотравно-типчаковое.

Полевые работы проводились в конце июня – начале июля, в одну фенологическую фазу. На каждой ПП давалась детальная геоэкологическая характеристика, включающая физико-географическое описание и характеристику антропогенного воздействия, отбирались образцы почв методом конверта (ГОСТ 17.4.4.02-84; ГОСТ 17.4.3.01-83). Кроме того, были изучены образцы почвогрунтов в г. Сибай. В пределах каждой эталонной площади выделялась ключевая ПП, на которой был заложен почвенный разрез; на загрязненной эталонной площади разрезы заложены на трех ПП. Производилось описание разреза (Классификация и диагностика..., 2004) из каждого генетического горизонта отбирался образец; на фоновой ЭП Сибайской провинции и на загрязненной ЭП в нижнем течении Карагайлы из горизонта AU отбиралось несколько образцов с разных глубин. На каждой 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. (Глазовская и др., 1961; Скарлыгина-Уфимцева и др., 1976; Опекунова и др., 2001, 2002; Опекунова, 2013). На ключевой ПП каждой эталонной площади также отбирались образцы укосов надземной фитомассы по агроботаническим группам (общий укос, злаки, разнотравье, бобовые, осоки, кустарники, ветошь). Во время проведения полевых работ определялась масса укосов с естественным содержанием влаги.



Рис. 8. Загрязненная ЭП (водосбор р. Карагайлы). Слева направо, сверху вниз: верхнее течение реки (видны отвалы Сибайского карьера); среднее течение около сброса вод очистных сооружений; спущенный пруд в среднем течении; нижнее течение реки около пос. Калининское, видны борт хвостохранилища и трубы обогатительной фабрики (фото автора)

*- латинские названия растений даны по Черепанову (1995)

Сбор проб донных осадков производился в оз. Талкас, оз. Култубан, р. Карагайлы. Пробы тростника *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud. отбирались в прибрежной части оз. Талкас, оз. Култубан, р. Карагайлы. Образцы рыб (карася *Carassius gibelio* Bloch, щуки *Esox lucius* L., окуня *Perca fluviatilis* L.) были собраны в оз. Култубан и оз. Талкас, и затем транспортированы в Санкт-Петербург в замороженном состоянии.

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.

1.2. Лабораторные работы

На лабораторном этапе исследовались содержание ТМ в компонентах ландшафта, а также их физические и химические свойства, связанные с миграционной способностью ТМ. При определении физико-химических свойств почв использовались стандартные методики (ГОСТ 26484-85, ГОСТ 26213-91, ГОСТ 12536-79, ГОСТ 12536-79). Величина pH почв измерялась потенциометрическим методом; содержание гумуса — методом Тюрина. Определение гранулометрического состава почв и отбор проб илистой фракции производились пипеточным методом. Отбор образцов фракции крупного и среднего песка производился с помощью сита. Плотность твердой фазы почв определялась пикнометрическим методом.

Валовые содержания тяжелых металлов (Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Co, Cr, Zr, Ba, Sc) в почвах и донных осадках измерялись методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ им. А. П. Карпинского. Кроме того, валовое содержание тяжелых металлов определялось в образцах образцах илистой фракции (< 0,001 мм) и фракции среднего и крупного песка (0,25–1 мм), полученных из образцов почв горизонтов AU и C разрезов трех опорных эталонных площадей – фоновой ЭП Сибайской провинции, умеренно загрязненной ЭП и загрязненной ЭП.

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; Опекунова и др., 2002).

Содержания подвижных (извлекаемых аммонийно-ацетатным буфером с pH 4,8) форм Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Co, Cr в почвах, а также содержания этих ТМ 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 (РД 52.18.289-90).

1.3. Обработка данных

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 и C_C — валовое содержание элемента в горизонте А и в горизонте С соответственно.

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.

Латеральная миграция ТМ в системе «супераквальные — аквальные фации» оценивалась с помощью почвенно-седиментационного коэффициента K_{s-s} (Опекунов и др., 2018):

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

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

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 $KB\Phi_{\text{надз}}$, равного процентному отношению запаса элемента в надземной фитомассе (выраженного в г/га) к запасу элемента в темногомусовом горизонте AU (выраженному в г/га):

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

$$KB\Phi_{\text{надз}} = \Phi / \Pi_{\text{вал}}$$

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

$$KB\Phi_{\text{надз}} = \Phi / \Pi_{\text{подв}}$$

где: Φ – запас элемента в надземной фитомассе (г/га); $\Pi_{\text{вал}}$ – запас элемента, рассчитанный на основе его валового содержания, в горизонте AU (г/га); $\Pi_{\text{подв}}$ — 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 факторном анализе валовых содержаний ТМ в почве использовались несколько наборов данных: 1) поверхностные образцы 2016 г., $n = 18$, 11 элементов (Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Co, Cr, Zr, Ba, Sc); 2) образцы из всех генетических горизонтов 2016 г., $n = 32$, 11 элементов (Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Co, Cr, Zr, Ba, Sc); 3) поверхностные образцы 2014-2016 гг., $n = 75$, 9 элементов (Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Co, Cr); 4) образцы из всех генетических горизонтов 2014-2016 гг., $n = 95$, 9 элементов (Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Co, Cr). При анализе использовалось вращение с целью максимизации дисперсии.

Термодинамическое моделирование 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 (Баймак..., 2008; Сибай..., 2008). Таким образом, применявшийся в ходе выполнения работы набор методов и полученные материалы позволили решить поставленные задачи.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Физико-географическое описание района исследования

2.1.1. Геологическое строение и рельеф

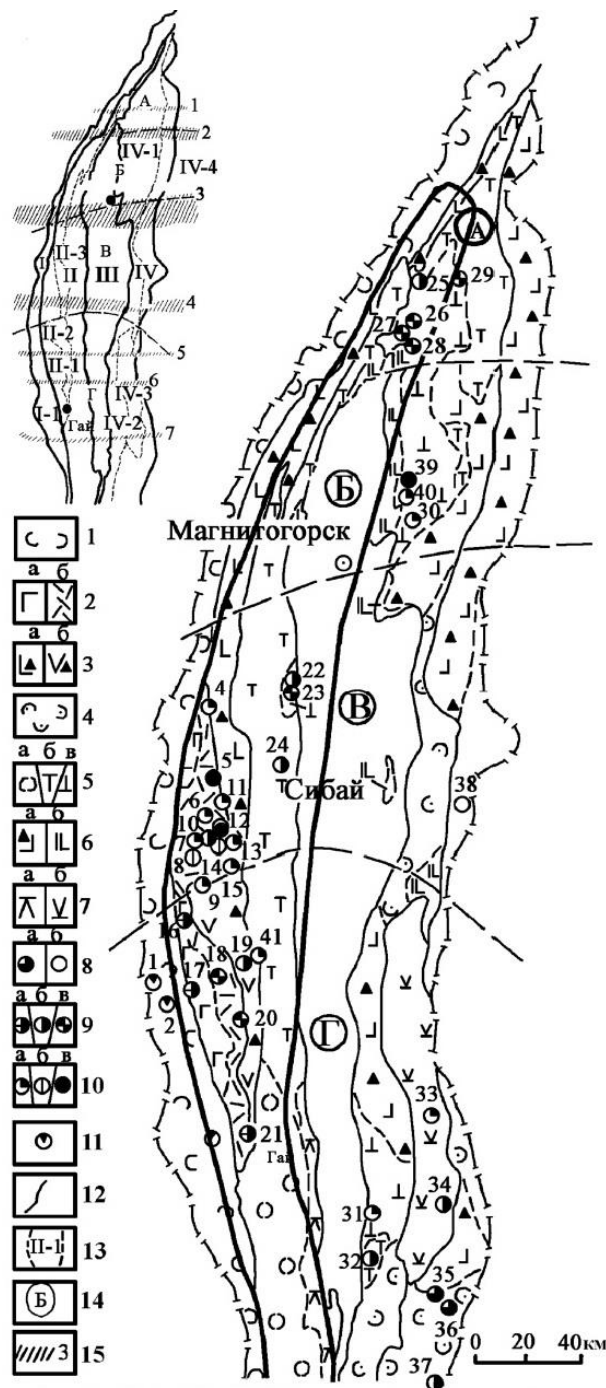
Исследованная территория расположена в пределах Западно-Магнитогорской структурно-формационной зоны первого порядка Магнитогорской мегазоны (Серавкин, 1986; Серавкин, Косарев, 2007; рис. 9). Внутри нее выделяется три структурно-формационных зоны второго порядка, которым соответствуют одноименные колчеданозоны.

В Таналыкской (Тубинско-Гайской) зоне (Серавкин, 1986; Прокин и др., 2011) в нижней части палеозойского разреза представлен Баймакский диабазо-андезито-кварцальбитофировый комплекс, который разделяется на слоистую вулканогенно-осадочную основу — баймак-бурибаевская свита ($S-D_1$) и многочисленные порфировые интрузивы различного возраста — альбитофиры, кварцевые альбитофиры, порфириты (Вахромеев, 1971). В этой зоне расположена фоновая ЭП Баймакской биогеохимической провинции. В Ирендыкской зоне в нижней части палеозойского разреза залегает Ирендыкский порфиритовый андезито-базальтовый комплекс, состоящий из слоистой вулканогенно-осадочной основы — ирендыкская свита (D_1-D_2e), а также многочисленных малых порфировых интрузивов различного возраста (Вахромеев, 1971). В Сибайско-Орской (Серавкин, Косарев, 2007) зоне в нижней части палеозойского разреза залегает Карамалыташский кварцальбитофиро-диабазовый комплекс, в составе которого выделяются слоистая вулканогенно-осадочная основа — карамалыташская свита (D_2), а также многочисленные разновозрастные порфировые интрузивы — альбитофиры, кварцевые альбитофиры, диабазовые порфириты и диабазы (Вахромеев, 1971). В Сибайско-Орской зоне располагаются 3 эталонные площади Сибайской биогеохимической провинции.

Перечисленные выше свиты образуют два структурных яруса — нижний силурско-девонский, объединяющий сакмарскую (S), баймак-бурибаевскую ($S-D_1$), ирендыкскую (D_1-D_2) и карамалыташскую (D_2) свиты, а также верхний среднедевонский-среднекаменноугольный ярус, состоящий из слоистых вулканогенно-осадочных и осадочных отложений улутауской (D_2-D_3 fr), колтубанской (D_3 fr), зилаирской (D_3fm-C_1t), березовской (C_1t-C_1v), кизильской (C_1v+n), уртазымской (C_2) свит (Вахромеев, 1971). В пределах исследованной территории присутствуют свиты от баймак-бурибаевской до колтубанской. Рудопоявления и признаки колчеданного оруденения отмечены почти во всех свитах верхнего структурного яруса: Мустаевское и Калкан-Тау (улутаевская свита), Мукашевское, Биш-Уба (колтубанская свита) и др. (Вахромеев, 1971).

Палеозойские породы, перекрывающие баймакский, ирендыкский и карамалыташский комплексы, представлены преимущественно слоистыми вулканогенно-осадочными и осадочными толщами. На отдельных участках развиты трещинные интрузии и дайки жильных

пород среднего и основного состава, объединяющиеся в 2 дайковых комплекса: 1) фэйзуллинский (более ранний) диоритового состава; 2) худолазовский — интрузии, жилы, силлы габбро, габбро-диоритов, изредка перидотитов, дайки диабазов, габбро диабазов, порфириров и др. (Вахромеев, 1971).



1–7 – формации и комплексы: 1 – базальтовая (O–S); 2 – базальт-риолитовая (D_{1e}): контрастный (а) и непрерывный (б) комплексы; 3 – андезито-базальтовая (D_{2ef}): базальт-андезитобазальтовый (а) и гибридный базальт-андезит-риолитовый (б) комплексы; 4 – базальтовая (D_{1e}); 5 – базальт-риолитовая (D₂): базальтовый (а), контрастный (б) и непрерывный (в) комплексы; 6а – андезито-базальтовая (D₂), 6б – базальт-андезитобазальтовая K–Na (D_{3f}); 7 – базальт-андезит-риолитовая: Юсинский (а) (D₂) и Джусинский (б) (D_{1,2}) комплексы; 8–11 – колчеданные месторождения: 8 – медноколчеданные (Домбаровский тип) (а), цинковые (Филизайский тип) (б); 9 – Уральский тип: цинково-медноколчеданные, Cu > Zn (а), медно-цинково-колчеданные, Cu < Zn (б) и медно-цинково-колчеданные с полиметаллической минерализацией (в); 10 – Баймакский тип: золото-колчеданно-полиметаллические (а), золото-барит-полиметаллические (б) и золото-колчеданные (в); 11 – Ивановский тип: кобальт-медно-цинково-колчеданные; 12–15 – структурные единицы на врезке: 12 – границы Магнитогорской мегазоны и структурно-формационных зон I порядка, 13 – границы и номера колчеданосных зон (поясов) II порядка, 14 – поперечные блоки, 15 – широтные дислокации.

Названия колчеданных месторождений: 1 – Ивановское, 2 – Дергамышское, 3 – Ишкинское, 4 – Тубинская группа, 5 – Куль-Юрт-тау, 6 – Уварж, 7 – Бакр-тау, 8 – Горная Байкара, 9 – Майское, 10 – Таш-тау, 11 – Таналык-Баймакское, 12 – Семеновское, 13 – Юлалинское, 14 – Туба-Кан, 15 – Балта-тау, 16 – Юбилейное, 17 – Бурбайское, 18 – Маканская группа, 19 – Подольское, 20 – Мамбетовское, 21 – Гайское, 22 – Бакр-Узьяк, 23 – Южный Бакр-Узьяк, 24 – Сибайское, 25 – Учалинское, 26 – Озерное, 27 – Узельгинское, 28 – Молодежное, 29 – Таш-Яр, 30 – Александринское, 31 – Исиргузинское, 32 – Западно-Ашебутакское, 33 – Джусинское, 34 – Барсучий Лог, 35 – Летнее, 36 – Осеннее, 37 – Весеннее, 38 – Амурское, 39 – Сабановское, 40 – Бабарькинское, 41 – Восточно-Подольское. Черная жирная кривая оконтуривает площадь теплового минимума на Южном Урале.

На врезке: Структурно-формационные зоны I порядка: I – Вознесенско-Присакмарская (ГУР), II – Западно-Магнитогорская, III – Центрально-Магнитогорская, IV – Восточно-Магнитогорская.

Колчеданосные пояса (зоны) II порядка: I-1 – Присакмарская, II-1 – Таналыкская (Тубинско-Гайская), II-2 – Иркендыкская, II-3 – Узункыро-Сибайско-Орская (Кизило-Уртагызская), IV-1 – Учалинско-Александринская, IV-2 – Ашебутакская, IV-3 – Джусинско-Домбаровская, IV-4 – Гумбейская. Поперечные блоки: А – Учалинский, Б – Магнитогорско-Верхнеуральский, В – Баймакско-Кацбахский, Г – Орско-Джусинский.

Широтные дислокации: 1 – Буйдинская, 2 – Белорецкая, 3 – Агаповская, 4 – Юлалинская, 5 – Подольская, 6 – Новочеркасская, 7 – Орская.

Рис. 9 Структурно-металлогеническая схема Магнитогорского мегаинклинория (Серавкин, 1986; Косарев и др., 2014)

В геоморфологическом отношении исследованная территория лежит на стыке горной области Южного Урала и Зауральского пенеплена. Фоновая ЭП Баймакской провинции

расположена на Сакмаро-Таналыкской высокой равнине, абсолютная высота поверхности которой составляет 350-500 м. Для равнины характерен структурный денудационный увалисто-равнинно-мелкосопочный рельеф (Смирнов, Хисматов, 2005), сложена она песчано-глинистыми и кремнистыми породами, а также вулканогенными образованиями. Сакмаро-Таналыкская равнина с запада ограничена хр. Уралтау, с востока — Зауральским мелкосопочником.

Зауральский мелкосопочник включает в себя низкогорья и предгорья восточного склона Урала. Низкогорья в пределах района исследования представлены хр. Ирендык (рис. 4), который сложен вулканогенными породами — порфиритами, туфами и туфобрекчиями. Абсолютные высоты гряд хр. Ирендык составляют 700-900 м, понижений — 500-550 м. Для мелкосопочника типичен денудационный структурно-литоморфный рельеф (Смирнов, Хисматов, 2005). Предгорья представляют собой невысокие гряды, окаймляющие хребет. Гряды восточных предгорий сложены более устойчивыми породами — туфогенными образованиями, яшмами, кремнистыми сланцами улутауской свиты, а понижения между ними — менее устойчивыми известняками и глинисто-песчаными породами колтубанской и зилаирской свит. На грядах горные породы покрыты маломощным суглинисто-щебнистым делювием (Физико-географическое районирование Башкирской АССР, 1964). В понижениях залегают рыхлые четвертичные делювиальные, аллювиальные, пролювиальные, озерные отложения (щебнистые суглинки, пески, галечники) мощностью от нескольких метров до 25 м. Густота овражно-балочной сети в предгорьях составляет 2 км/км^2 , глубина расчленения — от 100 до 400 м, уклоны составляют $4-10^\circ$, на хребтах — до $10-25^\circ$. Проявляются плоскостной смыв, эрозия, аккумуляция наносов, дефляция, а в понижениях также соленакопление (Хазиев, 2012).

К востоку от Зауральского мелкосопочника располагается Кизило-Уртазымская равнина, абсолютные высоты на поверхности которой составляют от 270 до 450 м. Для равнины характерен денудационно-аккумулятивный рельеф (Смирнов, Хисматов, 2005). Густота овражно-балочной сети не достигает $0,5 \text{ км/км}^2$, глубина расчленения — менее 50 м, уклоны не превышают 1° (Хазиев, 2012). Все положительные формы рельефа представляют собой эрозионно-денудационные останцы, сложенными наиболее прочными вулканическими и осадочными породами. К востоку от хр. Ирендык это туфогенные образования, кремнистыми сланцы и яшмы улутауской свиты девона (Физико-географическое..., 1964).

Таким образом, наличие на исследованной территории нескольких структурно-формационных зон, вытянутых в субмеридиональном направлении, определяет изменение состава и свойств горных пород (в том числе содержания ТМ) по мере движения с запада на восток. Рельеф района исследования представляет собой переход от находящегося в центре субмеридионально ориентированного низкого горного хребта через параллельные ему цепи

увалов к равнинам, расположенным на западе и востоке. Сложный рельеф обуславливает разнообразие фаций, а также препятствует загрязнению западной части района исследования (Баймакской биогеохимической провинции) со стороны промышленных объектов г. Сибай.

2.1.2. Климатические условия

Согласно климатическому районированию исследованная территория лежит в континентальной Западно-Сибирской южной области. Климат переходный от умеренно-теплого (на вершинах гор) к теплему (Физико-географическое..., 1964). Гидротермический коэффициент (ГТК) составляет 0,8-1,0 в окрестностях Сибая (Мукатанов, 1999). Для района исследования характерны значительные колебания погодных условий от года к году.

В январе средняя температура воздуха составляет $(-15)-(-16)^{\circ}\text{C}$, средняя минимальная — $(-19)-(-21)^{\circ}\text{C}$. В июле средняя температура воздуха составляет $17,5-19^{\circ}\text{C}$, средняя максимальная достигает $23-25^{\circ}\text{C}$. Переход среднесуточной температуры через 0°C происходит 5–7 апреля и 22–26 октября, через 10°C — 6–12 мая и 12–20 октября (Япаров, 2005а-и). Продолжительность безморозного периода составляет 110–125 дней, вегетационный период длится 130–140 дней. Сумма температур за период активной вегетации в Зауральском сопочно-равнинном округе равняется $2000-2300^{\circ}\text{C}$. (Мукатанов, 1999).

Количество осадков составляет 350–400 мм, из них в теплый период выпадет 250–300 мм. Среднее число дней с атмосферной засухой достигает 40–45. Преобладают юго-западные и южные, а также северо-западные и северные ветры (Физико-географическое..., 1964; Япаров, 2005в; Кильметова, 2005а, б). В восточной части района исследований (пос. Кизильское в 10 км к востоку от г. Сибай) в течение года также преобладают северо-западные, южные, юго-западные и северные ветра, а летом — северо-западные и северные (рис. 10).

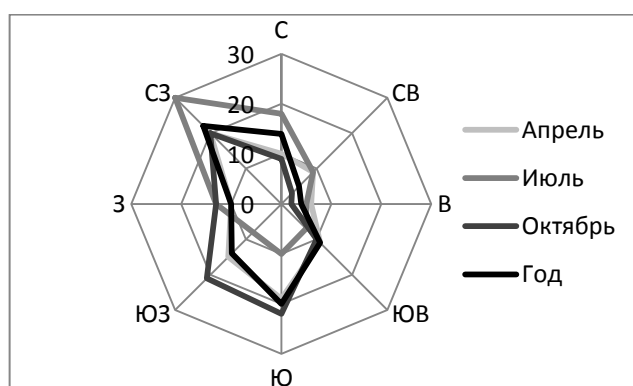


Рис. 10. Частота повторяемости направлений ветров, построенная по материалам метеостанции Кизильское (Справочник по климату СССР, 1966; Научно-прикладной справочник ..., 1990; <http://www.rp5.ru>)

Это объясняется воздействием хребтов меридионального простирания, препятствующих перемещению воздушных масс в широтном направлении. Проникновение холодных воздушных

масс из северных областей Западной Сибири и теплых из Казахстана приводит к значительным перепадам температуры воздуха. Согласно климатограмме Вальтера — Госсена (рис. 11) на исследованной территории выделяются полузасушливые периоды в мае-июне и августе-сентябре. В сочетании с существенной межгодовой и внутрисезонной изменчивостью погоды это свидетельствует о возможности засух в полузасушливые периоды.

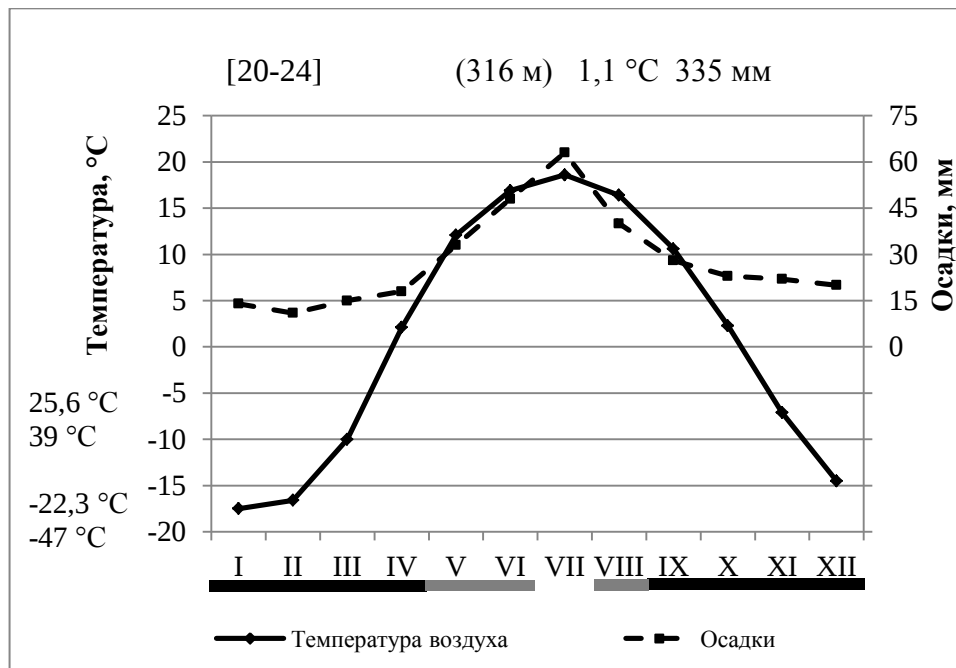


Рис. 11. Климатограмма по Вальтеру — Госсену, построенная по материалам метеостанции Кизильское (Справочник по климату..., 1965, 1968; Научно-прикладной справочник ..., 1990; <http://www.rp5.ru>)

Таким образом, климатические особенности района исследования обуславливают непромывной водный режим почв, а также лимитирование развития растительности количеством осадков. Это, в свою очередь, способствует низкой радиальной и латеральной миграции ТМ в почвах, а также межгодовой изменчивости интенсивности биогеохимического круговорота.

2.1.3. Природные воды

Речная сеть в пределах района исследования развита слабо. На Сакмаро-Таналыкской равнине к западу от хр. Ирндык протекают две реки с постоянным стоком — Сакмара и Таналык, на Кизило-Уртазымской равнине к востоку от хребта — Малый Кизил, Янгелька, Большой Кизил, Худолаз, Уртазымка (Большая Уртазымка), являющиеся правыми притоками р. Урал. По территории г. Сибай протекают две небольшие реки — Карагайлы и Камышлы-Узяк, являющиеся правыми притоками р. Худолаз. Сток реки Карагайлы в основном формируется за счет подземных и подотвальных вод, а также промышленных сбросов. Река Карагайлы протекает по южной границе города, на расстоянии от нескольких метров до нескольких

десятков метров от отвалов Сибайского карьера (верхнее течение), Сибайской обогатительной фабрики (СОФ), хвостохранилища (нижнее течение). Питание рек района исследования — атмосферное. Воды незагрязненных водотоков гидрокарбонатно-кальциево-натриевые, общая жесткость составляет 3,27–4,96 мг/экв, сухой остаток — 0,3–0,42 г/л (Физико-географическое..., 1964; Гареев, 2012).

В районе исследования расположено два озера. Озеро Талкас (рис. 4) находится в межгорной впадине между хр. Ирендыком и его западными отрогами. Длина с севера на юг составляет 4,0 км, ширина — 0,99 км, площадь — 4,20 км². Средняя глубина не превышает 4,5 м, максимальная достигает 12,0 м. Восточный и западный берега крутые, северный и южный — пологие, частично заболоченные. На восточном берегу отмечено 7 родников, вносящих вклад в питание озера (Гареев, 2012). Озеро слабопроточное, в нем берет начало р. Таналык. Биомасса макрофитов оценивается в 2978,6 т (Ковальский и др., 1981).

Озеро Култубан (рис. 6) расположено на Кизило-Уртазымской равнине в 7 км к югу от г. Сибай. Форма озера — округлая, длина достигает 3,24 км, площадь — 7,20 км². Озеро заполняет эрозионно-структурную депрессию, средняя глубина не превышает 4,2 м, максимальная — 5,1 м, подводные склоны крутые, в 40–50 м от берега глубина достигает 3–4 метров, на большем удалении от берега дно ровное. Северо-западный берег заболочен (Гареев, 2012). Озеро является бессточным. Биомасса макрофитов оценивается в 578,8 т (Ковальский и др., 1981). Содержание ТМ в донных осадках испытывает влияние аэрального загрязнения со стороны горнодобывающего комплекса и автотранспорта (Орекунов et al., 2017; Опекунов и др., 2018). Воды обоих озер гидрокарбонатно-кальциевые.

Район исследования относится к территории бассейна трещинно-жильных подземных вод, охватывающего Центрально-Уральское поднятие и Магнитогорский прогиб. Мощность зоны региональной трещиноватости достигает 100–250 м, иногда 500 м. Подземные воды региональной трещиноватости являются безнапорными, воды локальной трещиноватости — слабонапорными. В пределах Магнитогорского мегасинклинория представлены гидрокарбонатные, сульфатно-хлоридные, хлоридные подземные воды. Минерализация изменяется в пределах от 0,5–0,7 до 2–3 г/л, иногда до 5 г/л (Абдрахманов, 2005).

Вблизи рудных тел Сибайского месторождения в толще кислых туфогенных пород залегают кислые (рН 3,6–4,3), почти чисто сульфатные (до 96 % SO₄²⁻) воды. Катионный состав вод разнообразен, минерализация достигает 8–12 г/л. Отмечен рост минерализации рудничных вод и концентрации ТМ в них за период с 1970-х по начало 2000-х гг. (Абдрахманов, 2005). Сброс сульфатных карьерных вод Сибайского месторождения может влиять на характеристики воды небольших рек, таких как р. Карагайлы (Опекунов, 2004; Опекунов и др., 2010, 2018).

Таким образом, загрязнение территории района исследования может приводить как к накоплению ТМ в осадках бессточных и слабопроточных водоемов, так и к загрязнению реки Урал. В небольших водных объектах, куда поступают подотвальные и карьерные воды, изменяются физико-химические свойства воды и донных осадков, что ведет к изменению миграционной способности ТМ.

2.1.4. Почвы

Район исследования расположен в пределах Зауральского теплого засушливого округа Казахстанской степной провинции степной зоны, Зауральского степного района Зауральской степной почвенно-экологической провинции (Мукатанов, 2004; Хазиев, 2012). Почвенный покров района исследования, как и Башкирского Зауралья в целом сложен, что объясняется неоднородностью рельефа, а также состава и генезиса почвообразующих пород (Экология и безопасность..., 1999). В степи наиболее распространены черноземы обыкновенные. Меньшую площадь занимают черноземы типичные, представленные главным образом в Сакмара-Таналыкском понижении (Хазиев, 2012). На вершинах и склонах распространены неполноразвитые почвы. Ограниченные площади заняты лугово-черноземными почвами, солончаками, солонцеватыми и солончаковатыми черноземами (Физико-географическое..., 1964; Хазиев, 2005а).

Фоновая ЭП Баймакской Au-Cu биогеохимической провинции располагается к западу от хр. Ирндык, в Верхнесакмарском возвышенно-долинном лесостепном почвенно-экологическом районе Присакмарского межгорно-долинного округа, в пределах которого распространены черноземы типичные, выщелоченные, обыкновенные, темно-серые почвы, а также лугово-черноземные почвы и черноземы неполноразвитые (Мукатанов, 1999; Экология и безопасность..., 1999; Хазиев, 2005а).

Фоновая эталонная площадь Сибайской Cu-Zn биогеохимической провинции находится к востоку от хр. Ирндык в Зауральском низкогорном лесостепном и степном почвенно-экологическом районе Зауральского увалисто-предгорного округа, где представлены черноземы обыкновенные, типичные, выщелоченные, темно-серые почвы, а также черноземы оподзоленные и неполноразвитые на склонах увалов (Экология и безопасность..., 1999; Хазиев, 2005а).

Водосбор оз. Култубан и город Сибай расположены в Зауральском равнинном степном почвенно-экологическом районе того же округа, для него характерны черноземы обыкновенные среднемощные тяжелосуглинистые. На водосборе оз. Култубан развиты типичные черноземы, а также отдельные пятна солонцов и солончаков, черноземы обыкновенные языковатые. В окрестностях г. Сибай представлены черноземы обыкновенные, южные, а также пятна

солончаков черноземных (Физико-географическое..., 1964; Экология и безопасность..., 1999; Хазиев, 2005а).

Таким образом, на исследованной территории распространены черноземы миграционно-мицеллярные, глинисто-иллювиальные черноземы, темно-серые почвы, агрочерноземы, гидрометаморфизированные черноземы, литоземы темногомусовые, а на вершинах увалов также петроземы темногомусовые. Преобладают тяжелосуглинистые и легкосуглинистые средне- и высокогумусированные почвы с нейтральной и слабощелочной реакцией (Опекунова, 1986; Хазиев, 2005б; Опекунова и др., 2015а, 2016в, 2017в; Orekuno et al., 2016).

Морфологические особенности черноземов миграционно-мицеллярных описаны на примере маломощного среднегумусированного тяжелосуглинистого чернозема миграционно-мицеллярного темногомусового на делювии основных пород зеленокаменного пояса (рис. 12) на фоновой эталонной площади Баймакской Au-Cu биогеохимической провинции (западный берег оз. Талкас, около 3 км к юго-юго-востоку от пос. Тубинский; N 52,85034°; E 58,24850°). Рельеф: Сакмарско-Таналыкская высокая равнина, нижняя часть склона увала восточной экспозиции.

Растительность: степноразнотравно-типчаково-ковыльное с кустарниками сообщество. ПП 70 %. Доминируют виды *Stipa pennata* L., *Stipa capillata* L., *Herbae stepposa*.

AU (0–35 см). Темно-серый, почти черный, с коричневым оттенком, (мелко)комковатый, плотный, включения корней (диаметр — от долей мм до 0,5 см), щебня (1–4 см), тяжелосуглинистый (поле), сухой. Переход заметный, по цвету, граница ровная.

AUlc (36–50 см). Темно-коричневый (неоднородная окраска), комковатый (структура выражена слабо), очень плотный, включения корней (малочисленны, диаметр — доли мм), щебня (1–5 см, больше чем в предыдущем горизонте), тяжелосуглинистый (тяжелее предыдущего), свежий. Переход постепенный, по цвету, граница ровная.

BCAmc (51–76 см). Коричневый, светлее предыдущего, комковатый (структура выражена слабо), очень плотный, новообразования — мицелий, включения щебня (1–10 см) и дресвы (относительно немного), тяжелосуглинистый, свежий. Переход постепенный, по цвету, граница ровная.

Cca (77–80 см). Коричневый, светлее предыдущего комковатый (структура выражена слабо), очень плотный, новообразования — мицелий, включения щебня (1–10 см) и дресвы (относительно немного), тяжелосуглинистый, свежий.

Содержание гумуса в темногомусовом горизонте составляет 6,2–8,8 % в зависимости от уровня залегания материнских горных пород, степени развитости почвенного профиля и положения фации в латеральной структуре почвенно-геохимической катены. Значения pH водной вытяжки варьируются от 6,2 до 7,5.



Рис. 12. Чернозем миграционно-мицеллярный. Фоновая ЭП Баймакской Au-Cu биогеохимической провинции (фото автора)

Морфологическая характеристика глинисто-иллювиальных черноземов дана на примере среднемощного сильногумусированного легкоглинистого глинисто-иллювиального чернозема (рис. 13) на сильно загрязненной ЭП (водосбор Карагайлы в ее нижнем течении), на окраине пос. Калининское, в непосредственной близости от СОФ (менее 1 км) и хвостохранилища (200м); N 52,71098°; E 58,74003°. Рельеф: Кизило-Уртазымская денудационно-аккумулятивная равнина, элювиальная фация.

Растительность: разнотравно-злаковое с полыньком сообщество, ОПП 70 %, доминируют *Agropyron pectinatum* (Bieb.) Beauv., *Festuca valesiaca* Gaudin, *Bromopsis inermis* (Leyss.) Holub., *Artemisia austriaca*.

AU (0–50 см): темно-серый, почти черный, комковатый, рыхлый, включения корней растений (живых и мертвых, диаметр – от долей мм до нескольких мм), легкоглинистый, сухой. Переход заметный, по цвету, граница языковатая.

ВІ (51–75 см): окраска неоднородная, представлены коричневые и темно-серые участки, ореховато-комковатый, плотный, включения корней растений (живых и мертвых, диаметр — доли мм), легкоглинистый, сухой. Переход постепенный, по цвету, граница перехода ровная.

Сса (76–100 см): коричневый, комковато-бесструктурный, плотный (нож входит на 2 см), включения корней растений (малочисленны), отмечены новообразования в виде мицелия, легкоглинистый, сухой.

Содержание гумуса в горизонте AU составляет от 4 до 6 %, величина pH водной вытяжки изменяется в пределах от 5,7 до 7,9.



Рис. 13. Глинисто-иллювиальный чернозем. Нижнее течение р. Карагайлы, пос. Калининское (фото автора)

Большая часть равнинной территории в пределах района исследования распахана в настоящее время, либо использовалась под пашню в прошлом, что привело к формированию агрочерноземов. Глинисто-иллювиальные агрочерноземы описаны на примере среднемощного сильногумусированного глинисто-иллювиального легкоглинистого агрочернозема (рис. 14) на сильно загрязненной ЭП (водосбор Карагайлы в ее нижнем течении), на окраине пос. Калининское, в непосредственной близости от СОФ (менее 1 км) и хвостохранилища (200 м), в 300 м к ССВ от описанного выше разреза, на левом берегу реки.

Растительность: лугово-разнотравное сообщество, ОПП 80 %, доминируют *Poa pratensis* L., *Artemisia absinthium* L.

РУ (0–17 см). Тёмно-бурый, комковатый, уплотненный, включения корней, дресвы, средний суглинок, сухой. Переход постепенный, по цвету, граница волнистая.

AU (18–67 см). Темно-серый, присутствуют бурые пятна, комковато-ореховатый, уплотненный, включения корней, средний суглинок, сухой. Переход заметный по цвету, плотности и структуре, граница волнистая.

VI (68–102 см). Черный, комковатый-ореховатый, плотный, включения корней, тяжелый суглинок, свежий. Переход постепенный, по цвету, граница перехода ровная

Сса (103–105 см) светло-коричневый, пластинчатый, плотный, глинистый, свежий.

Содержание гумуса в горизонте AU варьируется от 5,6 до 10 %, величина pH изменяется в пределах 5,5–8,3.



Рис. 14. Агрочернозем глинисто-иллювиальный. Нижнее течение р. Карагайлы (фото Кривоногих Л.Ю.)

На склонах увалов, ранее занятых лесами, формировались серые и темно-серые почвы. После уничтожения лесов почвы под травянистыми сообществами начали трансформироваться, приобретая свойства, характерные для черноземов. Примером являются темно-серые почвы, развивающиеся по черноземному типу, описанные на примере маломощной темно-серой высокогумусированной среднесуглинистой почвы на делювии основных пород зеленокаменного пояса (рис. 15) фоновой эталонной площади Сибайской Cu-Zn провинции (в 1 км к югу от пос. **Мукасово** 1-е; N 52° 46,593'; E 58°36,653'). Рельеф: восточные предгорья хр. Ирендык, выположенная площадка в нижней части склона восточной экспозиции.

Растительность: степноразнотравно-типчаково-ковыльное сообщество, ОПП 45 %. Доминируют *Stipa pennata*, *Festuca valesiaca*.

AU (0–40 см). Темно-серый, комковатый, рыхлый, включения корней (живых и мертвых, диаметр от долей мм до 4 мм), тяжелосуглинистый, сухой. Переход постепенный, по плотности и цвету, граница волнистая.

AУе (41–56 см). Темно-серый (светлее предыдущего, с буроватым оттенком), комковатый, плотный (плотнее предыдущего), включения корней (живых и мертвых, диаметр от долей мм до нескольких мм) и щебня (до 5 см), тяжелосуглинистый, сухой. Переход ясный, по цвету и плотности, граница языковатая.

ВЕL (57–80 см). Рыжевато-коричневый, мелкокомковато-ореховатый, уплотненный (менее плотный, чем предыдущий), включения корней (диаметр – доли мм) и щебня (до 5 см), среднесуглинистый, сухой. Переход постепенный, по цвету и плотности, граница языковатая.

ВТ (80–105 см). Рыжевато-охристый, мелкокомковато-ореховатый, плотный (плотнее предыдущего), включения щебня (до 5 см), единичные включения корней, тяжелосуглинистый, сухой. Переход постепенный, по количеству включений и цвету, граница языковатая.

С (106–130 см). Светло-коричневый (с серым оттенком), бесструктурный, плотный (за счет включений щебня), многочисленные включения дресвы и щебня (до 5 см), среднесуглинистый, сухой.

Для темногомусового горизонта эталонной площади содержание гумуса колеблется в пределах от 5,5 до 7,7 % в зависимости от уровня залегания материнских горных пород, степени развитости почвенного профиля и положения фации в латеральной структуре почвенно-геохимической катены. Значения рН водной вытяжки составляет от 5,8 до 7,1.



Рис. 15. Темно-серая почва. Фоновая ЭП Сибайской Cu-Zn биогеохимической провинции (фото автора)

В средней и верхней части склонов увалов при неглубоком залегании массивных горных пород развиваются литоземы. Примером является маломощный высокогумусированный среднесуглинистый литозем темногомусовый (рис. 16) на умеренно загрязненной ЭП (западный

берег оз. Култубан, ок. 8 км к югу от г. Сибай, N 52,62892°; E 58,64444°). Рельеф: невысокие увалы, представляющие собой переход от восточных предгорий хр. Ирендык к равнине; выположенная площадка в средней части склона восточной экспозиции.

Растительность — степноразнотравно-типчаково-настоящекосовый сообщество, ОПП 70 %, доминируют *Stipa pennata*, *Festuca valesiaca*.

AU (0–40 см). Темно-коричневый, комковатый, рыхлый, включения корней растений, щебня (0,5–3 см), среднесуглинистый, сухой. Переход постепенный, по цвету и плотности, граница волнистая.

С (40–60 см). Коричневый, комковатый (структура выражена слабо), плотный, включения дресвы, щебня (от 2 мм до 5–10 см, в нижней части горизонта количество и размер быстро возрастают), легкоглинистый, сухой.

Содержание гумуса в темногомусовом горизонте ЭП изменяется от 4,4 до 10 %, в зависимости от мощности профиля и особенностей фации. Значение pH водной вытяжки составляет 5,5–6,8.



Рис. 16. Литозем темногомусовый. Водосбор оз. Култубан (фото автора)

В условиях повышенного увлажнения на берегах водоемов и водотоков формируются гидрометаморфизированные почвы. Примером является маломощный среднегумусированный тяжелосуглинистый чернозем гидрометаморфизированный на сильно зарязненной ЭП, в верхнем течении р. Карагайлы (рис. 17). Пробная площадь расположена вблизи отвалов карьера

Сибайского месторождения на берегу не пересыхающего ручья, питающегося подотвальными и грунтовыми водами. Рельеф: Кизило-Уртазымская денудационно-аккумулятивная равнина.

Растительность: луговоразнотравно-типчаково-осоковое сообщество, ОПП 80%, доминируют *Artemisia absinthium*, *Bromopsis inermis* (Leyss.) Holub, *Carex spp.*

AU (0–35 см). Темно-серый, поверхность некоторых педов серая, крупнокомковатый, рыхлый, включения корней растений (живых и мертвых, диаметр не превышает 1 мм), присутствуют новообразования – светлый «налет» на поверхности некоторых педов, тяжелосуглинистый, свежий. Переход ясный по цвету, влажности, включениям дресвы, граница ровная.

BCAq (36–60 см). Окраска неоднородная — светло-коричневый тон, темно-серые пятна, комковатый, плотный (плотнее предыдущего) включения — дресва (1–2 мм), немногочисленные включения корней, новообразования — светлый «налет», тяжелосуглинистый, свежий (влажнее предыдущего). Есть участки более холодного оттенка, глинистые, без дресвы и песка.

Cq (60–65 см). светло-коричневый, комковатый, плотный, включения — дресва (1–2 мм), в нижней части — щебень (1–5 см), немногочисленные включения корней, тяжелосуглинистый, свежий.

Содержание гумуса в горизонте AU составляет 6–8 %, величина pH — 7,7–8,2.



Рис. 17. Чернозем гидрометаморфизированный. Верхнее течение р. Карагайлы (фото автора)

Таким образом, в пределах исследованной территории представлены миграционно-мицеллярные черноземы, глинисто-иллювиальные черноземы, темно-серые почвы, на склонах

увалов при неглубоком залегании массивных горных пород — литоземы темногумусовые, гидрометаморфизированные черноземы на берегах водных объектов и агрочерноземы на распаханых в прошлом участках. Вместе с тем с точки зрения миграционной способности ТМ изученные почвы сопоставимы. Для них характерны тяжелый гранулометрический состав, умеренное и высокое содержание гумуса, а также нейтральная реакция среды, что способствует низкой подвижности изученных ТМ.

2.1.5. Растительный покров

Изученная территория располагается в Зауральском округе Западно-Сибирской провинции Европейско-Сибирской лесостепи (Растительность Европейской части СССР..., 1980). Согласно ботанико-географическому районированию фоновая ЭП Баймакской провинции расположена в Ирендыкском лесостепном районе низкогорных хребтов восточного склона Южного Урала. Фоновая ЭП Сибайской провинции и водосбор оз. Култубан находятся в Сибайском лесостепном районе грядово-мелкосопочных предгорий восточного склона Южного Урала. Водосбор р. Карагайлы в окрестностях г. Сибай лежит в Акъярско-Янгельскому степном районе Кизило-Уртазымской равнины (Кучеров и др., 2005).

Флористические и геоботанические особенности исследованной территории хорошо изучены (Крашенинников и др., 1941; Ковальский и др., 1981; Карамышева, Рачковская, 1973; Исаченко, Рачковская, 1961; Судьба степей, 1997; Сайтов, 1986; Синтаксономия, экология..., 1988; Соломещ и др., 1992, 1993, 1994; Опекунова, Муратова, 2005; Опекунова и др., 2015а,б; Опекунова и др., 2017б; Папян, 2016).

Растительный покров района исследования отличается мозаичностью. К основным факторам изменения видового состава и структуры растительных сообществ относятся рельеф, мощность почвенного профиля, степень увлажнения и антропогенное влияние.

На склонах хр. Ирендык представлены березовые (*Betula pendula* Roth.) и осиновые (*Populus tremula* L.) леса, на каменистых участках – отдельные группировки *Pinus sylvestris* L. и *Larix sibirica* Du Tour.

В предгорьях протянулась полоса лесостепи. Леса, изначально занимавшие склоны увалов, по большей части сведены. В настоящее время остепненные березняки перемежаются с разнотравно-типчаково-ковыльными степями. Распространены типчаковые сообщества *Festuceta valesiaca* с *Rosa glabrifolia* C. A. Mey. ex Rupr., *Cerasus fruticosa* Pall., *Spiraea crenata* L., *Caragana frutex* (L.) C. Koch. (Опекунова, Муратова, 2005).

В равнинной части изученной территории преобладают степные сообщества. До земледельческого освоения в районе Сибая наиболее распространены были ковыльные и разнотравно-ковыльные степи (Определитель..., 1988) с доминированием *Stipa zalesskii*

Wilensky, присутствием *S. pennata* L., *S. tirsia* Stev., *S. korshinskyi* Roshev., *S. pulcherrima* C. Koch., а также *S. lessingiana* Trin. et Rupr (на южных склонах). В настоящее время большая часть территории распаханна. Местами встречаются заросли *Caragana frutex*, в понижениях представлены галофитные варианты степей и солонцеватые луга.

В ковыльные степные фитоценозы входят виды ксерофитной стратегии – *Stipa pennata*, *Stipa zalesskii*, *S. capillata*, *S. tirsia*, *Festuca valesiaca* Gaudin, овсяница ложноовечья *Festuca pseudoovina* Hack. ex Wiesb. и др. В степном разнотравье преобладают степные или степно-луговые виды: *Thymus marschallianus* Willd., *Potentilla humifusa* Willd. ex Schlecht., *Achillea millefolium* L., *Artemisia austriaca* Jacq., *Veronica incana* L., *Salvia stepposa* Shost. и др. Представлены кустарники *Spiraea crenata*, *Caragana frutex*. Общее проективное покрытие (ОПП) травянистого покрова составляет 40–60 % (Опекунова, Муратова, 2005). Одна из распространенных формаций — красноковыльная, основная ассоциация которой — степноразнотравно-типчаково-красноковыльная (*Stipa zalesskii* + *Festuca valesiaca* + *Herbae stepposae*). Она отмечена на плакорах и очень пологих склонах. Эдификатор — мезоксерофильный красный ковыль *Stipa zalesskii*, основные доминанты — эвриксерофильные типчак и келерия *Koeleria cristata* (L.) Pers. Для этой ассоциации типичны значительная видовая насыщенность и сложность структуры, что проявляется в смене аспектов и ярусности.

На карбонатных и ультраосновных породах развиваются сообщества тырсовой (*Stipa sareptana* A. Beck.) формации. Они зачастую являются петрофитноразнотравными, велик вклад *Potentilla humifusa*, *Alyssum lenense* Adams, *Androsace maxima* L., *Achillea nobilis* L., *Thalictrum foetidum* L. (Опекунова и др., 2001). Часто встречаются и сообщества тырсовой формации (эдификатор — *Stipa tirsia*). Степноразнотравно-(типчаково)-ковыльные сообщества распространены на фоновой эталонной площади (ЭП) Сибайской биогеохимической провинции (доминирует *Stipa tirsia*, содоминируют *S. capillata* L., *S. pennata*, *Festuca valesiaca*), на водосборе оз. Култубан, на склонах увалов в пределах фоновой ЭП Баймакской биогеохимической провинции. Примером является сообщество нижней части склона восточной экспозиции на фоновой ЭП Сибайской провинции (рис. 18), где доминирует *Stipa tirsia*, содоминируют *Festuca valesiaca* и *Stipa pennata*, существенный вклад вносят *Filipendula vulgaris* Moench, *Carex supina* Willd. ex Wahlenb., *Allium rubens* Schrad. ex Willd., *Thymus marschallianus*, *Eremogone longifolia* (Bieb) Fenzl, *Verbascum phoeniceum* L., *Tanacetum millefolium* (L.) Tzvel. Общее проективное покрытие (ОПП) достигает 60 %.

Широко распространены также сообщества типчаковой формации *Festuceta valesiacaе*, которая является эдафическим вариантом зональных ковыльных степей (Карамышева, Рачковская, 1973; Исаченко, Рачковская, 1961). Типчаковые сообщества являются серийными, длительно существующими. Они отличаются выработанной синузальной и ярусной

структурами, постоянным составом доминантов. Сообщества образованы плотнoderновинными злаками — *Festuca valesiaca*, *Festuca pratensis* Huds., *Festuca pseudoovina*, *Stipa pennata*, *S. tirsia*, *S. capillata*, корневищными злаками — *Calamagrostis epigeios* (L.) Roth, *Elytrigia repens* (L.) Nevski и рыхлoderновинными злаками — *Poa pratensis*, тимopheевка степная *Phleum phleoides* (L.) Karst. Характерно большое разнообразие мезоксерофитных и мезофитных представителей луговостепного разнотравья – *Filipendula vulgaris*, *Galium verum* L., *Sanguisorba officinalis* L., *Potentilla impolita* Wahlenb., жабрица порезниковая *Seseli libanotis* (L.) Koch и др. В типчаковую формацию входит ряд ассоциаций различного естественного и антропогенного происхождения, такие, как степноразнотравно-типчаковые сообщества в верхней части склонов на водосборе оз. Култубан, степноразнотравно-(полынково)-типчаковые и луговоразнотравно-типчаковые сообщества нарушенных выпасом территорий (рис. 19).



Рис. 18. Степноразнотравно-типчаково ковыльное сообщество. Фоновая ЭП Сибайской провинции (фото автора)

Неглубокое залегание и выходы на поверхности коренных пород приводят к формированию петрофитных вариантов степей. Для них типична смена ксеромезофильных видов более устойчивыми к недостатку влаги петрофитами, уменьшение общего проективного покрытия и высоты травяного покрова. Обилие *Stipa pennata*, *S. capillata* снижается, их замещают *Festuca valesiaca*, *F. pseudoovina*. В составе разнотравья начинают преобладать *Aster alpinus* L., *Dianthus acicularis* Fisch. ex Ledeb., *Orostachys spinosa* (L.) C.A.Mey, *Sedum hybridum* L., *Eremogone longifolia*, *Scorzonera austriaca* Willd., *Onosma simplicissima* L. В качестве примера

можно привести сообщества вершин увалов, в частности, петрофитноразнотравно-типчаковые (и петрофитноразнотравно-овсяницевые) на фоновых эталонных площадях Баймакской и Сибайской провинций, на водосборе оз. Култубан, в которых велик вклад петрофитов *Orostachys spinosa*, *Echinops meyeri* (DC.) Пjin, ОПП составляет 20–30 % (рис. 20). Они могут перемежаться с петрофитноразнотравно-типчаково-ковыльными сообществами (в которых доминирует *Stipa pennata*), для которых типичны близкие значения ОПП и количества видов.



Рис. 19. Степноразнотравно-типчаковое сообщество (слева) и степноразнотравно-полынково-типчаковое сообщество (справа); подверженная умеренному загрязнению ЭП, водосбор оз. Култубан (фото автора)

В условиях повышенного увлажнения на берегах водоемов и водотоков представлены мезофитные фитоценозы с *Padus avium* Mill. (*Padus racemosa* (Lam.) Gilib.), *Salix alba* L., *Urtica dioica* L., *Geum rivale* L., *Astragalus sulcatus* L., *Alchemilla murbeckiana* Bus., *Ranunculus sceleratus* L. и *R. polyphyllus* Waldst. & Kit. ex Willd., *Carex acuta* L., *C. supina*, *Festuca valesiaca*, *Elytrigia repens*, *Cenolophium denudatum* (Hornem.) Tutin и др. Примером является луговоразнотравно-типчаковое сообщество на берегу оз. Култубан с ОПП равным 70 %, где доминируют *Festuca valesiaca*, *Plantago media* L., *Amoria repens* (L.) C. Presl., *Taraxacum officinale* Wigg. Подобные сообщества представлены и на берегах р. Карагайлы: луговоразнотравно-злаковое сообщество в нижнем течении реки с ОПП достигающим 80 %, где доминируют *Poa pratensis*, *Artemisia absinthium* L., *Lepidium ruderales* L. (рис. 21), а также

луговоразнотравно-типчаково-осоковое сообщество в верхнем течении реки с ОПП 80 %, и доминированием *Carex supina*, *Artemisia absinthium*, *Bromopsis inermis* (Leyss.) Holub., *Festuca valesiaca*, *Thymus marschallianus*, *Carex acuta*.



Рис. 20. Петрофитноразнотравно-типчаковое сообщество вершины увала. Фоновая ЭП Баймакской провинции (фото автора)

На формирование растительных сообществ влияет хозяйственная деятельность человека. На склонах хребта Ирендык и в его предгорьях с конца XIX века производилась вырубка леса. На месте уничтоженных лесов, в частности, в районе пос. Мукасово и пос. Старый Сибай, сформировались степные сообщества, в которых доминируют *Stipa pennata* L., *S. tirsia*, *Festuca valesiaca*, а также луговостепное разнотравье. Распространены индикаторы вторичной сукцессии — *Elytrigia repens*, *Calamagrostis epigeios* и др.).

Большая часть равнинной территории распахана. На сохранившихся целинных участках осуществляется выпас скота. Под влиянием интенсивного выпаса зональные красноковыльные фитоценозы сменяются производными типчаковыми и полынковыми (*Artemisia austriaca*). Исследования пастбищной дигрессии (Суюндуков, Миркин, 2009; Опекунова, Муратова, 2005; Опекунова и др., 2017б) выявляют ряд характерных изменений, характерных для участков, страдающих от перевыпаса. Снижаются высота травостоя (с 15–40 до 3–5 см) и видовое богатство (с 60 до 20–12 видов). Изменяется видовой состав: растёт доля ксерофитов и сокращается доля луговых видов, происходит смена доминантов в ряду *Stipa zalesskii* → *Festuca valesiaca* → *Artemisia austriaca* → *Polygonum aviculare*. Наблюдается падение соотношения

надземной и подземной массы до 0,1 с последующим его увеличением до 0,8 на последних стадиях пастбищной дигрессии. Отмечается, что на травостое наиболее сильно сказывается выпас овец. В ходе восстановительной сукцессии первичные доминанты возвращают свои позиции уже через 4 года, хотя восстановление сообщества в целом занимает около 10 лет (Суюндуков, Миркин, 2009). Примерами нарушенных фитоценозов являются: степноразнотравно-ковыльно-типчаковое с кустарником сообщество нижней части склона фоновой ЭП Баймакской провинции около недавно проложенной дороги (ОПП 70 %, представлены *Spiraea crenata*, *Stipa tirsia*, *Salvia stepposa*). Примером вторичной сукцессии служит степноразнотравно-типчаковое сообщество нижней части склона ЭП на западном берегу Култубана, где осуществляется регулярный выпас скота (ОПП 80 %, представлены *Poa pratensis*, *Plantago media*, *Artemisia dracunculus* L., *Potentilla erecta* (L.) Raeusch., *Artemisia austriaca*), а также степноразнотравно-полынно-типчаковое сообщество выше по склону (ОПП 50 %, доминируют *Artemisia austriaca*, *Caragana frutex*).



Рис. 21. Луговоразнотравно-злаковое сообщество. Загрязненная ЭП, нижнее течение р. Карагайлы (фото автора)

Таким образом, растительный покров района исследования в значительной степени подвергся антропогенной трансформации. В число основных факторов изменения растительных сообществ входят увлажнение, мощность почвенного профиля, а также хозяйственная деятельность человека.

2.2. Особенности антропогенного воздействия

Одним из основных направлений хозяйственной деятельности в Башкирском Зауралье является горнорудная промышленность. На базе медноколчеданных месторождений функционируют крупнейшие горнодобывающие предприятия цветной металлургии. В Башкирском Зауралье добыча Cu в концентратах составляет 12–15 %, а Zn — 49 % от общероссийской (Обзор..., 2015).

Одним из предприятий является Башкирский медно-серный комбинат (БМСК), расположенный в городе Сибай. В настоящий момент практически все промышленные объекты принадлежат Сибайскому филиалу ОАО «Учалинский горно-обогатительный комбинат» (СФ УГОК). Предприятие является крупным источником выбросов (рис. 22), сбросов и отходов. В атмосферу поступают выбросы газов сушильных барабанов обогатительной фабрики, котельных установок, кузницы, пыль сульфидных руд, известняковая пыль, газы, образующиеся при взрывных, сварочных, лакокрасочных работах и др. В 2010 г. СФ УГОК согласовал Проект нормативов ПДВ (Обзор..., 2015). Предприятие производит сброс карьерных, шахтных и ливневых вод в р. Карагайлы. Объем сбрасываемых в р. Карагайлы сточных вод в 2013 г. составлял 3268,89 тыс.м³, в 2014 г. — 2699,69 тыс.м³. В 2014 г. был построен трубопровод для отведения ливневых сточных вод в оборотное водоснабжение СОФ (Обзор..., 2015).

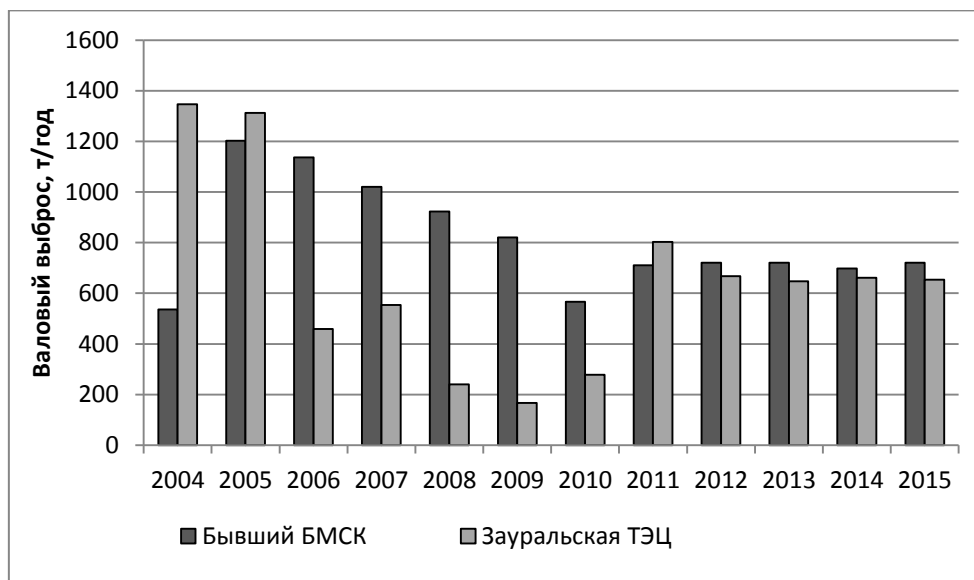


Рис. 22. Изменение валовых выбросов в атмосферный воздух загрязняющих веществ бывшим БМСК и Зауральской ТЭЦ ООО «Башкирская генерирующая компания» (Обзор..., 2015; Государственный доклад..., 2005-2016)

В черте города располагается два карьера — Сибайский, достигающий глубины 500 м, разработка которого открытым способом прекращена в 2004 г. (рис. 23), и Камаганский. В результате добычи и переработки руды на протяжении более чем шестидесяти лет образовались

гигантские объемы вскрышных пород и хвостов обогащения: отвалы Сибайского карьера занимают площадь около 335 га (Белан, 2005); в 2014 г. образовано 103,69 тыс. т. вскрышных пород (Обзор..., 2015). Отвалы образованы базальтами, песчаными и глинистыми сланцами, риолитами, глинами. Восстановление почв на отвалах происходит медленно. В почвогрунтах на отвалах с возрастом около 20 лет отсутствуют выраженные генетические горизонты, содержание гумуса составляет менее 1,5 %, содержания N и P также невелики (Мукатанов, Салихов, 2011).



Рис. 23 Сибайский карьер и его отвалы (фото автора)

Вблизи Сибайской обогатительной фабрики располагаются два хвостохранилища: старое, использовавшееся с 1959 по 1965 гг. (площадью 23,5 га), и новое (площадью 146,2 га), введенное в эксплуатацию в 2002 г (Белан, 2005; рис. 24). В 2014 г. на обогатительной фабрике

было образовано 1,036 млн т хвостов обогащения (Обзор..., 2015). Отвалы и хвостохранилища представляют собой источники пыли с высоким содержанием рудных и сопутствующих элементов. В середине 2000-х гг. с поверхности отвалов и хвостохранилищ Сибая выносилось ветром до 1000 т минеральной пыли в год (Белан, 2005). Помимо этого, дождевая вода, просачивающаяся через отвалы, обогащается рудными элементами и привносит их в почвы и водоемы, расположенные вблизи отвалов. Подотвальные воды Сибайского рудника, объем которых оценивается в 650 тыс. куб. м/год, характеризуются низким значением pH, высокой минерализацией, высокими содержаниями сульфатов, Zn, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Co, Cd и др. (Белан, 2005). Перед поступлением на дневную поверхность, подотвальные воды, по всей видимости, разбавляются подземными водами. Образовавшаяся смесь характеризуется более высоким pH и более низкими содержаниями сульфатов и ТМ по сравнению с подотвальными водами, однако значения этих показателей чрезвычайно сильно отличаются от типичных для истока р. Карагайлы (Опекунов и др., 2010; рис. 25). Смесь подотвальных и подземных вод поступает в р. Карагайлы, существенно изменяя характеристики ее вод. Причем в летний период исток Карагайлы зачастую пересыхает и река в верхнем течении пополняется исключительно упомянутой смесью.



Рис. 24. Новое хвостохранилище (фото автора)

К числу крупных источников выбросов помимо бывшего БМСК относится Зауральская ТЭЦ (рис. 22), однако с точки зрения эмиссии ТМ данный источник гораздо менее значим. Согласно Государственным докладам (2005–2016) масса выбросов передвижных источников в атмосферу больше, чем таковая стационарных источников (рис. 26). Однако, в силу малой высоты выбросов, передвижные источники воздействуют на относительно небольшую площадь

в пределах города, обочин автодорог, стройплощадок и т.п. По всей видимости, автотранспорт являлся основным источником выбросов Pb в период использования содержащих этот металл антидетонационных присадок.

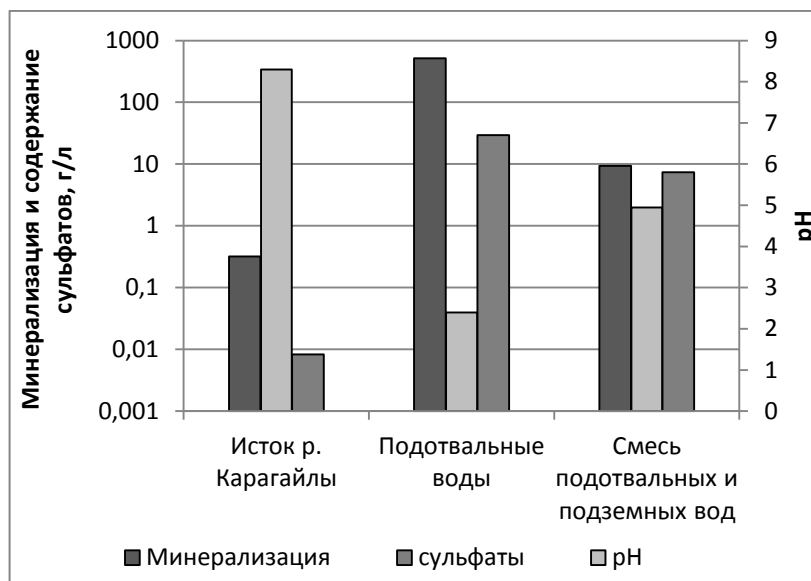


Рис. 25. Характеристики воды в истоке р. Карагайлы, подотвальных вод и смеси подотвальных и грунтовых вод, поступающей в р. Карагайлы около отвалов Сибайского карьера (Белан, 2005; Опекунов и др., 2010)



Рис. 26. Изменение объема выбросов в г. Сибай (Государственный доклад..., 2005–2016)

Сельскохозяйственное освоение Башкирского Зауралья выразилось в первую очередь в распашке большей части равнинной территории. Так, например, в Зауральском равнинном степном почвенно-экологическом районе доля распаханых степей достигает 70 % и более (Мукатанов, 1999). Значительная часть нераспаханных участков используется для выпаса лошадей, крупного и мелкого рогатого скота. Чрезмерный выпас, обенно ярко проявившийся во время кампании освоения целинных земель, привел к деструктивным изменениям растительного покрова. Произошла замена богатых разнотравно-ковыльных сообществ

маловидовыми полынно-типчаковыми. В 1980–90-х гг. поголовье скота сократилось, началось восстановление исходных растительных сообществ (Суюндуков, Миркин, 2009).

Таким образом, основными видами антропогенного воздействия на ПТК в районе исследования являются объекты горнорудной промышленности — карьеры, отвалы вскрышных пород, обогатительная фабрика, хвостохранилища, а также автотранспорт и выпас скота.

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В КОМПОНЕНТАХ ЛАНДШАФТА

3.1. Особенности содержания тяжелых металлов в горных породах

Главным источником поступления ТМ в почвы и донные осадки являются горные породы. В целом для ультраосновных пород характерны повышенные содержания Ni, Co, Cr, для основных — повышенные содержания Zn, Cd, Cu (табл. 1). Осадочные породы часто обогащены Mn. Карбонатные породы способствуют обогащению развивающихся на них почв Mn и Zn по сравнению с почвами, развивающимися на песках и песчаниках. Геохимическое сходство отдельных химических элементов (Fe и Mn, Ni и Co, Zn и Cd, и др.) проявляется во взаимосвязи их содержаний в породах и почвах (Виноградов, 1957; Иванов, 1996б, 1997а).

Изменение характера рудной минерализации в пределах исследованной территории от полиметаллической к цинко-медно-свинцовой и затем к медно-цинковой по мере движения с запада на восток находит свое выражение в выделении Баймакского рудного района к западу от хр. Ирндык и Сибайского рудного района к востоку от него (Вахромеев, 1971).

Горные породы обоих рудных районов обогащены Cu (Косарев и др., 2005, 2006). 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: содержание этого элемента в андезитах Улутауской свиты превышает среднее в 3 раза, а в базальтах Карамалыташской свиты — в 1,5 раза (табл. 1).

Следствием описанных особенностей элементного состава горных пород является формирование биогеохимических провинций. В западной части района исследования (к западу от хр. Ирндык) расположена Баймакская Au-Cu провинция, совпадающая с одноименным рудным районом, к востоку от хр. Ирндык — Сибайская Cu-Zn провинция (Ковальский и др., 1981; Опекунова и др., 2015а).

Основными рудообразующими минералами Сибайского колчеданного месторождения являются пирит, пирротин, халькопирит и сфалерит. Пирит составляет 65–90 % рудного вещества. В меньшем количестве представлены галенит, теннантит, арсенопирит, мельниковит, борнит, гематит, магнетит, гринокит, фрейбергит, энаргит, киноварь. Основными элементами-индикаторами вторичных ореолов рассеяния являются Cu, Zn, Cd, As (Прокин, 1977). Основным минералом-концентратором элементов-халькофилов во вмещающих породах является пирит. Cd представлен преимущественно в виде микровключений гринокита или в виде

Таблица 1. Содержание тяжелых металлов в горных породах (по литературным данным);
среднее значение (в числителе), минимум, максимум

Породы		Fe, %	Mn, %	Cu, мг/кг	Zn, мг/кг	Ni, мг/кг	Co, мг/кг	Cr, мг/кг
Базальты	Баймак-Бурибаевский комплекс ^{а,б}	5,6-9,5	0,05-0,15	10,1-112	55-156	3,3-324	2,5-41,6	35-791
	Верхнетаналыкский комплекс ^{а,б}	6,4-8,9	0,11-0,23	61-135	50-107	25-82	24-49	16-236
	Северо-Ирендыкский комплекс ^б	6,4-8,4	0,10-0,12	58-108	80-86	25-143	30-45	57-459
	Южно-Ирендыкский комплекс ^{а,б}	7,1-24,9	0,10-0,13	50-509	89-201	29,9-48	27,3-41,8	27-256
	Карамалыташский комплекс ^{а,в,г}	8,1-11,5	0,09-0,15	40-346	69-211	17-54	25-58	20-126
	Улутауский комплекс ^г	8,6	0,13	120	165	3,1	20	75
	Различные регионы мира	8,4-9,3 ^ж	$\frac{0,15^{\text{ж}}}{(0,10-0,22)}$	$\frac{79^{\text{е}}}{(16-280)}$	$\frac{112^{\text{е}}}{(75-130)}$	-	$\frac{21,6^{\text{е}}}{(2,8-78,0)}$	-
Андезиты	Верхнетаналыкский комплекс	5,02-5,36	0,07-0,09	42-203	70-91	22-25	26-34	137
	Южно-Ирендыкский комплекс	2,50-6,07	0,06-0,11	20-110	26-92	16-136	17-43	23-280
	Улутауский комплекс	6,75	0,12	37	193	7	8	24
	Различные регионы мира	5,00 ^ж	0,12 ^ж	$\frac{32^{\text{е}}}{(6-83)}$	$\frac{63^{\text{е}}}{(55-70)}$	$\frac{67^{\text{е}}}{(7,8-73)}$	$\frac{9,8^{\text{е}}}{(2,0-15,0)}$	-
Ультраосновные породы ^д		9,85	0,13	$0,8 \cdot 10^2$	$0,5 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$	$0,2 \cdot 10^3$	$0,2 \cdot 10^4$
Основные породы ^д		8,56	0,22	$1,4 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^2$	$4,5 \cdot 10^1$	$0,3 \cdot 10^3$
Средние породы ^д		5,85	0,12	$3,5 \cdot 10^1$	$7,2 \cdot 10^1$	$5,5 \cdot 10^1$	$0,2 \cdot 10^2$	$5,6 \cdot 10^1$
Кислые породы ^д		2,70	0,06	$0,3 \cdot 10^2$	$0,6 \cdot 10^2$	8	5	$2,5 \cdot 10^1$
Глины		4,80 ^ж	0,02-0,1 ^е	2-60 ^е	27-34 ^е	12-30 ^е	2,4-68 ^е	-
Известняки		0,86 ^ж	0,06 ^е	4-24 ^е	-	1,4 ^е	0,06-2,8 ^е	-

а - Arc-continent..., 2002; б - Косарев и др., 2005; в – Косарев, 2006; г – Сурин, 1999;
д – Виноградов, 1957; е – Ковда и др., 1959; ж – Беус, 1972

изоморфной примеси в сфалерите и вюртците (Емлин, 2005). При механическом дроблении руды тонкие фракции обогащаются Cu и Zn.

В гипергенных условиях происходит окисление сульфидов и образование вторичных минералов рудных ТМ, в частности сульфатов и гидросульфатов. Степень концентрации Zn и Cd в гидросульфатах может превышать таковую в сульфидных рудах до 2 и 6 раз соответственно. Небольшое количество осадков, чередование холодных и жарких, сухих и влажных периодов на Южном Урале способствует дифференциации халькофильных ТМ (Емлин, 2005). Пыль, обогащенная рудными ТМ (преимущественно в форме вторичных минералов), поступает в атмосферу с поверхности карьеров, отвалов, хвостохранилищ, а также с выбросами обогатительной фабрики.

3.2. Особенности содержания тяжелых металлов в поверхностных водах и донных осадках

Минерализация, анионно-катионный состав и величина рН вод оз. Талкас (табл. 2), расположенного на фоновой ЭП Баймакской Au-Cu провинции, соответствуют значениям, типичным для озер Башкирского Зауралья (Абдрахманов, Попов, 2010; Мустафин и др., 2016). Концентрация Mn в воде оз. Талкас выше ПДК для рыбохозяйственных водоемов (ПДКр/х), концентрация Cu превышает ПДКр/х в 3 раза, концентрация Zn — в 8 раз. Это является проявлением естественной положительной геохимической аномалии. В опубликованных исследованиях оз. Талкас и верховья р. Таналык (вклад в питание которой вносит оз. Талкас) рассматриваются как фоновый, не подвергшийся промышленному загрязнению участок (Ковальский и др., 1981; Бактыбаева и др., 2011; Бактыбаева, 2014 и др.). Содержания ТМ в воде оз. Талкас в 2010–2015 гг. совпадают со значениями конца 1970-х гг., за исключением содержания Zn, которое увеличилось. Причиной последнего, вероятно, являются естественные колебания химического состава воды.

Величина рН, минерализация и анионно-катионный состав воды оз. Култубан, расположенного на умеренно загрязненной ЭП Сибайской Cu-Zn биогеохимической провинции, соответствуют характерным для озер Башкирского Зауралья значениям (Абдрахманов, Попов, 2010; Мустафин и др., 2016). Концентрация Fe и Mn в воде оз. Култубан выше, чем в воде фонового оз. Талкас в 2,5 и 5 раз соответственно. Повышенная концентрация этих ТМ, возможно, связана с более высокой минерализацией воды оз. Култубан, вызванной отсутствием стока. Кроме того, повышенное содержание Mn отражает локальную рудную вкрапленность (как будет показано далее, повышенное содержание Mn характерно и для почв водосбора оз. Култубан).

Таблица 2. Химический состав вод оз. Талкас, оз. Култубан и р. Карагайлы (Ковальский и др., 1981; Абдрахманов, Попов, 2010; Опекунов и др., 2010, 2018; Опекунов, Опекунова, 2013; Мустафин и др., 2016; Orekuno et al., 2016; Orekunov et al., 2017). В скобках приведены значения, полученные В.В. Ковальским с соавторами (1981) в 1979–1980 гг.

Показатель		оз. Талкас	оз. Култубан	Исток р. Карагайлы	р. Карагайлы (загрязненный участок)	ПДК рыб.-хоз.
рН		8,56	8,35	8,3	4,8-6,45	-
Минерализация, г/дм ³		0,27	0,65	0,32	2,07-3,73	-
Ингредиенты, мг/л	HCO ₃ ⁻	189	427	187	н.о.-60,5	-
	SO ₄ ²⁻	2,8	6,3	8,34	1466-2806	100
	Cl ⁻	3,6	34,1	3,12	10,8-106	300
	Ca ²⁺	2,1	32,1	78,2	19-265	-
	Mg ²⁺	2,2	1,6	27,7	279-435	-
	Na ⁺	20	99,1	18,6	70,5-145	-
	K ⁺			1,20	1,87-3,94	-
	Cu	0,003 (0,0042)	0,004 (0,0140)	0,001	0,013-11,3	0,001
	Zn	0,081 (0,0128)	0,055 (0,0317)	0,001	0,83-37,0	0,01
	Fe	0,087	0,232	-	0,16-0,32	0,1
	Mn	0,014	0,070	-	0,11-1,12	0,01
	Ni	< 0,002 (0,0160)	0,003 (0,0209)	0,001	0,009-0,077	0,01
	Pb	0,003	0,004	-	0,02-0,03	0,006
	Cd	< 0,0005	< 0,0005	< 0,001	0,003-0,126	0,005
	Co	< 0,001 (0,0020)	< 0,001 (0,0019)	-	0,0006-0,03	0,01

Валовые содержания Cu и Pb в донных осадках оз. Култубан в 2–2,5 раза, а Zn и Cd — в 3–3,5 раза выше, чем в осадках оз. Талкас (табл. 3). Указанные особенности свидетельствуют о техногенном поступлении рудных и аксессуарных халькофильных элементов (Cu, Zn, Cd), а также Pb, источником которого мог являться автотранспорт в период использования содержащих этот элемент антидетонационных присадок. Еще одним аргументом в пользу техногенного загрязнения являются результаты исследования колонки донных отложений оз. Култубан: на глубине 20–25 см наблюдается рост содержания халькофильных элементов (Cu, Zn, Cd) по сравнению с нижележащими отложениями. Сопоставление со скоростями осадконакопления в озерах Южного Урала (Удачин, 2012) позволяет утверждать, что рост содержаний халькофильных элементов в донных осадках вызван функционированием горнорудной промышленности (Опекунов и др., 2017). Содержание Ni в донных осадках оз. Култубан несколько ниже, чем в отложениях оз. Талкас, что объясняется соседством Баймакской биогеохимической провинции (где расположено оз. Талкас) с Юлдыбаевской Ni-Cu-Co, лежащей к западу от района исследования.

Таблица 3. Валовое содержание ТМ в донных осадках, мг/кг (Ковальский и др., 1981; Orekuna et al., 2016; Опекунов и др., 2017). Указан доверительный интервал при $\alpha = 0,05$. В скобках — значения, полученные В.В. Ковальским с соавторами (1981).

Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Co
оз. Талкас (фоновая ЭП Баймакской биогеохимической провинции), $n = 14$							
61,9±9,4 (55)	75,2±5,0 (24)	31000±4000	1361±310	46,8±8,5 (114)	13,5±2,8	0,25±0,03	20,4±3,6 (8,0)
оз. Култубан (умеренно загрязненная ЭП), $n = 8$							
165±6,6 (98)	248±23 (185)	31824±2400	1268±49	34,4±2,6 (60)	30,8±3,5	0,88±0,16	14,4±0,7 (7,0)
верхнее течение р. Карагайлы (загрязненная ЭП), $n = 11$							
7392±1274	8918±3511	127000±3500	1149±517	28,2±8,0	52,9±14	14,2±7,3	65,8±19,3
нижнее течение р. Карагайлы (загрязненная ЭП), $n = 5$							
1670±1418	6872±4425	59850±8400	1364±788	57,8±13,1	38,9±22,9	11,3±6,8	36,4±15,3

Химический состав воды р. Карагайлы вблизи истока не отличается от типичного для рек Башкирского Зауралья (Абдрахманов, Попов, 2010; табл. 2). Впадение подотвальных и карьерных вод на юго-западной границе Сибая приводит к резкому изменению анионно-катионного и микроэлементного состава, а также кислотнo-щелочных условий (Опекунов и др., 2010, 2018; Опекунов, Опекунова, 2013; Orekuna et al., 2016). Значительно уменьшается величина pH, в разы увеличивается минерализация, класс воды с гидрокарбонатно-кальциевого сменяется на сульфатно-магниевый, на 1–3 порядка увеличиваются концентрации Cu и Zn, на 2 порядка – концентрация Cd, на 1 порядок — концентрация Pb. Летом исток р. Карагайлы зачастую пересыхает, в этом случае в верхнем течении она пополняется исключительно подотвальными и карьерными водами. В месте впадения кислых высоко минерализованных, обогащенных Cu, Zn, Cd подотвальных и карьерных вод в р. Карагайлы формируется щелочной барьер, в результате чего наблюдается выпадение в осадок большого количества Cu, Zn, Cd и Fe, преимущественно в форме гидросульфатов и сульфатов (Опекунов и др., 2018). Вода в этой части реки имеет мутно-голубой цвет, дно покрыто беловатым налетом (рис. 27). Валовое содержание Cu, Zn, Cd в донных отложениях Карагайлы в месте впадения подотвальных вод выше, чем в донных отложениях оз. Култубан в 40, 35 и 15 раз соответственно (табл. 3). Содержание Fe в 4 раза выше, чем в донных осадках Култубана.

В 2011 г. в Сибее начали функционировать очистные сооружения; проходящие через них стоки с pH около 10 стали сбрасываться в р. Карагайлы в ее среднем течении, что привело к появлению комплексного сорбционно-щелочного барьера (Опекунов и др., 2018). В качестве сорбента выступают новообразованные гидроксиды Fe, обладающие большой удельной поверхностью. В результате на этом участке резко увеличились содержания ТМ в донных осадках.



Рис. 27. р. Карагайлы в верхнем течении; гидросульфаты придают воде голубой цвет, а также образуют белый налет у кромки воды (фото автора)

В среднем течении реки расположены механические геохимические барьеры, где снижение скорости течения приводит к интенсификации осаждения. Среди них следует отметить разлив шириной до 20 м, а также пруд шириной около 200 м (спущенный в 2015 г.). Эти участки отмечены ростом содержания Cu, Zn, Cd и Pb в донных осадках. Получены свидетельства влияния динамической обстановки осадконакопления и гранулометрического состава донных осадков р. Карагайлы на содержание в осадках ТМ (Опекунов и др., 2010). Это характерно для водоемов различных размеров, отличающихся по свойствам донных осадков и воды, расположенных в различных регионах (Белкина и др., 2015, 2016 и др.). Однако в р. Карагайлы изменение гранулометрического состава донных осадков само по себе не оказывает решающего влияния на изменение аккумуляции ТМ. Более значимыми оказываются другие явления, например упомянутое выше формирование новообразованных гидроксидов Fe у места сброса вод очистных сооружений, являющихся эффективным сорбентом ТМ (рис. 28).

Существуют также биогеохимические барьеры, обусловленные аккумуляцией ТМ представителями высшей водной растительности. Биогеохимические барьеры зачастую совмещены с механическими (разлив и ныне спущенный пруд в среднем течении реки). Как будет показано в разделе 3.4 содержание Cu, Zn, Cd в побегах тростника значительно увеличивается по сравнению с фоновыми условиями. Благодаря упомянутым выше барьерам валовые содержания Cu, Zn и Cd в донных осадках около устья р. Карагайлы не так велики, как

в верхнем течении, но все же превышают содержания этих металлов в осадках оз. Култубан в 10, 28 и 15 раз соответственно (табл. 3).

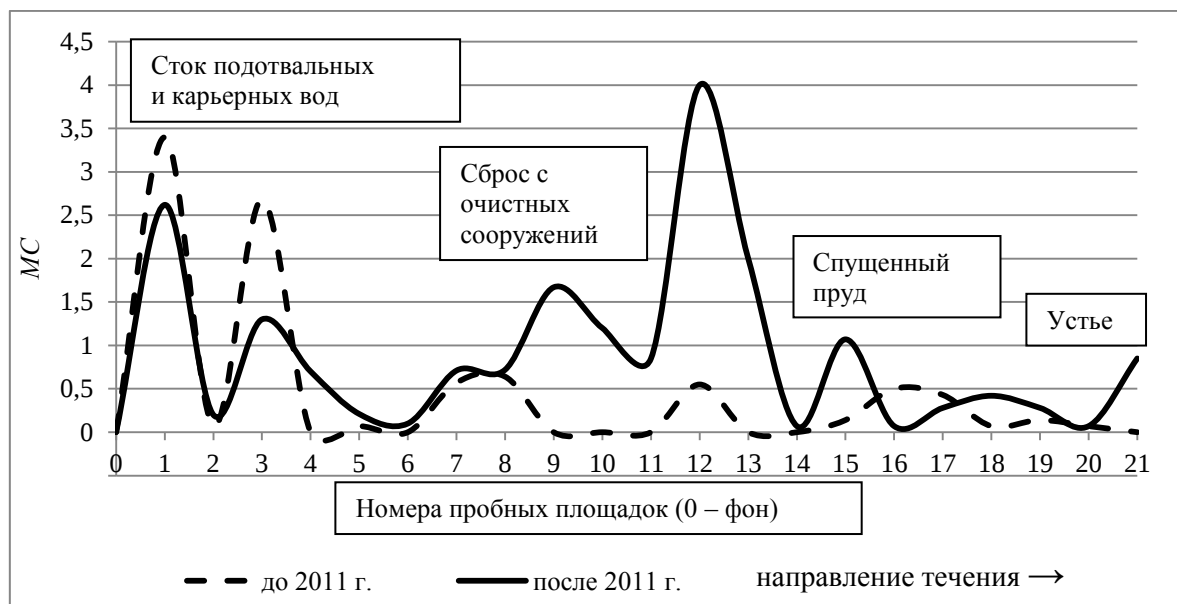


Рис. 28. Изменение значения мультипликативного показателя (МС) содержания Cu, Zn и Cd в донных осадках р. Карагайлы (Опекунов и др., 2018)

Основными факторами содержания ТМ в донных осадках являются химический состав горных пород и техногенное загрязнение со стороны объектов горнорудной промышленности (преимущественно через подотвальные и карьерные воды), что подтверждается результатами факторного анализа методом главных компонент (табл. 4).

Таблица 4. Парагенезисы химических элементов в обобщенных факторных нагрузках, отвечающие за распределение ТМ в донных осадках исследованной территории

Набор данных	Название фактора	Факторные нагрузки; над чертой — положительные коэффициенты факторных нагрузок, умноженные на 100, под чертой — отрицательные (также умноженные на 100)	Вес фактора, %
$n = 28$	Загрязнение	<u>Cu₉₂ Fe₈₃ Zn₇₆ Cd₇₁ Pb₆₁ Co₅₃</u> Mn ₆₆ Ni ₄₈ Cr ₄₃	46
	Породный фактор	<u>Ni₈₄ Co₇₉ Cr₇₃ Mn₆₈ Cd₄₅ Zn₄₃</u>	30
$n = 28$, после вращения с целью максимизации дисперсии	Загрязнение	<u>Cd₉₇ Zn₉₃ Co₆₃ Cu₅₅</u>	29
	Породный фактор	<u>Cr₉₄ Ni₉₁ Mn₈₆ Co₄₁</u>	31

Примечание: прочие факторы не группируют химические элементы

Вес породного фактора составляет около 30%, вес техногенного фактора — 30–45%. Фактор №1 интерпретирован как проявление загрязнения, поскольку наиболее высокие значения коэффициентов факторных нагрузок имеют Cu, Zn, Cd, а также Fe. Cu и Zn — рудные элементы, Cd парагенетически связан с Zn, а высокое содержание Fe объясняется высокой долей пирита в объеме рудных агрегатов — 60–90% (Емлин, 2005), а также соосаждением с Cu, Zn, Cd. В наибольшей степени фактор выражен в р. Карагайлы, загрязнение которой очевидно и описано в литературе. Фактор № 2 интерпретирован как породный, в связи с тем, что наиболее высокие значения коэффициентов факторных нагрузок имеют Cr, Ni, Mn и Co — элементы, содержание которых в компонентах ландшафта зависит преимущественно от состава и свойств горных пород, а техногенное поступление которых в окружающую среду в пределах района исследования незначительно.

Таким образом, основные гидрохимические показатели оз. Талкас, оз. Култубан и истока р. Карагайлы соответствуют характерным для озер и рек Башкирского Зауралья значениям. Вместе с тем роль загрязнения со стороны объектов горнорудного производства в формировании концентрации ТМ в донных осадках района исследования значительна. В донных осадках оз. Култубан в результате функционирования Башкирского медно-серного комбината повышены содержания Cu, Zn и Cd. Сброс подотвальных и карьерных вод в р. Карагайлы ведет к резкому изменению pH, минерализации, анионно-катионного состава, а также микроэлементного состава воды и донных отложений. Наиболее сильно увеличены содержания Cu, Zn, Cd, а также Fe и Pb. В реке существуют геохимические барьеры нескольких видов: щелочные, сорбционные, механические и биогеохимические. Данные барьеры, способствуя аккумуляции ТМ в донных отложениях р. Карагайлы, предотвращают загрязнение рек Худолаз и Урал. Они выполняют природоохранную функцию подобно искусственным геохимическим барьерам, использующимся для снижения негативного воздействия на окружающую среду различных производств (Максимович, Хайрулина, 2013, 2016 и др.).

3.3. Особенности содержания тяжелых металлов в почвах

Основным источником ТМ в почвах являются горные породы, состав и свойства которых определяют содержание этих элементов в почве. На отдельных территориях вторым по значимости источником ТМ становится деятельность человека (преимущественно промышленное производство). Вместе с тем свойства самой почвы, в первую очередь гранулометрический состав, pH, содержание органического вещества, наличие карбонатов, а также оксидов и гидроксидов Fe и Mn также влияют на содержания ТМ, определяя соотношение химических форм элементов и их миграционную способность.

Почвы изученной территории характеризуются повышенным содержанием Cu и Zn (табл. 5) по сравнению с черноземными почвами других регионов России и мира (Виноградов, 1957; Ковда и др., 1959; Ковальский и др., 1981; Методические..., 1993; Kabata-Pendias, 2011 и др.). Кроме того, почвам Баймакской Au-Cu биогеохимической провинции свойственны увеличенные содержания Ni и Co. Для корректной оценки техногенного загрязнения был рассчитан РГФ – региональный геохимический фон (Опекунова и др., 2001, 2002).

Согласно проведенному исследованию, валовые содержания ТМ в почвах фоновых эталонных площадей Баймакской Au-Cu и Сибайской Cu-Zn биогеохимических провинций близки к региональному фону — они составляют до 1,5 РГФ. Исключение представляют Co и Ni, концентрации которых в почвах Баймакской провинции превышают региональный фон в 2 и 5 раз соответственно (табл. 5). Кроме того, для почв Баймакской провинции характерно повышенное соотношение Ni:Co — в среднем оно равняется 5, на отдельных площадках достигает 8, т.е. приближается к значениям, характерным для почв над месторождениями Ni (Виноградов, 1957). Почвы Сибайской провинции по сравнению с Баймакской характеризуются более низким содержанием Ni (в горизонте С и в поверхностной части AU) и Mn (в горизонте С), а также более высоким содержанием Zn в поверхностной части AU (рис. 29, 30; табл. 5, прилож. 1). Указанные особенности согласуются с литературными данными (Ковальский и др., 1981; Опекунова, 1989) и имеют две причины. Первая — изменение рудной минерализации горных пород: по мере движения с запада на восток Юлдыбаевская Ni-Cu-Co биогеохимическая провинция сменяется Баймакской Au-Cu, а затем — Сибайской Cu-Zn. Вторая — локальная рудная вкрапленность.

Важный сопутствующий элемент Cd геохимически тесно связан с Zn; в породах Cd представлен преимущественно в виде микровключений гринокита или в виде изоморфных примесей в сфалерите и вюртците (Иванов, 1997а; Емлин, 2005). Соответственно, более высокое содержание Zn в почвах Сибайской провинции предполагает и повышенное содержание Cd. Однако последнее зачастую ниже предела обнаружения. Применение чувствительного метода ICP-MS позволило выявить различия содержания Cd в почвах фоновых ЭП двух биогеохимических провинций: среднее содержание Cd в почвах Баймакской провинции составило 0,38 мг/кг, а в почвах Сибайской провинции — 0,46 мг/кг.

В зоне умеренного техногенного воздействия, на водосборе оз. Култубан, согласно проведенному исследованию, валовые содержания Co, Pb, Mn, Cu превышают РГФ в 2–3 раза, Cd — в 8 раз, для прочих металлов они сопоставимы с РГФ. По сравнению с фоновой ЭП Сибайской провинции повышены содержания Cu, Zn, Ni, Mn, Pb, Cd в поверхностной части AU (Опекунова и др., 2016а,б, 2017а,в; Opekunova et al., 2016; рис. 30, 31). Чтобы исключить влияние переноса вещества из соседних фаций проведено сравнение содержания ТМ в образцах

Таблица 5. Валовое содержание тяжелых металлов в почвах (мг/кг) и кларк концентрации ТМ. В числителе — среднее значение и доверительный интервал ($\alpha = 0,05$), в знаменателе — минимум и максимум

Параметры	Cu	Zn	Ni	Fe	Mn	Pb	Co	Cd	Cr
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Фоновая территория, Сибайская медно-цинковая провинция (около п. Мукасово), 1999–2016 гг. Темно-серая маломощная высокогумусированная среднесуглинистая почва									
Все ПК, $n = 126$	$\frac{61 \pm 6,9}{18-230}$	$\frac{161 \pm 13}{64-517}$	$\frac{25 \pm 3,3}{1,3-91}$	$\frac{38121 \pm 2201}{10605-106310}$	$\frac{911 \pm 204}{41-10957}$	$\frac{22 \pm 2,4}{0,05-150}$	$\frac{17 \pm 2,1}{1,8-67}$	$\frac{0,14 \pm 0,04}{<0,01-1,18}$	$\frac{62 \pm 8,7}{35-100}$
Кс	$\frac{1,2}{0,4-4,7}$	$\frac{0,7}{0,3-2,3}$	$\frac{0,7}{<0,1-2,7}$	$\frac{1,0}{0,3-2,9}$	$\frac{0,9}{<0,1-10,3}$	$\frac{1,1}{<0,1-7,5}$	$\frac{1,1}{0,1-4,5}$	$\frac{0,9}{0,07-7,9}$	-
Элювиальные фации, 1999-2016 гг., $n = 19$	$\frac{70 \pm 16,9}{23,2-190}$	$\frac{177 \pm 29}{99-304}$	$\frac{21,9 \pm 9,6}{5,4-91}$	$\frac{37881 \pm 5252}{19500-58700}$	$\frac{672 \pm 169}{238-1500}$	$\frac{28,2 \pm 13,9}{13,4-150}$	$\frac{14,0 \pm 6,6}{0,1-65}$	$\frac{0,18 \pm 0,13}{0,1-0,94}$	-
Фоновая территория, Баймакская золотомедная провинция (берег оз. Талкас), 1999–2016 гг. Чернозем миграционно-мицеллярный маломощный среднегумусированный тяжелосуглинистый									
Все ПК, $n = 47$	$\frac{72 \pm 8,5}{26-172}$	$\frac{107 \pm 16}{40-330}$	$\frac{181 \pm 61}{26-976}$	$\frac{35721 \pm 5371}{14191-64498}$	$\frac{1584 \pm 301}{259-4800}$	$\frac{23 \pm 3,4}{4-64}$	$\frac{35 \pm 4,4}{13,6-82}$	$\frac{0,24 \pm 0,09}{<0,01-1,3}$	$\frac{101 \pm 17}{56-156}$
Кс	$\frac{1,5}{0,53-3,5}$	$\frac{0,5}{0,18-1,5}$	$\frac{5,3}{0,76-28,7}$	$\frac{1,0}{0,38-1,7}$	$\frac{1,5}{0,24-4,5}$	$\frac{1,2}{0,2-3,2}$	$\frac{2,3}{0,9-5,5}$	$\frac{1,6}{0,07-8,7}$	-
Элювиальные фации	$\frac{76 \pm 4,9}{71-85}$	$\frac{97 \pm 25}{75-135}$	$\frac{61 \pm 25}{42-105}$	$\frac{31204 \pm 8753}{17495-43890}$	$\frac{1914 \pm 483}{1549-2866}$	$\frac{28,4 \pm 18,9}{9,8-40}$	$\frac{32 \pm 14,1}{19,1-55}$	$\frac{0,89 \pm 0,29}{0,74-1,03}$	-
Ковальский и др. (1981)	$\frac{42}{-}$	$\frac{95}{-}$	$\frac{350}{-}$	-	-	-	$\frac{36}{-}$	-	-
Зона умеренного воздействия, водосбор оз. Култубан (6 км к югу от отвалов), 2005–2016 гг. Литозем темногумусовый маломощный высокогумусированный среднесуглинистый									
Все ПК, $n = 56$	$\frac{143 \pm 20}{53-410}$	$\frac{216 \pm 28}{50-630}$	$\frac{52 \pm 5,0}{42-160}$	$\frac{39578 \pm 4034}{18865-72031}$	$\frac{2237 \pm 398}{900-15000}$	$\frac{37 \pm 5,8}{10-92}$	$\frac{27 \pm 2,8}{10,5-54}$	$\frac{1,19 \pm 0,23}{<0,5-2,2}$	$\frac{91 \pm 10}{31-180}$
Кс	$\frac{2,9}{1,9-10,6}$	$\frac{1,0}{0,2-2,8}$	$\frac{1,5}{1,2-4,7}$	$\frac{1,1}{0,5-1,9}$	$\frac{2,1}{0,8-14}$	$\frac{1,9}{0,5-14}$	$\frac{1,8}{0,7-3,6}$	$\frac{7,9}{3,3-14,7}$	-
Элювиальные фации	$\frac{160 \pm 45}{60-220}$	$\frac{238 \pm 80}{103-420}$	$\frac{46 \pm 16}{22,5-88}$	$\frac{50540 \pm 9761}{31570-68376}$	$\frac{3226 \pm 2243}{500-8800}$	$\frac{47 \pm 26}{10,2-92}$	$\frac{27 \pm 7,4}{17,0-42}$	$\frac{0,67 \pm 0,30}{<0,5-1,3}$	-
Супераквальные фации	$\frac{152 \pm 43}{68-220}$	$\frac{221 \pm 76}{119-309}$	$\frac{41 \pm 5,2}{32-48}$	$\frac{39988 \pm 5760}{30730-44940}$	$\frac{2083 \pm 496}{1394-2900}$	$\frac{39,8 \pm 15,5}{14,8-67}$	$\frac{25,8 \pm 4,7}{20,0-34}$	$\frac{0,76 \pm 0,31}{<0,5-1,17}$	-
Ковальский и др. (1981)	$\frac{100}{-}$	$\frac{156}{-}$	$\frac{91}{-}$	-	-	-	$\frac{11}{-}$	-	-

Таблица 5. (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрязненная территория, водосбор р. Карагайлы. В верхнем течении — чернозем гидрометаморфизированный маломощный среднегумусированный тяжелосуглинистый; в нижнем течении — чернозем глинисто-иллювиальный среднемощный сильногумусированный легкоглинистый									
Нижнее течение, 1999-2016 гг., $n = 16$	$\frac{213 \pm 67}{97-591}$	$\frac{494 \pm 41}{328-711}$	$\frac{53 \pm 1,2}{43-68}$	$\frac{35984 \pm 4123}{30138-55789}$	$\frac{785 \pm 82}{681-1162}$	$\frac{41 \pm 7,9}{16-62}$	$\frac{25 \pm 1,2}{22-27}$	$\frac{1,40 \pm 0,480}{89-2,03}$	$\frac{113 \pm 26}{88-139}$
Вся река, 2015-16 гг., $n = 12$	$\frac{390 \pm 138}{120-843}$	$\frac{821 \pm 427}{149-2900}$	$\frac{51 \pm 8,8}{31,2-86}$	$\frac{38308 \pm 6406}{19915-55789}$	$\frac{1523 \pm 495}{774-3781}$	$\frac{38 \pm 10,7}{13,8-80}$	$\frac{25,6 \pm 2,5}{18,4-33,8}$	$\frac{2,0 \pm 1,61}{<0,5-10,4}$	$\frac{95 \pm 13}{56-139}$
Верхнее течение	$\frac{374 \pm 284}{120-759}$	$\frac{692 \pm 532}{149-1260}$	$\frac{40 \pm 10}{31-53}$	$\frac{35086 \pm 6921}{27510-43298}$	$\frac{2246 \pm 1230}{1084-3718}$	$\frac{28 \pm 11,5}{13,8-42}$	$\frac{24,9 \pm 6,5}{18,4-34}$	$\frac{1,17 \pm 1,38}{0,25-3,17}$	$\frac{80 \pm 17}{58-98}$
Кс, верхнее течение	7,6	3,1	1,2	0,9	2,1	1,4	1,4	7,8	
Элювиальные фации (нижнее течение)	$\frac{236}{218-254}$	$\frac{490}{443-537}$	$\frac{59}{57-61}$	$\frac{46087}{42980-49193}$	$\frac{1162}{1161-1162}$	$\frac{29,5}{25,4-33,6}$	$\frac{26,3}{25,4-27,1}$	$\frac{1,05}{0,89-1,21}$	$\frac{116}{92-139}$
Супераквальные фации	$\frac{421 \pm 159}{120-843}$	$\frac{888 \pm 506}{149-2900}$	$\frac{49 \pm 10,3}{31,2-86}$	$\frac{36753 \pm 7271}{19915-55789}$	$\frac{1596 \pm 587}{774-3718}$	$\frac{40,3 \pm 12,5}{13,8-80}$	$\frac{25,5 \pm 3,0}{18,4-33,8}$	$\frac{2,19 \pm 1,92}{<0,5-10,4}$	$\frac{91 \pm 13}{58-132}$
то же, без аномал. знач.	$\frac{374 \pm 143}{120-759}$	$\frac{664 \pm 265}{149-1260}$	$\frac{45 \pm 7,1}{31,2-65}$	$\frac{35563 \pm 7682}{19915-55789}$	$\frac{1601 \pm 656}{774-3718}$	$\frac{39,2 \pm 13,8}{13,8-80}$	$\frac{24,7 \pm 2,8}{18,4-33,8}$	$\frac{1,27 \pm 0,67}{<0,5-3,17}$	$\frac{89 \pm 14}{58-132}$
Кс (нижнее течение)	$\frac{4,3}{2,0-12}$	$\frac{2,2}{1,5-3,2}$	$\frac{1,6}{1,3-2,0}$	$\frac{1,0}{0,81-1,50}$	$\frac{0,7}{0,64-1,0}$	$\frac{2,1}{0,8-3,1}$	$\frac{1,7}{1,67-1,80}$	$\frac{9,3}{5,9-13,5}$	-
г. Сибай, микрорайоны города, $n = 150$									
Содержание	$\frac{248}{83-632}$	$\frac{487}{224-762}$	$\frac{49}{38-99}$	$\frac{34667}{22173-44795}$	$\frac{1338}{669-6644}$	$\frac{50}{19-158}$	$\frac{15}{6,6-28}$	-	-
Кс	$\frac{5,1}{1,7-12,9}$	$\frac{2,2}{1,0-3,4}$	$\frac{1,4}{1,1-2,9}$	$\frac{0,9}{0,6-1,2}$	$\frac{1,3}{0,6-6,3}$	$\frac{2,5}{1,0-7,9}$	$\frac{1,0}{0,44-1,9}$	-	-
РГФ (Опекунова и др., 2001)	49	223	34	37100	1060	20	15	0,15	-
Фон для черноземов (Методические..., 1993)	25	68	45	-	-	20	15	0,13	-
Черноземы мира (Kabata-Pendias, 2011)	$\frac{24}{6,5-140}$	$\frac{65}{20-770}$	$\frac{25}{6-61}$	-	$\frac{480}{100-3907}$	$\frac{23}{8-70}$	$\frac{7,5}{0,5-50}$	$\frac{0,44}{0,18-0,71}$	$\frac{77}{11-195}$
Кларк почв (Виноградов, 1962)	47	83	58	46500	1000	16	18	2,0	-
ОДК (ГН 2.1.7.2511-09)	132	220	80	-	-	130	-	-	-

почв элювиальных фаций; результат подтверждает более высокое содержание Cu и Zn в образцах, собранных на умеренно загрязненной ЭП. Для определения причины различий были сопоставлены концентрации ТМ в различных генетических горизонтах почв (прилож. 1). Установлено, что более высокое валовое содержание Mn, Pb, Ni, Cu в почвах водосбора Култубана по сравнению с фоновой ЭП провинции прослеживается не только в гумусовом горизонте, но и в горизонте С (прилож. 1). Поскольку данные ТМ малоподвижны в почвенном профиле изученных почв (Kabata-Pendias, 2011; Касимов, 1988; и др.), это свидетельствует в пользу того, что повышенные содержания Mn, Pb, Ni, Cu обусловлены составом почвообразующих пород. В то же время, различия содержаний Zn и Cd в почве отмечены только на глубине 0–10 см, что указывает на техногенное аэральное поступление этих металлов в почву на водосборе оз. Култубан.

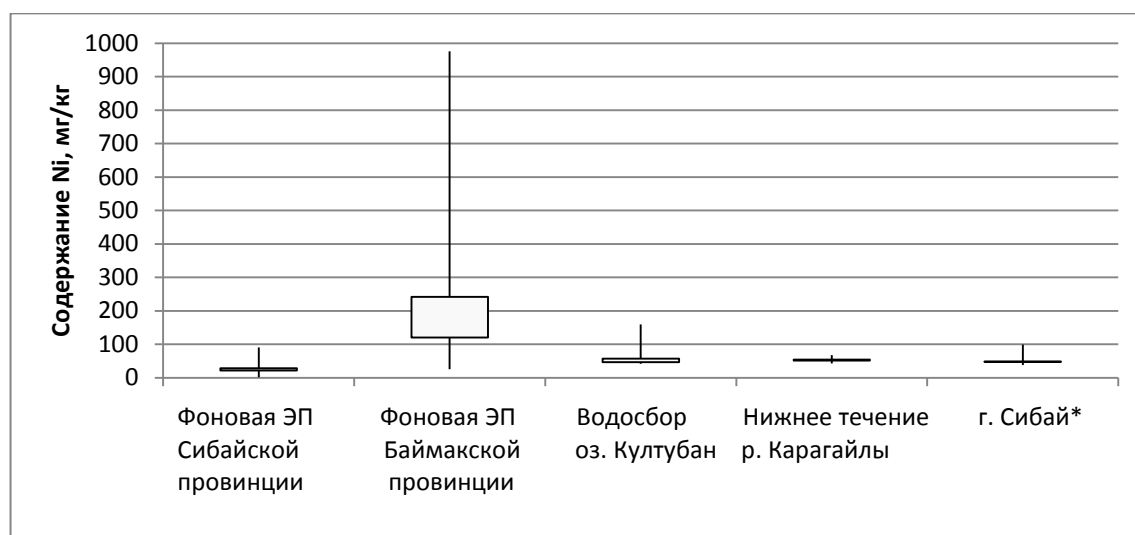


Рис. 29. Валовое содержание Ni в поверхностном слое почвы (глубина 0–10 см) на различных ЭП, 1999–2016 гг. (доверительный интервал, минимум, максимум; * — среднее, минимум, максимум)

На водосборе р. Карагайлы, подверженном сильному воздействию горнопромышленных объектов, валовые содержания Cu, Zn, Cd, Pb в поверхностном слое почвы в разы превышают РГФ (табл. 5, рис. 30, 31; Опекунова и др., 2016а,б, 2017а,в). Даже минимальные содержания Cu и Zn здесь выше средних на фоновой ЭП Сибайской провинции. Несмотря на большой разброс значений концентрации Cd в почве, заметен рост среднего, минимального и особенно максимального содержания этого металла по сравнению с остальными ЭП. Вместе с тем сопоставление содержаний ТМ в образцах горизонта С почв загрязненной и фоновой эталонных площадей Сибайской провинции показывает, что на водосборе Карагайлы содержания Fe, Cu и Zn ниже, а Cd и Ni — лишь незначительно выше, чем на фоновой ЭП провинции (прилож. 1). Это подтверждает техногенное поступление Zn, Cu, Cd и Pb.

Наиболее высокие содержания Cu, Zn и Cd в пределах района исследования отмечены на берегах спущенного пруда в среднем течении р. Карагайлы, на удалении 2–3 км от горнопромышленных объектов, между отвалами Сибайского карьера с одной стороны и Сибайской обогатительной фабрикой, а также хвостохранилищами с другой. Вероятно, высокие содержания объясняются атмосферным поступлением обогащенной ТМ пыли со всех представленных горнопромышленных объектов в сочетании с поступлением ТМ из загрязненной воды. В 2015 году к перечисленным путям поступления ТМ прибавился вынос донных осадков ветром с обнажившегося дна пруда.

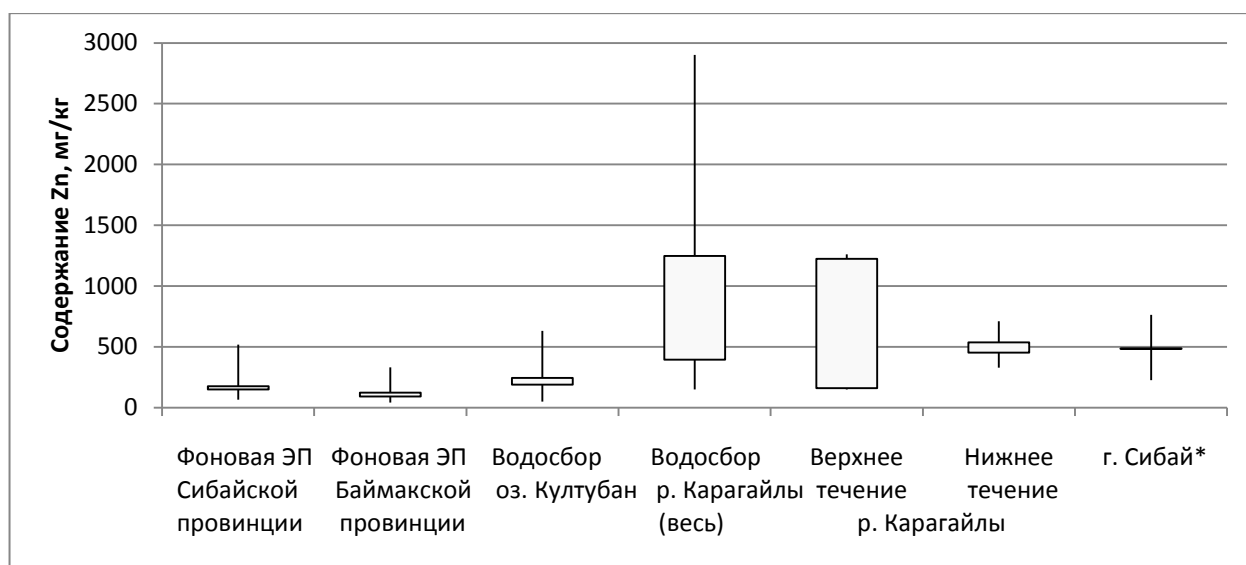


Рис. 30. Валовое содержание Zn в поверхностном слое почвы (глубина 0–10 см), 1999–2016 гг. (доверительный интервал, минимум и максимум; * — среднее, минимум, максимум)

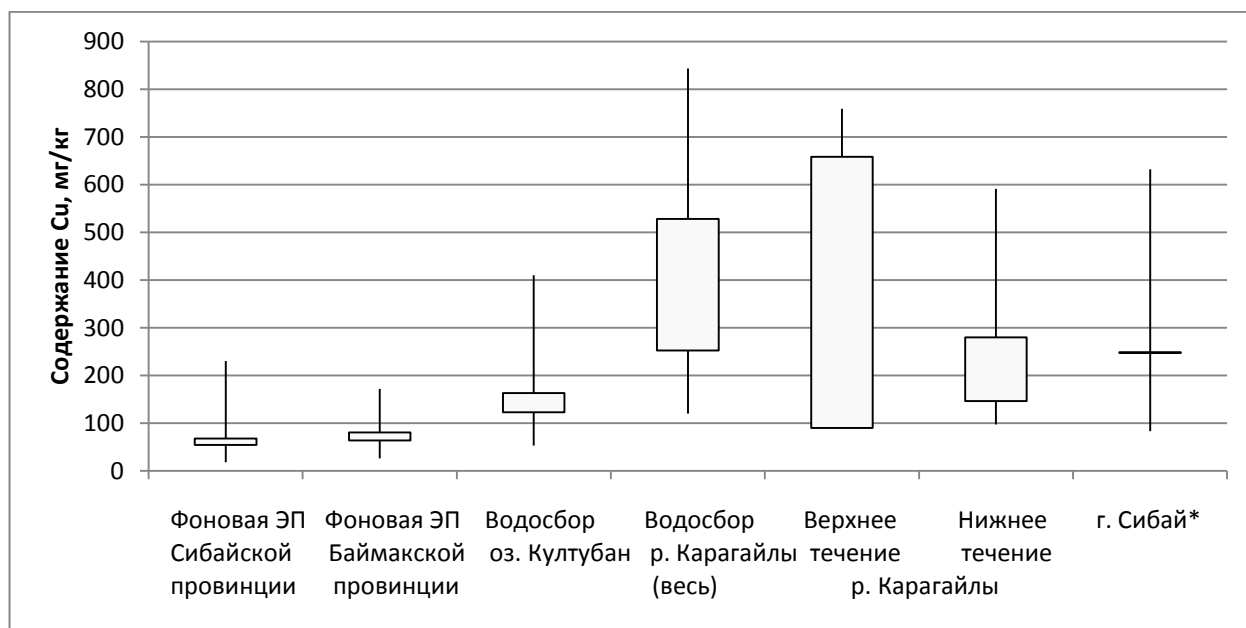


Рис. 31. Валовое содержание Cu в поверхностном слое почвы (глубина 0–10 см), 1999–2016 гг. (доверительный интервал, минимум и максимум; * — среднее, минимум, максимум)

Определяющее влияние горных пород и техногенного загрязнения на содержание ТМ в почвах изученной территории подтверждается результатами факторного анализа содержаний ТМ в почвах методом главных компонент (табл. 6). Вес породного фактора составляет 18–38%, вес техногенного фактора — 26–30%. Первый фактор интерпретирован как породный, поскольку наибольшие значения коэффициента факторных нагрузок отмечены для Zr, Cr и Ni. Цирконий чаще всего относят к элементам, не участвующим в экогеохимическом техногенезе, техногенная эмиссия Cr и Ni не типична для района исследования. Все три элемента малоподвижны в черноземных почвах. Ni и Zr не играют существенной роли в метаболизме растений. Как следствие, все три элемента не накапливаются растениями, значение коэффициента биологического обогащения Zr (0,00n) одно из самых низких (Иванов, 1996б, 1997а; Kabata-Pendias, 2011). Цирконий используется для нормирования содержаний ТМ при оценке их радиальной дифференциации (Роде, 1971; Водяницкий и др., 2011). Таким образом, содержания Zr, Ni, Cr в изученных почвах определяются составом и свойствами горных пород.

Таблица 6. Парагенезисы химических элементов в обобщенных факторных нагрузках, отвечающие за распределение ТМ в почвах исследованной территории

Набор данных	Название фактора	Факторные нагрузки (над чертой — положительные значения, под чертой — отрицательные), умноженные на 100	Вес фактора, %
2016 г., образцы из всех горизонтов, 11 элементов, $n = 32$	Породный фактор	<u>Zr₉₃ Ni₉₄ Cr₉₂ Co₅₁ Fe₃₆</u>	28
	Загрязнение	<u>Zn₉₉ Cd₉₇ Cu₈₉ Pb₄₀</u>	27
2016 г., поверхностные образцы, 11 элементов, $n = 18$	Породный фактор	<u>Zr₉₆ Cr₉₂ Ni₈₈</u>	27
	Загрязнение	<u>Zn₉₉ Cd₉₇ Cu₈₆</u>	26
2014-2016 гг., образцы из всех горизонтов, 9 элементов, $n = 95$	Породный фактор	<u>Cr₉₄ Ni₇₈ Co₃₃ Fe₃₂</u>	38
	Загрязнение	<u>Zn₉₈ Cd₉₆ Cu₈₃</u>	31
2014-2016 гг., поверхностные образцы, 9 элементов, $n = 75$	Породный фактор	<u>Cr₈₉ Ni₇₃ Co₃₇ Fe₃₀</u>	18
	Загрязнение	<u>Zn₉₈ Cd₉₅ Cu₈₂ Pb₂₇</u>	30

Второй фактор рассматривается как загрязнение со стороны горнопромышленных объектов по двум причинам. Во-первых, наибольшие значения коэффициента факторной нагрузки (0,82–0,98) характерны для Cu, Zn, Cd, за которыми с большим отрывом следует Pb (0,3–0,4). Для прочих изученных элементов значение коэффициента меньше 0,3. Cu и Zn — рудные элементы, которыми обогащены все компоненты ландшафта в районе исследования, и

содержание которых в поверхностном слое почвы резко возрастает по мере приближения к горнопромышленным объектам; Cd — сопутствующий элемент, геохимически тесно связанный с Zn (Иванов, 1997а; Емлин, 2005). Источником Pb, вероятно, являлись выбросы автотранспорта в период использования содержащих его антидетонационных присадок. Во-вторых, данный фактор наиболее ярко проявляется на водосборе Карагайлы, загрязнение которого представляется очевидным и отражено в литературе (Опекунова и др., 2001, 2002; Ильбулова и др., 2015; Семенова и др., 2011 и др.), а также в поверхностном слое почвы, где накапливаются поступающие аэралью Cu, Zn, Cd и Pb.

Результаты факторного анализа согласуются с данными более раннего анализа (Опекунова и др., 2015а). Отмечено небольшое снижение веса загрязнения с 38 % до 26–30 % и рост веса породного фактора с 21,5 % до 18–38 %. Среди отличий можно выделить заметное снижение факторной нагрузки Pb по сравнению с более ранним периодом: в настоящее время он уже не находится в одном ряду с Zn, Cd и Cu, что может объясняться отказом от содержащих Pb антидетонационных присадок.

В естественных условиях ТМ в почве исследованной территории относительно инертны. Содержания подвижных форм ТМ, доступных растениям, составляет лишь доли процента либо считанные проценты от их валового содержания. Кроме того, содержания подвижных форм ТМ очень изменчивы во времени, что делает практически невозможным установление регионального геохимического фона (Опекунова и др., 2017в; табл. 7, 8; рис. 32, 33; прилож. 4). При сравнении содержаний подвижных форм ТМ на различных ЭП необходимо учитывать не только средние значения и доверительные интервалы для всего периода наблюдений, но и значения, полученные в каждый конкретный год.

Средние содержания подвижных форм Cu, Zn, Mn, Ni, Pb в почве фоновых ЭП ниже ПДК. Максимальные содержания подвижных форм Cu достигают ПДК, Zn — 2 ПДК, Mn и Pb — 2,5 ПДК. Для Баймакской биогеохимической провинции характерно более высокое среднее содержание подвижных форм Mn в почве, для Сибайской провинции — более высокие максимальные содержания подвижных форм Zn и Cd в почве. Это, по всей видимости, объясняется подобным различием валовых содержаний (табл. 5, 8).

В почвах ЭП, подверженной умеренному техногенному воздействию (водосбор оз. Култубан) средние содержания подвижных форм Cu, Zn, Fe, Mn в почве в 3 раза, а Ni и Co — в 2 раза выше, чем на фоновой ЭП Сибайской провинции. Сопоставление почв автономных (элювиальных) фаций подтверждает повышенные содержания подвижных форм Cu, Zn, Mn, а также Cd в почвах водосбора Култубана по сравнению с фоновой ЭП провинции. Это является следствием аналогичных различий валовых содержаний ТМ в почве. Средние концентрации

подвижных форм изученных ТМ в почве не превышают допустимых значений, но максимальные концентрации Cu, Zn, Mn достигают 4 ПДК.

Таблица 7. 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 — минимум и максимум

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

Для почв загрязненной ЭП на водосборе р. Карагайлы характерны в несколько раз более высокие средние и максимальные содержания подвижных форм Cu, Zn, Cd, Mn и Fe по сравнению с почвами фоновых ЭП, а также более высокие средние и максимальные содержания Cu, Zn и Cd по сравнению с почвами умеренно загрязненной ЭП. Рост средних содержаний подвижных форм ТМ в почвах загрязненной ЭП сопровождается значительным увеличением дисперсии. Вследствие этого доверительные интервалы содержаний Cu, Zn и Cd в почвах загрязненной и умеренно загрязненной эталонных площадей перекрываются, несмотря на многократное различие средних значений (табл. 8, рис. 32, 33). Сравнение содержаний ТМ в почвах элювиальных и супераккумулятивных фаций эталонных площадей подтверждает выявленные особенности.

Таблица 8. Содержание подвижных форм ТМ в почвах (среднее, доверительный интервал при $\alpha = 0,05$, минимум и максимум), мг/кг

Набор данных	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Co	Cr
Фоновая территория (Сибайская Cu-Zn провинция), темно-серая почва									
1999–2016 гг., $n = 180$	<u>0,71±0,18</u> 0,01-5,8	<u>7,24±1,75</u> <0,05-51	<u>12,3±2,9</u> 0,08-67	<u>48±6,1</u> 9,4-165	<u>0,56±0,18</u> 0,01-3,4	<u>1,24±0,39</u> <0,05-12,9	<u>0,08±0,02</u> 0,01-0,55	<u>0,31±0,06</u> 0,1-0,97	<u>0,35±0,18</u> <0,05-2,2
Элювиальные фации	<u>0,96±0,35</u> 0,01-2,86	<u>12,1±5,7</u> 0,58-51	<u>22±8,7</u> 0,08-67	<u>51±10</u> 13-96	<u>0,49±0,17</u> 0,08-1,30	<u>2,1±1,3</u> 0,05-13	<u>0,08±0,04</u> 0,01-0,30	<u>0,34±0,13</u> 0,10-0,89	<u>0,44±0,38</u> <0,05-1,69
Фоновая территория (Баймакская Au-Cu), чернозем миграционно-мицеллярный									
2004–2016 гг., $n = 25$	<u>0,47±0,21</u> <0,05-2,5	<u>4,0±2,3</u> <0,05-36	<u>16,6±6,9</u> 0,9-7,5	<u>94±29</u> 12-352	<u>1,00±0,29</u> 0,4-4,2	<u>0,88±0,48</u> <0,05-2,7	<u>0,11±0,03</u> 0,02-0,26	<u>0,59±0,15</u> <0,05-1,0	<u>0,99±0,57</u> <0,05-6,0
Элювиальные фации	<u>0,48±0,34</u> 0,13-0,89	<u>6,6±2,0</u> 4,2-8,8	<u>44±12</u> 29-60	<u>220±66</u> 150-307	<u>0,95±0,61</u> 0,4-1,8	<u>0,82±0,65</u> <0,05-1,5	<u>0,16±0,07</u> 0,09-0,26	<u>0,86±0,39</u> 0,46-1,24	<u>0,87±0,78</u> 0,3-2,0
Зона умеренного воздействия, водосбор оз. Култубан (6 км к югу от отвалов), литозем темногумусовый									
2005–2016 гг., $n = 67$	<u>2,02±0,62</u> <0,05-13,4	<u>22±4,9</u> 0,7-84	<u>36±18</u> 0,6-322	<u>135±27</u> 8,5-550	<u>1,10±0,34</u> <0,05-5,2	<u>1,50±0,44</u> 0,02-8,4	<u>0,15±0,03</u> 0,01-0,44	<u>0,55±0,15</u> <0,05-2,6	<u>0,49±0,23</u> 0,01-3,5
Элювиальные фации	<u>1,75±1,13</u> 0,20-6,05	<u>13,7±4,5</u> 2,4-22	<u>97±84</u> 0,8-315	<u>107±62</u> 8,5-335	<u>1,11±1,24</u> <0,05-5,2	<u>2,45±1,82</u> 2,5-1,8	<u>0,14±0,07</u> 0,01-0,27	<u>0,76±0,40</u> 0,1-1,48	<u>0,53±0,39</u> 0,53-0,39
Супераквальные фации	<u>1,99±0,76</u> <0,05-3,62	<u>42±14</u> 10-84	<u>71±63</u> 4,5-322	<u>190±99</u> 25-550	<u>1,32±1,01</u> 0,08-4,9	<u>2,42±0,79</u> 0,80-4,2	<u>0,26±0,09</u> 0,01-0,44	<u>0,86±0,58</u> 0,10-2,64	<u>0,36±0,34</u> <0,05-1,13
Загрязненная территория, водосбор р. Карагайлы. Верхнее течение – чернозем гидрометаморфизированный; нижнее – чернозем глинисто-иллювиальный									
Верхнее течение, 2015–2016 гг., $n = 4$	<u>8,03±7,9</u> 1,3-19	<u>47±25</u> 28-83	<u>31±24</u> 6,6-55	<u>214±117</u> 110-379	<u>0,96±0,57</u> 0,41-1,75	<u>3,16±1,82</u> 1,1-5,0	<u>0,54±0,54</u> 0,11-1,32	<u>0,38±0,22</u> 0,19-0,60	<u>1,30±0,80</u> 0,7-2,46
Среднее течение	57	867	136	305	2,80	6,77	4,81	1,40	0,627
Нижнее течение, 1999–2016 гг., $n = 22$	<u>5,2</u> <0,05-27	<u>66</u> 0,4-131	<u>50</u> 1,5-349	<u>62</u> 17-153	<u>0,85</u> 0,4-2,6	<u>1,62</u> <0,05-2,9	0,19	<u>0,16</u> <0,05-0,72	
Нижнее течение, 2014–2016 гг., $n = 6$	<u>12,1±8,5</u> 2,3-27	<u>77±22</u> 46-113	<u>131±119</u> 4,0-349	<u>84±31</u> 51-153	<u>1,59±0,29</u> 1,10-2,07	<u>1,04±0,66</u> 0,03-2,05	<u>0,52±0,19</u> 0,18-0,85	<u>0,44±0,20</u> 0,14-0,72	<u>0,42±0,20</u> 0,12-0,77
Элювиальная фация (нижнее течение)	<u>3,00±2,25</u> <0,05-7,0	<u>64±36</u> 1,6-113	<u>7,72±5,4</u> 1,5-15,0	<u>71±45</u> 17,2-153	<u>1,08±0,43</u> 0,40-1,70	<u>1,65±0,87</u> 0,50-2,90	<u>0,49±0,30</u> 0,18-0,85	<u>0,41±0,26</u> 0,14-0,72	<u>0,26±0,14</u> 0,12-0,34
Супераквальная фация	<u>10,62±8,5</u> 0,4-27,4	<u>59±22</u> 0,4-131	<u>112±70</u> 5,2-349	<u>147±64</u> 47-379	<u>1,35±0,41</u> 0,41-2,6	<u>3,01±2,47</u> <0,05-15,4	<u>0,46±0,20</u> 0,11-1,32	<u>0,48±0,23</u> <0,05-1,31	<u>1,02±0,40</u> 0,29-2,46
ПДК	3,0	23,0		140	4,0	6,0			

По мере приближения к горнопромышленным объектам увеличиваются не только содержания 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. Средние значения подвижности Cu в почве супераквальных фаций загрязненной ЭП и умеренно загрязненной ЭП не отличаются, но по-прежнему проявляется разница максимальных и особенно минимальных значений (последние различаются на порядок).

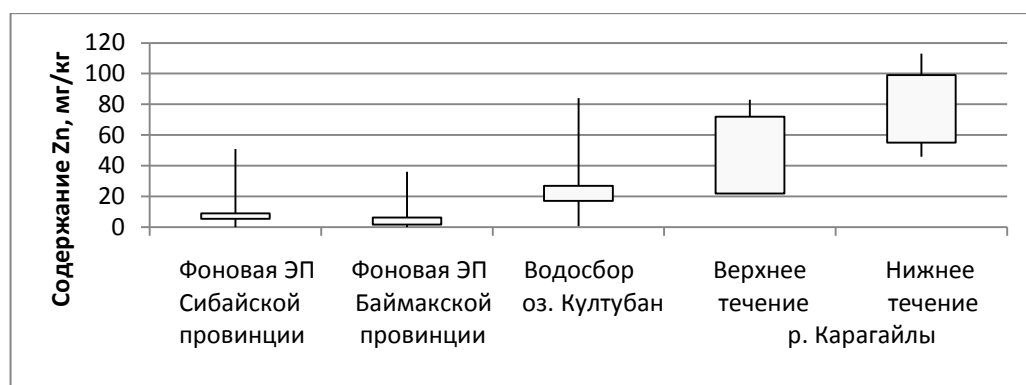


Рис. 32. Содержание подвижных форм Zn на различных ЭП (1999–2016 гг.); среднее значение (доверительный интервал при $\alpha = 0,05$), минимум, максимум

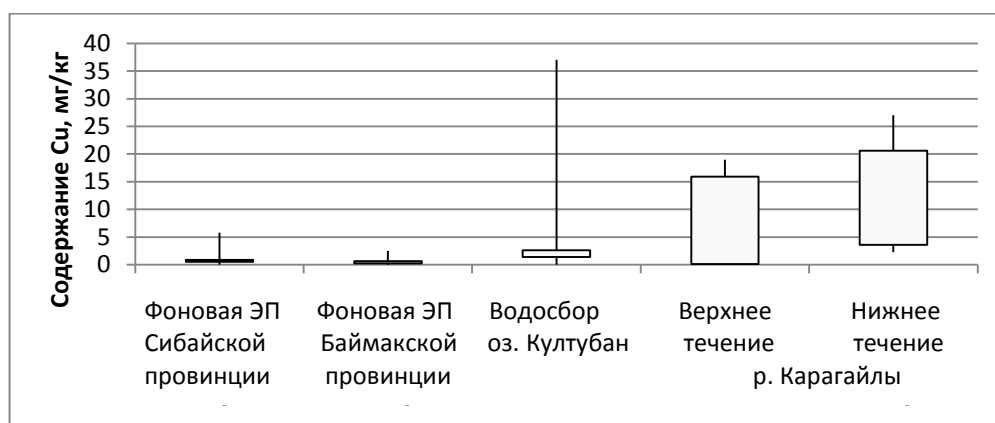


Рис. 33. Содержание подвижных форм Cu на различных ЭП, 1999–2016 гг. (доверительный интервал при $\alpha = 0,05$, минимум, максимум)

Соотношение содержаний химических форм ТМ и их подвижность зависят не только от их валовых содержаний (то есть от источников ТМ — горных пород или техногенного загрязнения), но и от свойств почвы, среди которых наиболее важными являются содержание органического вещества, гранулометрический состав, pH и Eh.

Органическое вещество почв существенно влияет на соотношение химических форм и подвижность Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni (Dudley et al., 1987; Sauve et al., 1997; Dang Y.P. et al., 1994; Jacquat et al., 2009; Acosta et al., 2015; Ren et al., 2015, 2016; Kabata-Pendias, 2011 и др.) Имеет значение не только содержание, но и состав органического вещества. Некоторые металлы (Cu, Zn, Pb, Mn) образуют комплексные соединения с гуминовыми кислотами (ГК) в разы активнее, чем с фульвокислотами (ФК). Этим объясняется, в частности, долгосрочное закрепление Pb и Cu гумусированными почвами (Виноградов, 1957; Heinrichs, Mayer, 1977; Vega et al., 2007; Kabata-Pendias, 2011). Высокое содержание органического вещества и преобладание ГК в почвах района исследования (Мукатанов, 2004; Хазиев, 2012; прилож. 2) способствуют снижению подвижности ТМ.

Из изученных ТМ наибольшее сродство к органическим соединениям проявляют Cu и Pb, что подтверждено как методами химического фракционирования, так и физическими методами (McBride, 1989; Varshal et al., 1999; Иванов, 1996а; Manceau et al., 2002; Kabata-Pendias, 2011 и др.). Cu и Pb входят во внутреннюю сферу органических комплексов, в то время другие двухвалентные ТМ (например, Ni) – преимущественно во внешнюю (McBride, 1981; Basta et al., 2005). Описана необратимая сорбция Cu почвами высокогумусированными почвами (Виноградов, 1957). Следствием сродства Cu и Pb к органическому веществу является их накопление в гумусовом горизонте (Виноградов, 1957; Ковда и др., 1959; Емлин, 2005 и др.). В загрязненных почвах различных регионов мира преобладают именно органические соединения Cu (Han, Banin, 1997, 1999; Levy et al., 1991; Водяницкий, 2008б). Для Zn доказано образование прочных соединений с органическим веществом (Лурье, 1979; Ладонин, 2002; Водяницкий, 2014б); в то же время описаны и загрязненные почвы с невысокой долей органических соединений Zn в гумусовом горизонте (Pickering, 1986; Manceau et al., 2002; Martinez et al., 2006).

Результаты термодинамического моделирования содержания соединений ТМ в почвах района исследования согласуются с вышеупомянутыми литературными данными. В изученных почвах от 13% до 88% Cu и от 0,1% до 67% Zn могут находиться в составе твердых гумусовых соединений (табл. 9, 10).

Гранулометрический состав почв влияет на содержание ТМ по причине приуроченности некоторых носителей элементов к отдельным фракциям почвы (по величине частиц). В частности, в илистой фракции (< 0,001 мм) сосредоточены органическое вещество (роль которого рассмотрена выше) и слоистые алюмосиликаты. Слоистые алюмосиликаты являются одним из основных сорбентов ТМ за счет способности к селективному поглощению ТМ и низкой обратимостью адсорбции.

Таблица 9. Соотношение химических форм Cu в горизонте AU почвы 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
	$\text{Cu}(\text{OH})^+$	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

*- такое значение величины pH не характерно для почв фоновой ЭП Сибайской провинции

Таблица 10. Соотношение химических форм Zn в горизонте AU почвы 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	.*	9,9	42,1	43,0
	Zn^{2+}	.*	32,7	0,5	<0,1
	$\text{Zn}(\text{OH})^+$	.*	0,4	<0,1	<0,1
	Первичные минералы	.*	5,0	5,0	5,0
	Вторичные минералы	.*	52,0	52,0	52,0
	Прочие формы	.*	<0,1	0,4	<0,1
Умеренно загрязненная ЭП (водосбор оз. Култубан)	В составе твердых гумусовых веществ	<0,1	19,4	66,3	66,9
	Zn^{2+}	65,7	46,9	0,6	<0,1
	$\text{Zn}(\text{OH})^+$	0,5	0,5	<0,1	<0,1
	Первичные минералы	5,0	5,0	5,0	5,0
	Вторичные минералы	28,0	28,0	28,0	28,0
	Прочие формы	0,9	0,1	<0,1	0,1
Загрязненная ЭП (водосбор р. Карагайлы)	В составе твердых гумусовых веществ	1,4	22,0	60,4	60,9
	Zn^{2+}	58,6	38,4	0,4	<0,1
	$\text{Zn}(\text{OH})^+$	0,9	0,4	<0,1	<0,1
	Первичные минералы	1,1	1,1	1,1	1,1
	Вторичные минералы	37,9	37,9	37,9	37,9
	Прочие формы	0,1	0,2	0,2	0,1

*- такое значение величины pH не характерно для почв фоновой ЭП Сибайской провинции

Существенная часть Cu, Zn, Ni, Pb, Co находится в решетке слоистых алюмосиликатов или сорбирована ими; концентрация Ni, Pb, Cr, Zn в почве связана с долей илистой фракции (Виноградов, 1957; Ковда и др., 1959; Vega et al., 2007; Протасова, Щербаков, 2003; Guisti, 2011; Rubio et al., 2000; Hildebrand, Blume, 1974; Senwo, Tazisong, 2004; Kabata-Pendias, 2011; Водяницкий и др., 2010а; Ковда, 1973б; Zyrrin et al., 1976; Kabata-Pendias, Krakowiak, 1995; Manceau et al., 2002; Morin et al., 1999). В то же время Mn и Cd не концентрируются в илистой фракции (Виноградов, 1957; Kabata-Pendias, 2011).

В районе исследования доля валового содержания ТМ, приходящаяся на фракцию ила, связана с долей илистой фракции в гранулометрическом составе почв. Вместе с тем по мере движения от фоновой ЭП Сибайской провинции к загрязненной ЭП в горизонте AU доля Cu, сосредоточенной во фракции ила (от общего содержания Cu в почве), уменьшается в 3 раза (с 88 до 30 %), несмотря на то, что доля илистой фракции в почве, напротив, увеличивается (табл. 11, прилож. 3). В горизонте С наблюдается естественная тенденция — доля Cu, сосредоточенной во фракции ила, отражает изменение гранулометрического состава почвы. Указанная особенность подтверждает аэральное поступление Cu на поверхность почвы в составе пылеватых частиц, источниками которых являются горнопромышленные объекты — карьер, отвалы, обогатительная фабрика, хвостохранилища, что согласуется с литературными данными (Тимофеев, 2016; Тимофеев, Кошелева, 2017).

Таблица 11. Доля содержания ТМ, приходящаяся на илстую фракцию (< 0,001 мм), %

Горизонт и глубина	Cu	Zn	Mn	Fe	Ni	Pb	Cd	Co	Cr
Фоновая ЭП Сибайской Cu-Zn провинции (около п. Мукасово 1-е). Темно-серая маломощная высокогумусированная среднесуглинистая почва									
AU (25–35 см)	88	43	16	28	35	27	27	16	34
С (75–85 см)	98	62	24	46	55	40	32	26	54
Водосбор оз. Култубан. Литозем темногумусовый маломощный высокогумусированный среднесуглинистый									
AU (15–25 см)	64	67	12	39	40	29	62	17	46
С (50–60 см)	73	68	12	51	49	30	49	21	38
Нижнее течение р. Карагайлы (около п. Калининское), вблизи СОФ и хвостохранилища. Чернозем глинисто-иллювиальный среднемощный сильногумусированный легкоглинистый									
AU (10–15 см)	30	61	21	45	43	34	33	29	52
С (80–100 см)	73	66	15	49	38	34	37	23	48

Величина pH определяет растворимость химических соединений, соотношение форм ТМ в растворе, адсорбцию ТМ глинистыми минералами и гидроксидами Fe и Mn (Листова, 1961; Kabata-Pendias, 2011; Lindsay, 1979; Han, 2007; Han et al., 1995; McBride, Blasiak, 1979;

Environmental Inorganic Chemistry, 1988; Wilson et al., 2001). В нейтральных почвах небольшое изменение величины pH может повлечь увеличение подвижности Zn, Cd, Ni, Cu, Pb и других ТМ посредством растворения гидроксидов и снижения интенсивности адсорбции при снижении величины pH, либо за счет образования легкорастворимых органических соединений при увеличении pH. Согласно Han (2007), на адсорбцию Cu pH почв влияет значительно меньше, чем на адсорбцию Zn, Cd, Pb. Изменение некоторых показателей подвижности ТМ в почвах под влиянием pH приведено ниже (табл. 12, 13; рис. 34–36).

Таблица 12. Величина pH выпадения гидроксидов ТМ и произведения растворимости гидроксидов

Гидроксид	pH начала выпадения гидроокисей*	pH выпадения гидроокисей**	Произведение растворимости*
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	8	8,0–9,5	$2,4 \cdot 10^{-13}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	7,9	7,9–9,4	$4 \cdot 10^{-14}$
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	7,2	7,2–8,7	$2,8 \cdot 10^{-16}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$	7,2	7,2–8,7	$2 \cdot 10^{-16}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	6,8	5,2–8,3	$4 \cdot 10^{-16}$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	6,7	6,7–8,2	$1,6 \cdot 10^{-14}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	5,5	5,4–6,9	$5,6 \cdot 10^{-20}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	4,6	4,6–5,6	$6,3 \cdot 10^{-31}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$		5,1–5,5	
$\text{Fe}(\text{OH})_3$		2,2–3,2	

* — Виноградов, 1957; ** — Kabata-Pendias, 2011

Таблица 13. Константы устойчивости комплексов металлов с гуминовыми кислотами (ГК) и фульвокислотами (ФК), выраженные через log K

	pH 3		pH 3,5	pH 5				pH 7
Катион	ФК*	ГК**	ФК***	ФК*	ФК***	ГК****	ГК**	ГК**
Cu^{2+}	3,3	6,8	5,8	4,0	8,7	8,7	12,6	12,3
Ni^{2+}	3,2	5,4	3,5	4,2	4,1	-	7,6	9,6
Co^{2+}	2,8	-	2,2	4,1	3,7	-	-	-
Pb^{2+}	2,7	-	3,1	4,0	6,2	8,3	-	-
Zn^{2+}	2,3	5,1	1,7	3,6	2,3	-	7,2	10,3
Mn^{2+}	2,1		1,5	3,7	3,8	-		5,6
Cd^{2+}	-	5,3	-	-	-	6,3	5,5	8,9
Fe^{2+}	-	5,4	5,1	-	5,8	-	6,4	4,8
Ca^{2+}	2,7		2,0	3,4	2,9	-		6,5
Mg^{2+}	1,9		1,2	2,2	2,1	-		5,5
Fe^{3+}		11,4	-	-	-	-	8,5	6,6

* — Schnitzer & Khan, 1978; ** — Heavy metal pollution..., 1981; *** — Norvell, 1972;

**** — Takamatsu, Yoshida, 1978

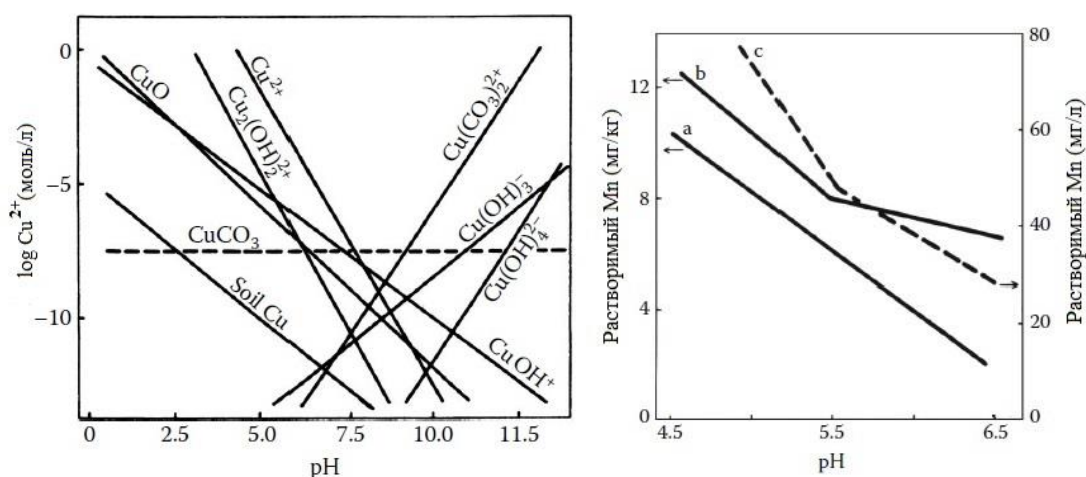


Рис. 34. Слева: растворимость различных форм Cu в зависимости от pH (Kabata-Pendias, 2011). Справа: растворимость Mn в зависимости от pH (Godo, Reisenauer, 1980); а — извлекаемый 0,01 М CaCl₂ из почвы; б — извлекаемый 0,01 М CaCl₂ из корнеобитаемого слоя; с — в 0,01 М растворе лимонной кислоты

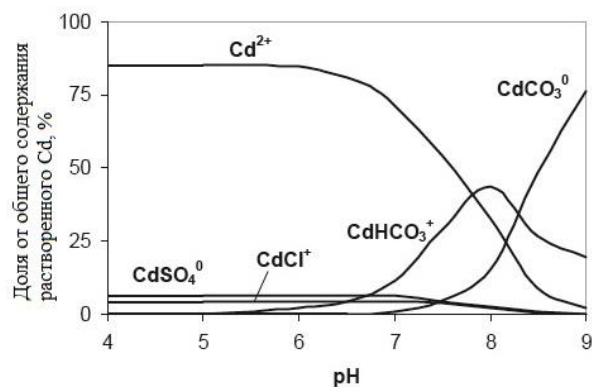


Рис. 35. Соотношение форм Cd в почвенном растворе карбонатных почв с pH 4–9 (Hirsh, Banin, 1990)

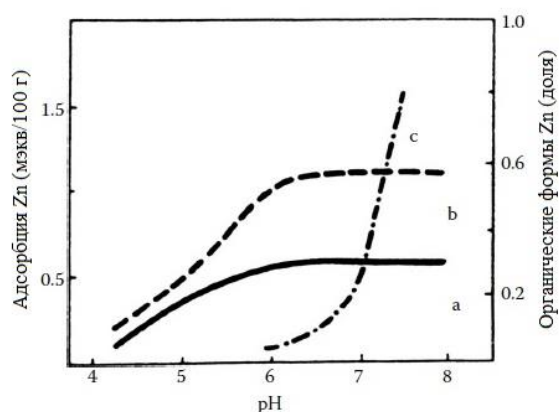


Рис. 36. Адсорбция Zn в зависимости от pH; (а) — при содержании Zn в исходном растворе 20 мг/кг; (б) — при содержании Zn в исходном растворе 40 мг/кг; (с) — формирование растворимых органических комплексов в растворе глинистой почвы (McBride, Blasiak, 1979)

Согласно данным термодинамического моделирования (табл. 9, 10), в почвах изученной территории по мере изменения pH происходит перераспределение Cu и Zn между твердыми гумусовыми соединениями и раствором, в котором они представлены преимущественно Cu^{2+} и Zn^{2+} . Вероятно, значительная часть этих ионов сорбирована. Рост pH от 5,70 до 7,16 сопровождается увеличением доли Cu и Zn в составе гумусовых веществ. Причем доля Cu в составе гумусовых соединений (от ее валового содержания) снижается при pH менее 5,90, а доля Zn в составе гумусовых соединений — при pH менее 6,57, что согласуется с литературными данными.

Таким образом, основными факторами содержания ТМ в почвах исследованной территории являются свойства почвообразующих пород и техногенное загрязнение со стороны объектов горнорудного производства. Соотношение химических форм и подвижность ТМ формируются под влиянием гранулометрического состава почв, содержания органического вещества, величины pH и интенсивности техногенного поступления ТМ. В целом ТМ в почвах исследованной территории малоподвижны, что объясняется тяжелым гранулометрическим составом, высокой гумусированностью почв, преобладанием нейтральной реакции среды. Согласно результатам термодинамического моделирования, в естественных условиях Cu и Zn преимущественно находятся в составе твердых гумусовых соединений. По мере приближения к горнопромышленным объектам увеличивается подвижность Cu и Zn, изменяется соотношение химических форм Cu, в частности доля вторичных минералов, представленных преимущественно сульфатами, увеличивается с 6 до 70 % общего валового содержания.

3.4. Особенности содержания тяжелых металлов в растениях

При биогеохимических исследованиях растительный покров рассматривается на разных уровнях организации: фитоценоотическом; на уровне групп видов, выделяемых по различным критериям (например, агроботанических групп); а также на уровне биологического вида. Выбор уровня определяется задачами исследования. При фитоиндикационных исследованиях, целью которых является определение свойств компонентов ландшафта посредством изучения связанных с ними свойств растений, чаще используются отдельные виды, поскольку это гарантирует максимальную однородность исследуемых образцов. Изучение биогеохимического круговорота ТМ в системе «почва — растение» в пределах фации предполагает исследование общих укосов. В рамках данной работы изучается преимущественно массообмен ТМ в системе «почва — растение», однако рассматривается и изменение элементного состава компонентов ландшафта, затрагиваются вопросы фитоиндикации, поэтому изучены особенности содержания ТМ в общих укосах, укосах отдельных агроботанических групп и побегах отдельных видов растений.

Положительные геохимические аномалии содержаний ТМ в степных ландшафтах Южного Урала проявляются не только в почвах и донных осадках, но также и в растениях. Например, геохимические ореолы Cu прослеживаются в органах кустарников, полукустарничков, дерновинных злаков. Концентрации типоморфных для медноколчеданных руд ТМ (в первую очередь Cu, Zn, Fe) в растений Башкирского Зауралья превышают кларк В.В. Добровольского и концентрации, типичные для растений иных регионов РФ, в частности, Среднерусской возвышенности (Скарлыгина-Уфимцева и др., 1976; Уфимцева, 2015; Ковальский и др., 1981; Опекунова и др., 2001, 2002, 2015а,б, 2017а,б; Опекунова, 2013; Папян, 2016).

В общих укосах на фоновой ЭП Баймакской биогеохимической провинции отмечены более высокие содержания Ni и Mn, а на фоновой ЭП Сибайской провинции — более высокое содержание Fe (табл. 14). Это, как отмечалось выше, отражает естественные различия содержаний данных ТМ в почвах фоновых ЭП двух провинций (табл. 5, 8). Содержания прочих ТМ в укосах на фоновых ЭП двух провинций не различаются. Для Cu и Zn однородность объединенной выборки подтверждается критерием Уилкоксона-Манна-Уитни.

На умеренно загрязненной ЭП (водосбор оз. Култубан) содержания Cu, Zn, Mn, Ni в укосах не отличаются от таковых на фоновой ЭП Сибайской провинции. Однородность объединенной выборки подтверждена критериями Уилкоксона—Манна—Уитни и Зигеля—Тьюки для Cu, Mn, Ni. Растительный покров не отражает повышение содержания Cu и Zn в почвах водосбора оз. Култубан по сравнению с фоновыми почвами. Это объясняется тем,

что содержание доступных растениям подвижных форм ТМ в почвах невелико и чрезвычайно изменчиво, а также саморегуляцией растениями элементного состава организма. Содержание Fe в укосах на умеренно загрязненной ЭП ниже, чем на фоновой ЭП Сибайской провинции, где высокое содержание данного элемента в компонентах ПТК объясняется влиянием мукасевского рудопроявления.

Таблица 14. Содержания ТМ в общих укосах, мг/кг; среднее, доверительный интервал (в числителе), минимальное и максимальное значение (в знаменателе)

Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Co	Cr
Фоновая ЭП Баймакской провинции (водосбор оз. Талкас), n=8								
<u>4,7±1,3</u> 2,2-6,5	<u>17±6,0</u> 8,8-26,2	<u>87±24</u> 37-129	<u>84±62</u> 23-260	<u>1,38±0,40</u> 0,70-2,40	<u>5,54±4,0</u> 0,10-11,0	<u>0,15±0,10</u> 0,10-0,50	<u>1,07±0,60</u> 0,10-1,90	<u>0,81±0,20</u> 0,50-1,20
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	<u>0,19±0,07</u> 0,06-0,40	<u>2,16±1,91</u> 0,2-11,1
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> 12,8-27,7	<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	<u>0,49±0,28</u> <0,05-1,15	<u>0,59±0,36</u> 0,16-2,28
Подверженная умеренному загрязнению ЭП (водосбор оз. Култубан, южный берег), n=4								
<u>4,6</u> 3,6-6,2	<u>13,6</u> 10,6-19,0	<u>99</u> 70-136	<u>25,0</u> 13,4-39,3	<u>0,38</u> 0,27-0,52	<u>1,12</u> 0,71-1,66	<u>0,06</u> <0,05-0,07	<u><0,05</u>	<u>0,30</u> 0,24-0,43
Подверженная умеренному загрязнению ЭП (водосбор оз. Култубан, северный берег), n=5								
<u>5,9</u> 4,2-7,5	<u>13,8</u> 10,5-20,9	<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	<u>0,23</u> <0,05-0,95	<u>0,41</u> 0,27-0,84
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	<u>0,34±0,19</u> <0,05-1,2	<u>0,49±0,23</u> 0,2-2,3
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	<u>1,57</u> 0,3-4,7	<u>0,86</u> 0,60-1,35
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	<u>0,26</u> 0,07-0,35	<u>1,26</u> 0,51-2,42
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	<u>0,92±1,31</u> 0,07-4,70	<u>1,06±0,52</u> 0,51-2,42

В условиях выраженного техногенного стресса (водосбор р. Карагайлы) содержания Cu и Zn в укосах повышены относительно значений на прочих ЭП (табл. 14). Причиной этого является существенный рост валовых содержаний и содержаний подвижных форм Cu и Zn в почвах вследствие загрязнения. Содержание Fe в укосах повышено по сравнению с водосбором оз. Култубан, но не превышает такового на фоновых ЭП.

Таким образом, содержания ТМ в укосах отражают как естественные биогеохимические особенности территории, выражающиеся в различиях содержания Ni и Mn на фоновых ЭП двух биогеохимических провинций, так и техногенные аномалии, обусловленные эмиссией Cu и Zn объектами горнорудной промышленности. Следует отметить, что содержание ТМ в укосах вдоль градиента воздействия горнопромышленных объектов возрастает не столь сильно, как содержание ТМ в почве. В частности, по мере движения от фоновой ЭП Сибайской провинции к загрязненной ЭП среднее содержание 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 (табл. 15, рис. 37–41), что согласуется с опубликованными данными (Ковальский и др., 1981; Скарлыгина-Уфимцева, 1976; Безель, Жуйкова, 2007; Жуйкова и др., 2013; Безель и др., 2015; Опекунова и др., 2015а,б).

В естественных условиях на территории Баймакской провинции отмечено более высокое содержание Ni в укосах всех фракций, на территории Сибайской провинции — более высокое содержание Zn и Cd в укосах разнотравья, а также Cd в ветоши (табл. 15). На умеренно загрязненной ЭП содержание Cu, Zn и Fe в укосах злаков и разнотравья ниже, чем на фоновой ЭП Сибайской провинции. 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.

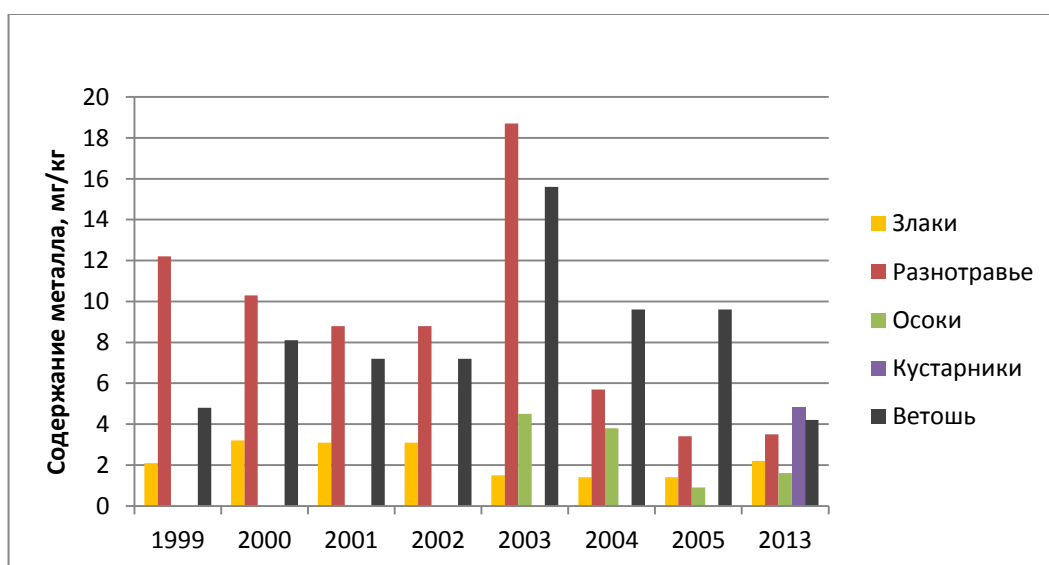


Рис. 37. Содержание Cu в укосах различных агроботанических групп (фоновая ЭП Сибайской провинции)

Таким образом, исследование содержания ТМ в укосах отдельных агроботанических групп подтверждает основные тенденции, выявленные при изучении общих укосов, а именно: различие содержания Ni на фоновых эталонных площадях Баймакской и Сибайской биогеохимических провинций, имеющее естественную природу, а также вызванный загрязнением рост содержания Cu, Zn по мере приближения к горнопромышленным объектам. Изучение элементного состава агроботанических групп позволяет выявить естественные различия содержания Zn и Cd в укосах на фоновых ЭП двух провинций, а также увеличение содержания Fe вблизи промышленных объектов, связанное с техногенной эмиссией этого элемента.

Таблица 15. Содержание химических элементов в укосах агроботанических групп, мг/кг сухого вещества; в числителе — среднее, в знаменателе — минимум и максимум (Опекунова и др., 2015а, б, с дополнениями)

Агроботаническая группа	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd
Фоновая ЭП Баймакской провинции							
Злаки	<u>1,7</u> 0,6-2,7	<u>17,4</u> 7,5-31,3	<u>159</u> 57-222	<u>23,8</u> 7,0-39,4	<u>4,4</u>	<u>0,27</u>	<u>0,02</u> 0,003-0,03
Разнотравье	<u>5,8</u> 4,7-7,5	<u>35,9</u> 25,6-42	<u>128</u> 32-204	<u>48,8</u> 12,9-79	<u>2,5</u> 1,2-4,3	<u>1,5</u> 0,7-2,4	<u>0,03</u> <0,001-0,1
Ветошь	<u>4,1</u> 1,3-6,6	<u>20,9</u> 7,1-34,7	<u>315</u> 90-697	<u>70</u> 9,2-146	<u>3,7</u> 1,8-6,2	<u>2,3</u> 1,2-3,5	<u>0,04</u> 0,003-0,072
Фоновая ЭП Сибайской провинции							
Злаки	<u>2,3</u> 1,4-3,2	<u>17,2</u> 4,3-24,7	<u>89</u> 27-235	<u>23</u> 7-40	<u>0,43</u> 0,01-1,05	<u>0,83</u> <0,001-2,5	<u>0,01</u> 0,001-0,03
Разнотравье	<u>8,9</u> 3,4-18,7	<u>59</u> 12-105	<u>169</u> 34-735	<u>48</u> 12-98	<u>0,91</u> 0,01-2,0	<u>1,3</u> <0,001-2,5	<u>0,2</u> <0,001-0,4
Осоки	<u>2,7</u> 0,9-4,5	<u>8,5</u> 3-15	<u>51</u> 11,5-92	<u>19</u> 8,7-33	<u>1,25</u> 0,01-2,0	<u>0,24</u> <0,01-0,95	<u>0,01</u> 0,001-0,02
Ветошь	<u>8,9</u> 4,2-15,6	<u>53</u> 22-96	<u>169</u> 58-1577	<u>48</u> 28-97	<u>0,9</u> 0,5-2,9	<u>3,0</u> <0,01-4,3	<u>0,19</u> 0,001-0,3
Умеренно загрязненная ЭП (водосбор оз. Култубан)							
Злаки	<u>1,3</u> 1,0-2,0	<u>6,7</u> 4,0-10,0	<u>31,3</u> 9,0-72	<u>21,0</u> 7,0-43	<u>0,5</u> 0,3-1,3	<u>0,1</u> <0,001-0,3	<u>0,004</u> <0,001-0,01
Разнотравье	<u>4,3</u> 3,0-7,0	<u>23</u> 13-42	<u>38,5</u> 23,0-59	<u>42</u> 19-85	<u>0,3</u> <0,01-0,8	<u>0,8</u> <0,01-2,0	<u>0,1</u> <0,001-0,2
Осоки	<u>10,5</u> 1-20	<u>18</u> 3-33	<u>29,5</u> 11-48	<u>39</u> 10-68	<u>0,70</u> <0,001-1,4	<u>0,001</u> <0,001-0,001	<u>0,001</u> <0,001-0,001
Ветошь	<u>9,8</u> 7,0-12,4	<u>35,7</u> 21,0-46	<u>81</u> 57-95	<u>234</u> 16-659	<u>1,4</u> 1,2-1,7	<u>7,2</u> <0,001-9,8	<u>0,1</u> <0,001-0,1
Загрязненная ЭП (нижнее течение р. Карагайлы)							
Злаки	<u>3,3</u> 1,0-7,0	<u>23,2</u> 9,0-56,7	<u>133</u> 44-345	<u>17,6</u> 1,9-43,7	<u>1,1</u> 0,3-3,1	<u>0,01</u> <0,001-2,5	<u>_____</u> <0,001-0,008
Разнотравье	<u>23,8</u> 10,0-50	<u>54,4</u> 36,7-69	<u>214</u> 88-530	<u>27,3</u> 14,7-61	<u>1,6</u> 0,3-2,7	<u>2,4</u> 1,7-4,1	<u>_____</u> <0,001-0,21
Ветошь	<u>20,6</u> 7,0-41	<u>41</u> 17-62	<u>542</u> 53-2750	<u>31,3</u> 8,4-76	<u>1,6</u> 0,2-3,2	<u>1,5</u> <0,001-3,4	<u>_____</u> <0,001-0,116

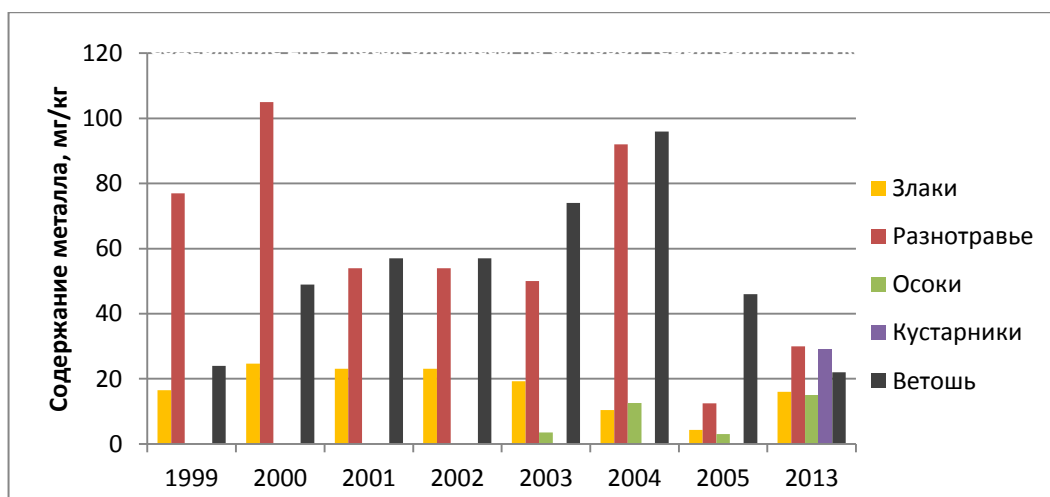


Рис. 38. Содержание Zn в укосах различных агроботанических групп (фоновая ЭП Сибайской провинции)

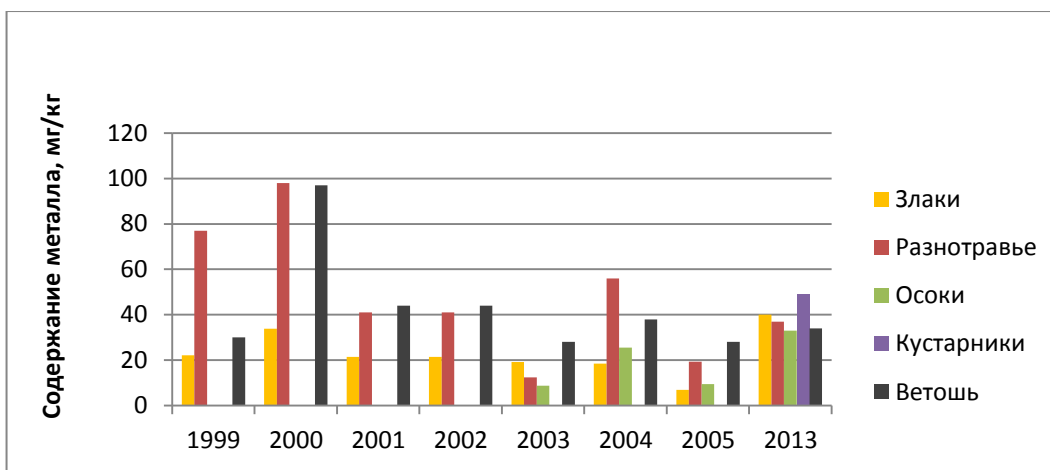


Рис. 39. Содержание Mn в укосах различных агроботанических групп (фоновая ЭП Сибайской провинции)

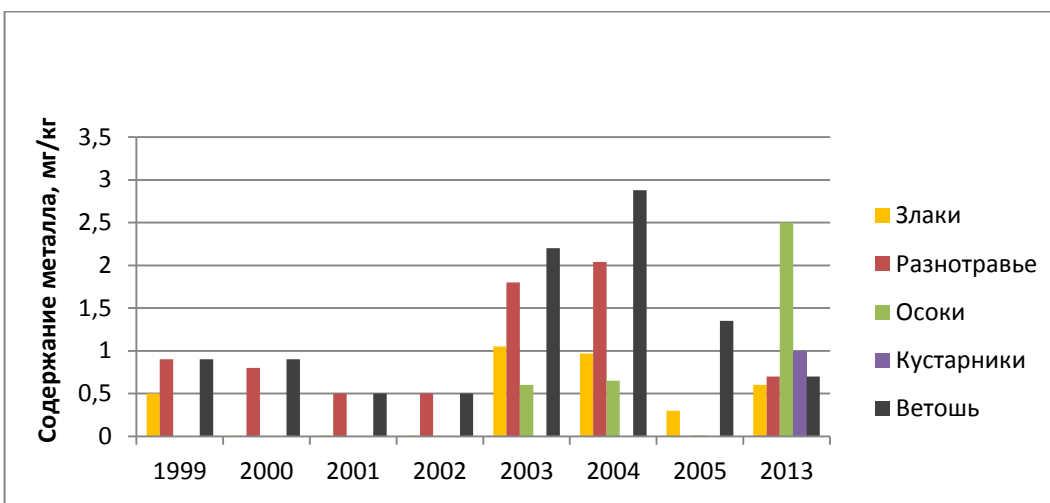


Рис. 40. Содержание Ni в укосах различных агроботанических групп (фоновая ЭП Сибайской провинции)

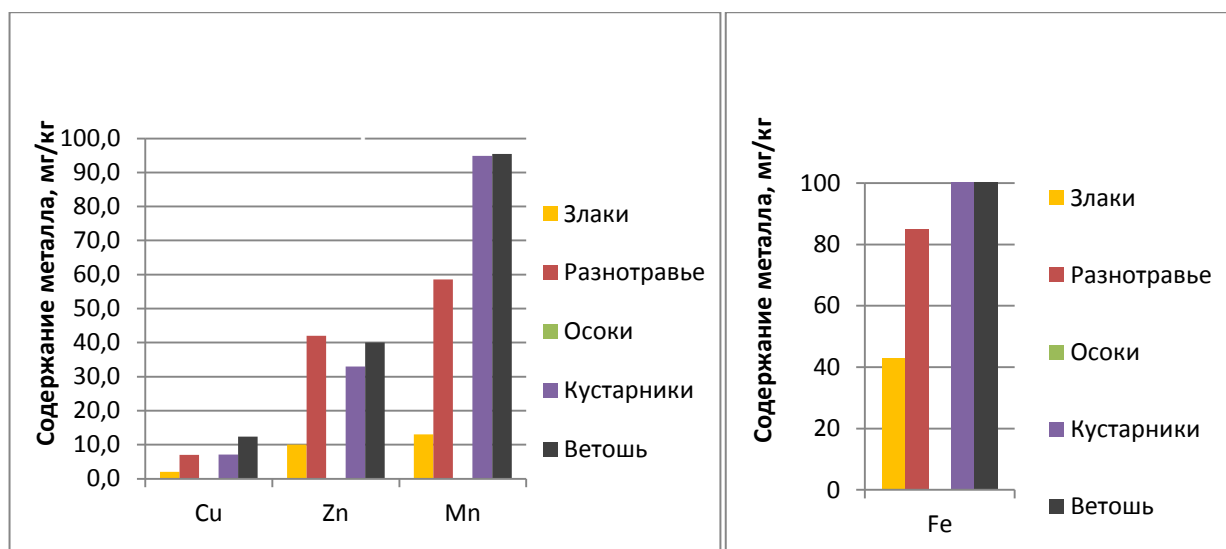


Рис. 41. Содержание Cu, Zn, Mn, Fe в укосах различных агрофитоценозов (умеренно загрязненная ЭП)

Как было отмечено выше, для представителей одного биологического вида характерна большая однородность химического состава, чем для общих укосов или укосов отдельных агрофитоценозов, представляющих собой, соответственно, образцы фитоценоза и определенной агрофитоценозовой группы. Вместе с тем возникает проблема выбора вида-индикатора. Фитоиндикация загрязнений представляет собой активно развивающееся научное направление (Растения в экстремальных условиях..., 1983; Бурдин, 1985; Биоиндикация загрязнений наземных экосистем, 1988; Ильин, 1991; Лянгузова, 1990; Ярмишко, 1997; Скарлыгина-Уфимцева, 2000; Черненко, 2002; Никонов и др., 2004; Кулагин, Шагиева, 2005; Жиров, 2007; Kabata-Pendias, 2011; Опекунова, 2004, 2016; Бузмаков и др., 2016 и др.), выработавшее в том числе и критерии отбора видов-индикаторов. В частности, А.М. Степанов (1988) приводит следующие критерии: широкий ареал, эврипотность, антисинантропность, индикаторная пластичность, достаточно большая биомасса, простота сбора и учета, а также изученность вида и внутривидовых таксонов.

Необходимо учитывать, что в отношении накопления каждого химического элемента виды растений подразделяются на неадаптированные, погибающие при превышении концентрациями элемента фоновых значений, и адаптированные, способные выдерживать повышенные концентрации элементов. Среди адаптированных выделяются индифферентные виды, содержание изучаемого элемента в которых практически постоянно, и виды-концентраторы, накапливающие элемент по мере роста его содержания в окружающей среде (Опекунова, 2016). Для фитоиндикационных исследований загрязнения тяжелыми металлами, основанных на изучении элементного состава растений, необходимы виды-концентраторы.

К числу видов-индикаторов, использующихся 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). Из числа распространенных гидрофитов отражает увеличение содержания некоторых ТМ в субстрате *Phragmites australis* (Базарова, 2014; Иванова, 2012; Куриленко, Осмоловская, 2007; Бактыбаева и др., 2011; Бактыбаева, 2014; Минкина и др., 2017; Bonanno, 2011; Vymazal et al., 2009; Maddison et al., 2009; Philips et al., 2015; Liu et al., 2010; Salem et al., 2014 и др.). Существенных различий в накоплении ТМ стеблями и листьями полыней и тростника не обнаружено, что позволяет использовать надземные побеги целиком (Скарлыгина-Уфимцева и др., 1976; Опекунова и др., 2017б).

На исследованной территории из рассмотренных видов (*Artemisia austriaca*, *Thymus marschallianus*, *Veronica incana*, *Salvia stepposa*, *Galium verum*, *Phlomis tuberosa*) наиболее высокими концентрациями Cu, Zn, Mn отличается ***Artemisia austriaca*** (рис. 42, 43). Она также является наиболее распространенным и эвритопным из перечисленных индикаторных видов и представлена практически во всех исследованных фациях. В пределах района исследования содержания Cu и Zn в побегах *Artemisia austriaca* выше по сравнению с европейской частью России (Mandzhieva et al., 2015), что объясняется влиянием рудной минерализации. Содержание Ni в побегах *Artemisia austriaca* выше на фоновой ЭП Баймакской провинции, а содержания Zn и Cd — на фоновой ЭП Сибайской провинции (табл. 16), что связано с естественными геохимическими особенностями и аналогичным различием концентраций перечисленных металлов в почве. На умеренно загрязненной ЭП содержание Cu и Zn в *Artemisia austriaca* повышено по сравнению с фоновыми значениями, что отражает техногенное поступление Cu и Zn в почву. На загрязненной ЭП вблизи объектов горнорудного комплекса с 1998 г. до середины 2000-х гг. наблюдались более высокие содержания Cu, Zn, Fe в *Artemisia austriaca* по сравнению с умеренно загрязненной ЭП. Позже, вероятно, по причине прекращения добычи руды в Сибайском карьере (2004 г.), концентрации этих элементов в побегах *Artemisia austriaca* на загрязненной ЭП снизились до уровня, характерного для умеренно загрязненной ЭП (табл. 16). Содержание Mn в *Artemisia austriaca* на загрязненной ЭП ниже, чем на умеренно загрязненной ЭП, что отражает естественное снижение концентрации этого металла в почве.

Veronica incana характеризуется наиболее высокими содержаниями Zn (наряду с *Artemisia austriaca*) и Ni среди изученных индикаторных видов растений (рис. 42, 43). Концентрация Fe, Ni, Cr в побегах *Veronica incana* на фоновой ЭП Баймакской провинции выше, чем на фоновой ЭП Сибайской, что представляет собой проявление естественных

геохимических различий провинций. На умеренно загрязненной ЭП содержания Cu и Zn в *Veronica incana* выше, чем на фоновой ЭП Сибайской провинции, содержание Fe, напротив, ниже. На загрязненной ЭП содержание Cu, Zn и Fe в *Veronica incana* выше, а Mn и Ni — ниже, чем на умеренно загрязненной ЭП (табл. 17). Рост концентраций Cu, Zn и, в меньшей степени, Fe по мере приближения к горнопромышленным объектам отражает загрязнение почвы этими металлами, а различия содержания Mn и Ni — естественные биогеохимические особенности.

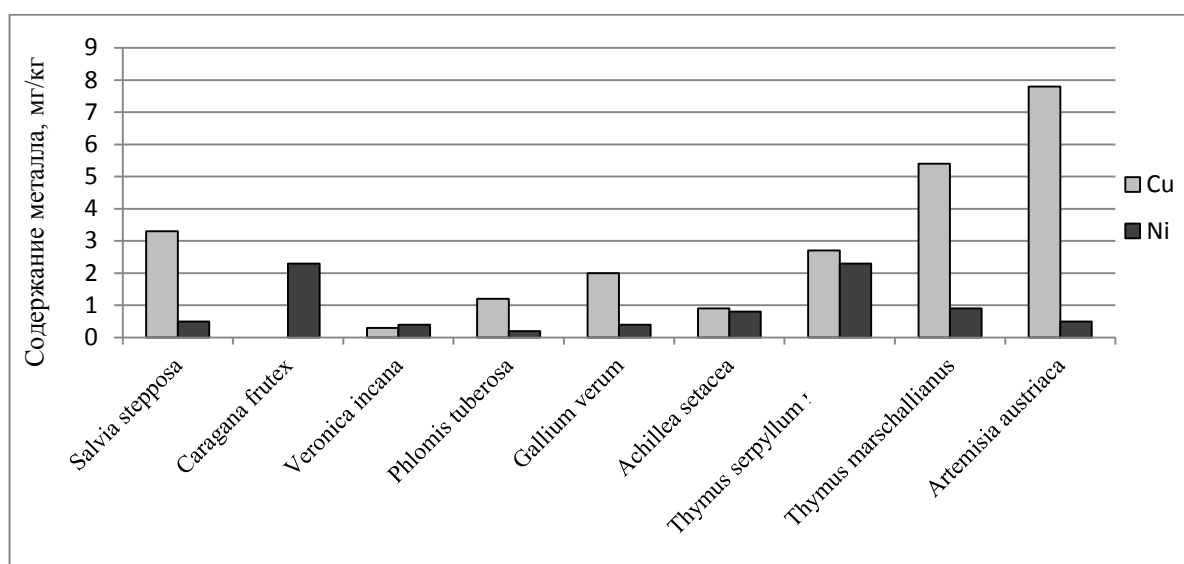


Рис. 42. Содержание Cu и Ni в побегах индикаторных видов растений (фоновая ЭП Сибайской провинции)

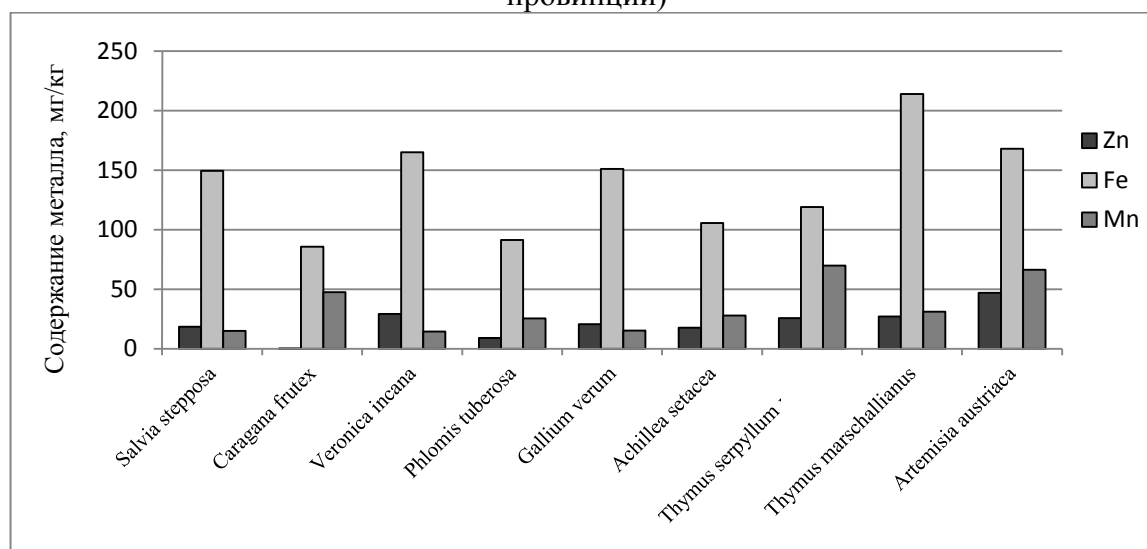


Рис. 43. Содержание Zn, Fe, Mn в побегах индикаторных видов растений (фоновая ЭП Сибайской провинции)

Thymus marschallianus характеризуется наиболее высоким содержанием Fe среди изученных индикаторных видов, по содержанию Cu и Zn он занимает третье место после *Artemisia austriaca* и *Veronica incana* (рис. 42, 43). Содержания Ni и Cr в *Thymus marschallianus* на фоновой ЭП Баймакской провинции выше, чем на фоновой ЭП Сибайской провинции. На

умеренно загрязненной ЭП содержания Zn, Mn, Cd, Pb и Co выше, а Fe и Cr — ниже, чем на фоновой ЭП Сибайской провинции. На загрязненной ЭП для *Thymus marschallianus* отмечается более высокое по сравнению с прочими ЭП содержание Cu и Fe, и более низкое содержание Mn по сравнению с умеренно загрязненной ЭП (табл. 18). Рост содержания Cu, Zn, Fe в *Thymus marschallianus* на подверженных загрязнению ЭП обусловлен техногенным поступлением этих элементов. Различия содержания Ni и Mn в *Thymus marschallianus* на различных ЭП являются следствием естественного изменения их концентрации в почве.

Таблица 16. Содержание ТМ в *Artemisia austriaca*, мг/кг (в числителе — среднее значение и доверительный интервал, в знаменателе — минимум и максимум)

Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Co	Cr
Фоновая ЭП Баймакской провинции, 2004–16 гг., $n = 22$								
$\frac{11.39 \pm 2.00}{6,20-24,0}$	$\frac{29.5 \pm 4.88}{15,7-54}$	$\frac{107 \pm 32}{9,3-275}$	$\frac{84 \pm 30}{14-315}$	$\frac{1.74 \pm 0.36}{0,60-3,40}$	$\frac{1.03 \pm 0.22}{0,48-1,90}$	$\frac{0.34 \pm 0.08}{0,06-0,71}$	$\frac{0.28 \pm 0.07}{0,05-0,50}$	$\frac{0.40 \pm 0.17}{<0,05-1,01}$
Фоновая ЭП Сибайской провинции, 1999–2016 гг., $n = 86$								
$\frac{13.0 \pm 0.86}{2,80-23}$	$\frac{50.0 \pm 4.6}{11,1-154}$	$\frac{88 \pm 20}{6,6-268}$	$\frac{51 \pm 15}{7,0-252}$	$\frac{1.20 \pm 0.28}{0,20-4,60}$	$\frac{1.60 \pm 1.06}{<0,05-20,9}$	$\frac{0.66 \pm 0.06}{<0,05-3,5}$	$\frac{0.19 \pm 0.06}{<0,05-0,62}$	$\frac{0.59 \pm 0.25}{<0,05-3,70}$
Умеренно загрязненная ЭП (водосбор оз. Култубан), 2002–16 гг., $n = 52$								
$\frac{15.50 \pm 1.46}{2,73-29,10}$	$\frac{63 \pm 6,4}{13,7-146}$	$\frac{78 \pm 25}{9,0-608}$	$\frac{69 \pm 16}{8,8-260}$	$\frac{1.16 \pm 0.26}{<0,05-4,3}$	$\frac{1.02 \pm 0.17}{<0,05-2,51}$	$\frac{0.57 \pm 0.14}{0,06-3,20}$	$\frac{0.24 \pm 0.07}{<0,05-0,90}$	$\frac{0.61 \pm 0.21}{0,09-2,38}$
Загрязненная ЭП (водосбор р. Карагайлы, нижнее течение), 1998–2016 гг., $n = 17$								
$\frac{20.6 \pm 5.65}{7,80-41,5}$	$\frac{69 \pm 23,5}{18-164}$	$\frac{242 \pm 128}{29,7-575}$	$\frac{37 \pm 29}{14-111}$	$\frac{1.56 \pm 0.94}{0,50-3,10}$	$\frac{1.83 \pm 0.84}{0,40-3,60}$	$\frac{0.31 \pm 0.07}{<0,05-0,3}$	$\frac{0.27 \pm 0.11}{0,08-0,43}$	$\frac{0.46 \pm 0.35}{0,03-0,80}$

Таблица 17. Содержание ТМ в *Veronica incana*, мг/кг (в числителе — доверительный интервал, в знаменателе — минимум и максимум)

Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Co	Cr
Фоновая ЭП Баймакской провинции, 2001–2015 гг., $n = 5$								
$\frac{6.20 \pm 1.78}{4,90-7,90}$	$\frac{26.0 \pm 8.6}{21-35}$	$\frac{247 \pm 61}{183-280}$	$\frac{68 \pm 70}{32-141}$	$\frac{2.18 \pm 0.80}{1,7-3,0}$	$\frac{1.17 \pm 0.71}{0,41-1,50}$	$\frac{0.05 \pm 0.05}{<0,05-0,11}$	$\frac{0.09 \pm 0.19}{<0,05-0,29}$	$\frac{1.01 \pm 1.19}{<0,05-1,99}$
Фоновая ЭП Сибайской провинции, 1999–2015 гг., $n = 30$								
$\frac{5.40 \pm 0.51}{2,10-9,4}$	$\frac{30.7 \pm 3.1}{7,5-49}$	$\frac{141 \pm 34}{13,2-351}$	$\frac{23.9 \pm 4.3}{5,08-67}$	$\frac{1.35 \pm 0.41}{0,4-4,3}$	$\frac{1.05 \pm 0.36}{<0,05-3,96}$	$\frac{0.08 \pm 0.05}{<0,05-0,51}$	$\frac{0.13 \pm 0.07}{<0,05-0,65}$	$\frac{0.27 \pm 0.16}{<0,05-1,2}$
Умеренно загрязненная ЭП (водосбор оз. Култубан), 2002–15 гг., $n = 47$								
$\frac{7.06 \pm 0.69}{3,77-18,9}$	$\frac{39 \pm 4.3}{16,3-69}$	$\frac{100 \pm 25}{11-311}$	$\frac{31.4 \pm 5.8}{6,7-92}$	$\frac{1.69 \pm 0.48}{0,43-6,0}$	$\frac{0.98 \pm 0.27}{<0,05-2,7}$	$\frac{0.07 \pm 0.02}{<0,05-0,5}$	$\frac{0.15 \pm 0.13}{<0,05-1,28}$	$\frac{0.27 \pm 0.21}{<0,05-1,7}$
Загрязненная ЭП (водосбор р. Карагайлы, нижнее течение), 2000–16 гг., $n = 5$								
$\frac{13.1}{6,2-23}$	$\frac{64}{48-78}$	$\frac{179}{45-344}$	$\frac{11.7}{5,5-22,1}$	$\frac{0.6}{0,4-0,8}$	$\frac{0.6}{<0,001-0,9}$	$\frac{0.2}{0,2-0,2}$	-	-

Таблица 18. Содержание ТМ в *Thymus marschallianus*, мг/кг (в числителе — доверительный интервал, в знаменателе — минимум и максимум)

Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Co	Cr
Фоновая ЭП Баймакской провинции, 2004–15 гг., $n = 13$								
$\frac{6.22 \pm 1.10}{4,10-10,3}$	$\frac{31.8 \pm 12.1}{17,2-95}$	$\frac{132 \pm 53}{15,9-280}$	$\frac{42.3 \pm 19.3}{15,1-141}$	$\frac{2.41 \pm 0.59}{1,7-4,2}$	$\frac{1.28 \pm 0.63}{0,41-1,5}$	$\frac{0.14 \pm 0.10}{<0,05-0,39}$	$\frac{0.08 \pm 0.10}{<0,05-0,29}$	$\frac{1.14 \pm 1.07}{0,67-1,99}$
Фоновая ЭП Сибайской провинции, 1999–2015 гг., $n = 24$								
$\frac{5.62 \pm 0.69}{3,00-12,3}$	$\frac{32.5 \pm 5.5}{13,2-160}$	$\frac{147 \pm 54}{22-466}$	$\frac{51 \pm 22}{10,6-191}$	$\frac{1.68 \pm 0.44}{0,72-3,60}$	$\frac{1.45 \pm 0.59}{<0,001-3,5}$	$\frac{0.04 \pm 0.04}{<0,001-0,30}$	$\frac{0.12 \pm 0.05}{<0,05-0,25}$	$\frac{0.38 \pm 0.63}{<0,05-2,1}$
Умеренно загрязненная ЭП (водосбор оз. Култубан), 2005–13 гг., $n = 14$								
$\frac{5.71 \pm 3.09}{0,11-11}$	$\frac{72 \pm 15}{34-111}$	$\frac{114 \pm 52}{34-244}$	$\frac{98 \pm 41}{22-216}$	$\frac{2.10 \pm 0.80}{1,0-5,0}$	$\frac{2.14 \pm 1.37}{<0,05-3,4}$	$\frac{0.11 \pm 0.09}{<0,05-0,30}$	$\frac{0.05 \pm 0.15}{<0,05-0,19}$	$\frac{0.11 \pm 0.18}{<0,05-0,20}$
Загрязненная ЭП (водосбор р. Карагайлы, нижнее течение), 2004–2013 гг., $n = 4$								
$\frac{16.2}{10,1-25,4}$	$\frac{61}{28,7-83}$	$\frac{699}{248-1470}$	$\frac{47.8}{20,9-76}$	$\frac{2.0}{1,3-2,8}$	$\frac{0.94}{<0,001-1,5}$	$\frac{0.1}{0,03-0,1}$	-	-

Содержания ТМ в побегах *Phragmites australis* (табл. 19) лежат в границах диапазонов значений, типичных для данного вида, причем содержания Cu и Zn находятся у верхней границы соответствующих диапазонов (Бактыбаева и др., 2011; Бактыбаева, 2014; Bonanno, 2011; Vymazal et al., 2009; Maddison et al., 2009; Philips, Human, Adams, 2015; Liu et al., 2010; Salem et al., 2014; Базарова, 2014; Иванова, 2012; Куриленко, Осмоловская, 2007 и др.). Концентрация Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd, Co, Pb в побегах *Phragmites australis* на оз. Талкас (фоновая ЭП Баймакской провинции) и оз. Култубан (умеренно загрязненная ЭП, Сибайская провинция) не различается. Содержание Mn выше в образцах на оз. Култубан, что отражает естественные геохимические особенности. Для образцов *Phragmites australis*, собранных на р. Карагайлы, характерны повышенные содержания Zn, Cd, Cu, что является следствием роста содержания данных элементов в воде, донных осадках и почвах вблизи горнопромышленных объектов в результате загрязнения.

Таблица 19. Содержание ТМ в образцах *Phragmites australis*, мг/кг (в числителе — среднее значение, в знаменателе — минимум и максимум)

Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Co	Cr
Фоновая ЭП Баймакской биогеохимической провинции (оз. Талкас)								
<u>2,30</u> 2,05-2,54	<u>10,2</u> 9,95-10,5	<u>35,9</u> 33,6-38,2	<u>59</u> 47,4-72	<u>0,52</u> 0,51-0,52	<u>0,54</u> 0,44-0,64	<u>0,02</u> 0,02-0,03	<u>0,05</u> 0,04-0,07	<u>0,29</u> 0,286-0,294
Умеренно загрязненная ЭП (оз. Култубан)								
<u>1,40</u> 0,85-2,32	<u>9,49</u> 6,56-14,8	<u>40,6</u> 29,7-50,3	<u>127</u> 95-178	<u>0,47</u> 0,32-0,74	<u>0,22</u> 0,08-0,33	<u>0,02</u> 0,01-0,02	<u>0,02</u> <0,01-0,05	<u>0,21</u> 0,17-0,27
Загрязненная ЭП (водосбор р. Карагайлы), верхнее течение*								
2,74	75	35,2	23,9	0,31	0,11	0,016	0,025	0,330
Загрязненная ЭП (водосбор р. Карагайлы), верхнее течение, ок. места сброса карьерных вод*								
6,33	93	61,2	147	0,42	0,86	0,029	0,064	0,240
Загрязненная ЭП (водосбор р. Карагайлы), среднее течение, спущенный пруд*								
5,96	91	47,6	211	0,43	0,18	0,077	<0,05	0,432

* n=1

Основным источником ТМ для наземных растений является почва, для водных — поверхностные воды и донные осадки. Как было отмечено выше, на исследованной территории содержание ТМ в почвах и донных осадках формируется под влиянием горных пород и техногенного загрязнения (см. табл. 4, 6). Можно ожидать, что они же определяют концентрации изученных химических элементов в растениях. Данное предположение подтверждается результатами факторного анализа содержаний ТМ в побегах растений методом главных компонент (табл. 20).

Техногенное загрязнение со стороны объектов горнорудного комплекса является одним из основных факторов концентрации изученных химических элементов как в укосах, так и в побегах растений индикаторных видов. Фактор объединяет Cu и Zn (*Artemisia austriaca*, *Veronica incana*), Cu, Zn и Fe (общие укосы), либо Zn и Co (*Thymus marschallianus*). Вес фактора

составляет 17–22%. Породный фактор объединяет Fe, Cr и Ni. Он выражен слабее, чем при анализе концентраций ТМ в почвах и донных осадках, проявляется не для всех индикаторных видов, его вес составляет 14–31% (табл. 20).

В целом для содержания изученных ТМ в растениях характерен меньший суммарный вес факторов, объединяющих 2 и более элемента. Это, по всей видимости, является следствием саморегуляции химического состава живыми организмами, предполагающей возможность активного избирательного поглощения и выведения элементов (или препятствия таковому) в соответствии с генетическими особенностями растения. Диапазон содержания каждого химического элемента в организме растения может варьироваться в зависимости от принадлежности к биологическому виду (иногда — к популяции), фенофазы, возраста и других условий. Для химических элементов, содержания которых в почвах (или в донных осадках) коррелируют между собой, может быть не характерна корреляция содержаний в растении.

Таблица 20. Парагенезисы химических элементов в обобщенных факторных нагрузках, отвечающие за распределение ТМ в укосах надземной фитомассы и индикаторных видах растений

Фактор	Нагрузка	Вес, %
Укосы надземной фитомассы, n=49		
Загрязнение	<u>Cu₈₁ Zn₉₆ Fe₄₂</u>	20
Породный фактор	<u>Cr₉₃ Fe₄₄ Ni₃₆</u>	14
Cu и Co	<u>Co₉₇ Cu₄₁</u>	13
<i>Artemisia austriaca</i> , n=124		
Загрязнение*	<u>Cu₉₀ Zn₇₈</u>	18
<i>Veronica incana</i> , n=84		
Загрязнение*	<u>Zn₉₆ Cu₇₃</u>	17
<i>Thymus marschallianus</i> , n=42		
Породный фактор	<u>Fe₈₂ Pb₇₂ Cd₇₂ Cr₅₉ Cu₄₅ Ni₄₄ Zn₄₁</u>	31
Загрязнение	<u>Cr₅₀</u> <u>Zn₇₉ Co₇₈</u>	22

* — прочие факторы не группируют химические элементы

Таким образом, на исследованной территории содержание ТМ в растениях отражает как естественные особенности (высокое содержание Cu и Zn; различия содержания Ni, Zn, Cd в биогеохимических провинциях), так и техногенное поступление Cu, Zn, Fe в ПТК вблизи горнопромышленных объектов. Вместе с тем влияние состава горных пород и загрязнения на содержания ТМ в растениях меньше, чем на их содержания в почвах и донных осадках, причиной чего является саморегуляция растениями элементного состава организма.

3.5. Особенности содержания тяжелых металлов в мышцах рыб

Биогеохимические исследования аквальной составляющей ландшафта предполагают изучение представителей различных групп гидробионтов. Выбор зависит от задач исследования. Принимаются во внимание таксономическое положение (прокариоты, простейшие, водоросли, высшие растения-макрофиты, моллюски, членистоногие, рыбы и др.), положение в трофической цепи (продуценты, консументы 1-го, 2-го порядка, реже редуценты), пространственное положение в водном объекте (планктон, нектон, бентос). В рамках данного исследования представляется целесообразным помимо упомянутого выше гидрофита *Phragmites australis* рассмотреть представителей ихтиофауны, представляющих другие звенья пищевой цепи и непосредственно употребляемых в пищу человеком.

В оз. Талкас (фоновая ЭП Баймакской биогеохимической провинции) и оз. Култубан (умеренно загрязненная ЭП) встречаются щука (*Esox lucius*), окунь (*Perca fluviatilis*), карась серебряный (*Carassius gibelio*), карп (*Cyprinus carpio*), линь (*Tinca tinca*), сом (*Silurus glanis*) и др. В оз. Култубан осуществляется рыбоводство. Щука, окунь и серебряный карась являются одними из наиболее многочисленных и активно вылавливаемых видов. Содержание ТМ в мышцах рыб, как правило, ниже, чем в печени, жабрах и некоторых других органах, однако за счет большой доли мышц в общей массе организма, именно мышцы характеризуются наибольшими запасами ТМ (Алабастер, Ллойд, 1984). Кроме того, именно мышцы употребляются в пищу человеком. Поэтому, с точки зрения изучения массообмена ТМ именно мышцы представляют наибольший интерес.

Считается, что наиболее доступной для живых организмов и, соответственно, наиболее токсичной формой ТМ является ионная (Campbell, 1995; McDonald and Wood, 2001; Health, 2002). Концентрация ионов ТМ в водоемах зависит от pH, минерализации и содержания органического вещества. Кроме того, доступность ТМ для рыб обратно пропорциональна жесткости воды, поскольку ион Ca^{2+} создает положительный заряд на поверхности жабр рыб, препятствующий поступлению других катионов (Hollis et al., 2000). Таким образом, в природных условиях (за исключением водоемов с мягкой водой, а также очень низким содержанием органики и взвешенных веществ) токсичность ряда ТМ ниже, чем можно было предполагать на основании лабораторных экспериментов (Алабастер, Ллойд, 1984).

Содержание изученных ТМ в мышечной ткани щуки *Esox lucius*, карася *Carassius gibelio*, окуня *Perca fluviatilis* сопоставимо с опубликованными значениями для оз. Култубан, близко расположенных и удаленных водотоков и водоемов (табл. 21; Аминева, 2011; Бикташева, 2009; Галатова и др., 2008; Попов и др., 2014; Ваганов, 2011;

Таблица 21. Содержание ТМ в мышцах рыб (в числителе - среднее и доверительный интервал, в знаменателе - минимум и максимум)

Вид	Водный объект	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Co	Cr
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>Perca fluviatilis</i>	мг/кг сырой массы	оз. Талкас (фоновая ЭП Баймакской провинции), $n = 6$	$0,46 \pm 0,30$ 0,06-0,91	$4,40 \pm 0,93$ 3,49-6,22	$3,79 \pm 0,65$ 2,84-4,74	< 0,05	$0,29 \pm 0,52$ < 0,05-1,58	$0,24 \pm 0,33$ < 0,05-1,02	$0,29 \pm 0,26$ < 0,05-0,71	$0,26 \pm 0,18$ 0,03-0,57
		оз. Култубан (умеренно загрязненная ЭП), $n = 5$	$0,08 \pm 0,07$ < 0,05-0,21	$3,23 \pm 0,45$ 2,64-3,79	$5,40 \pm 2,35$ 3,03-9,60	$0,02 \pm 0,01$ < 0,05-0,35	$0,13 \pm 0,12$ < 0,05-0,35	$0,07 \pm 0,04$ < 0,05-0,12	$0,08 \pm 0,01$ 0,07-0,10	$0,30 \pm 0,17$ 0,11-0,60
		р. Уй, г. Троицк (Галатова и др., 2008)	-	$5,80 \pm 0,21$	$10,6 \pm 0,99$	$0,94 \pm 0,06$	-	-	-	-
		оз. Чаны (Попов и др., 2014)	$0,34$	6	6	$0,46$	-	$< 0,05$	$0,001$	-
		р. Яхрома (Вундцеттель, 2013)	$20,3$	$195,6$	-	-	-	$2,8$	-	-
		р. Обь (Попов и др., 2014)	$< 0,4$	$7,4$	21	$0,7$	-	$0,5$	$0,01$	-
	мг/кг сухой массы	Оз. Талкас (фоновая ЭП Баймакской провинции), $n = 6$	$2,05 \pm 1,74$ 0,28-4,03	$19,8 \pm 5,3$ 15,9-27,5	$17,1 \pm 3,75$ 12,9-20,9	< 0,05	$1,32 \pm 3,05$ < 0,05-7,2	$1,07 \pm 1,97$ < 0,05-4,7	$1,31 \pm 1,51$ < 0,05-3,16	$1,17 \pm 1,07$ 0,12-2,50
		Оз. Култубан (умеренно загрязненная ЭП), $n = 5$	$0,35 \pm 0,51$ 0,02-1,04	$14,7 \pm 3,3$ 11,4-17,4	$24,9 \pm 17,0$ 13,3-47,5	$0,10 \pm 0,07$ < 0,05-0,17	$0,57 \pm 0,74$ 0,02-1,52	$0,33 \pm 0,25$ 0,09-0,53	$0,38 \pm 0,10$ 0,30-0,49	$1,04 \pm 0,50$ 0,49-1,47
		Магнитогорское вдхр. (Давыдова и др., 2009)	$1,3 \pm 0,19$	$11,8 \pm 1,04$	$16,0 \pm 2,81$	$2,5 \pm 0,28$	$1,0 \pm 0,09$	$0,23 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,043$
		р. Миасс (Давыдова и др., 2012)	$0,6-1$	$10,2-13,9$	$14,5-34,8$	$5,4-11,2$	$2,6-4,9$	$0,9-1,5$	$0,1-0,1$	$0,8-1,5$
		Воткинское вдхр., р. Сылта, р. Мулянка (Гилева и др., 2014б)	$2,8-5,4$	$8,3-123$	-	$11,0-161$	$1,1-4,4$	$0,1-1,3$	-	$0,2-1,6$
		Камское и Воткинское вдхр., р. Сылта (Гилева и др., 2014а)	$0,97-2,56$	$1,8-17,7$	-	$0,58-3,30$	$0,10-0,40$	$0,05-1,62$	-	$0,08-0,12$
		Озера на границе РФ, Финляндии и Норвегии (Amundsen et al., 1997)	$2-10$	$15-25$	-	-	$0,5-1,7$	-	$0,9$	-
		р. Печора (Allen-Gil et al., 1995)	$0,01 \pm 0,003$	23 ± 2	-	-	-	$0,10 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,02$	-
<i>Carassius gibelio</i>	мг/кг сырой массы	Оз. Култубан (умеренно загрязненная ЭП), $n = 9$	$0,34 \pm 0,10$ 0,06-0,58	$8,92 \pm 1,32$ 4,91-10,9	$8,76 \pm 1,55$ 5,78-12,3	$0,09 \pm 0,04$ < 0,05-0,16	$0,49 \pm 0,37$ 0,04-1,81	$0,11 \pm 0,04$ < 0,05-0,22	< 0,05	$0,07 \pm 0,05$ < 0,05-0,19
		оз. Култубан (Аминева, 2011)	$1,92 \pm 0,05$	$3,54 \pm 0,28$	-	-	-	$0,03 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,01$	-
		оз. Чаны (Попов и др., 2014)	$0,56$	30	$8,3$	$0,3$	-	$0,03$	$0,001$	-
		р. Яхрома (Вундцеттель и др., 2013)	$71,9$	$97,7$	-	-	$29,2$	$5,4$	$7,5$	-
		р. Амур, оз. Удиль, р. Лимури (Чухлебowa, Панасенко, 2010)	$0,4-1,7$	$17,1-31,7$	$15,6-20,3$	$0,6-1,4$	-	$0,03-0,1$	$0,01-0,02$	-
	мг/кг сухой массы	Оз. Култубан (умеренно загрязненная ЭП), $n = 9$	$1,55 \pm 0,57$ 0,22-2,73	$39,9 \pm 6,73$ 25,4-51	$39,6 \pm 9,61$ 25,9-64	$0,41 \pm 0,20$ < 0,05-0,70	$2,23 \pm 1,97$ 0,19-8,33	$0,48 \pm 0,23$ < 0,05-1,12	$0,32 \pm 0,27$ < 0,05-0,98	$0,55 \pm 0,18$ 0,21-0,88
		Магнитогорское вдхр. (Давыдова и др., 2009)	$0,69 \pm 0,13$	$15,7 \pm 0,75$	$17,4 \pm 1,39$	$2,7 \pm 0,67$	$0,92 \pm 0,08$	$0,22 \pm 0,053$	$0,18 \pm 0,04$	$0,39 \pm 0,030$
		оз. Кровелецкое, р. Кипарисовка, р. Лебединая (Марченко и др., 2011)	-	$38,1-139$	$14,9-53,2$	$1,1-5,8$	$0,2-0,7$	-	-	-

Таблица 21. Содержание ТМ в мышцах рыб; в числителе - среднее и доверительный интервал, в знаменателе - минимум и максимум
(продолжение)

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Esox lucius	мг/кг сырой массы	Оз. Култубан (умеренно загрязненная ЭП), $n = 7$	$\frac{0,16 \pm 0,03}{0,11-0,23}$	$\frac{4,34 \pm 0,65}{3,26-5,34}$	$\frac{4,20 \pm 1,65}{2,50-8,74}$	$\frac{0,13 \pm 0,03}{0,07-0,17}$	$\frac{0,43 \pm 0,32}{0,07-1,22}$	$\frac{0,11 \pm 0,02}{0,07-0,16}$	$\frac{< 0,05}{< 0,05-0,09}$	$\frac{\leq 0,05}{< 0,05-0,09}$	$\frac{0,15 \pm 0,04}{0,09-0,22}$
		р. Худолаз, выше сброса (Аmineва, 2011)	$\frac{1,98 \pm 0,04}{-}$	$\frac{3,45 \pm 0,19}{-}$	-	-	-	$\frac{0,02 \pm 0,01}{-}$	$\frac{0,02 \pm 0,01}{-}$	-	-
		р. Худолаз, ниже сброса (Аmineва, 2011)	$\frac{2,36 \pm 0,23}{-}$	$\frac{8,29 \pm 1,25}{-}$	-	-	-	$\frac{0,26 \pm 0,02}{-}$	$\frac{0,12 \pm 0,02}{-}$	-	-
		оз. Асылыкуль, Башкортостан (Бикташева, 2009)	$\frac{13,70 \pm 0,04}{(13,6-13,8)}$	$\frac{58,8 \pm 0,2}{(58,3-59,2)}$	$\frac{6,38 \pm 0,04}{(6,3-6,5)}$	$\frac{5,18 \pm 0,07}{(5,0-5,4)}$	-	-	-	-	-
		р. Уй, г. Троицк, Челябинская обл. (Галатова и др., 2008)	$\frac{0,14 \pm 0,01}{-}$	$\frac{19,7 \pm 0,3}{-}$	$\frac{22,7 \pm 0,2}{-}$	$\frac{0,45-0,54}{-}$	-	$\frac{1,35 \pm 0,03}{-}$	-	-	-
		оз. Чаны (Попов и др., 2014)	$\frac{0,6}{-}$	$\frac{8}{-}$	$\frac{6,3}{-}$	$\frac{0,17}{-}$	-	$\frac{< 0,005}{-}$	$\frac{0,001}{-}$	-	-
		Куйбышевское вдхр. (Ваганов, 2011)	$\frac{0,81-0,91}{-}$	$\frac{20,2-22,3}{-}$	$\frac{24,4-26,6}{-}$	-	-	$\frac{0,20}{-}$	-	-	$\frac{0,40-0,45}{-}$
		Горьковское вдхр. (Лобанова, 2008а, б)	$\frac{10,0}{-}$	$\frac{42,1}{-}$	-	-	-	-	$\frac{0,27}{-}$	-	-
		р. Обь (Попов и др., 2014)	$\frac{< 0,4-2,2}{-}$	$\frac{8,1-16}{-}$	$\frac{16-19}{-}$	$\frac{0,8-1,5}{-}$	-	$\frac{0,02-0,4}{-}$	$\frac{0,01-0,02}{-}$	-	$\frac{\leq 0,1}{-}$
		р. Амур (Чухлебowa, Панасенко, 2010)	$\frac{0,07-1,64}{-}$	$\frac{0,98-22,3}{-}$	-	-	-	$\frac{0,02-0,26}{-}$	$\frac{0,01-0,15}{-}$	-	-
	мг/кг сухой массы	Оз. Култубан (умеренно загрязненная ЭП), $n = 7$	$\frac{0,46 \pm 0,14}{0,24-0,66}$	$\frac{12,4 \pm 2,86}{9,97-18,8}$	$\frac{13,6 \pm 9,8}{5,5-36,8}$	$\frac{0,36 \pm 0,13}{0,18-0,51}$	$\frac{1,07 \pm 1,06}{0,23-3,56}$	$\frac{0,32 \pm 0,15}{0,15-0,65}$	$\frac{< 0,05}{0,01-0,37}$	$\frac{0,07 \pm 0,12}{0,01-0,37}$	$\frac{0,44 \pm 0,20}{0,29-0,90}$
		р. Печора (Allen-Gil et al., 1995)	$\frac{0,005 \pm 0,002}{-}$	$\frac{25 \pm 2}{-}$	-	-	-	$\frac{0,08 \pm 0,01}{-}$	$\frac{0,035 \pm 0,01}{-}$	-	-
		Озера на границе РФ, Финляндии и Норвегии (Amundsen et al., 1997)	$\frac{4-7}{-}$	$\frac{17-60}{-}$	-	-	-	-	$\frac{0,01-0,15}{-}$	$\frac{0,2-0,5}{-}$	-
Физиологическая норма, мг/кг сырой массы (Сухопарова, 1994, цит. по Аминевой, 2011)		$\frac{0,1-0,12}{-}$	$\frac{8,3-17,7}{-}$	-	-	-	$\frac{1,0-3,7}{-}$	$\frac{0,003-0,1}{-}$	-	-	
Допустимый уровень (СанПиН 2.3.2.1078-01), мг/кг		-	-	-	-	-	$\frac{1,0}{-}$	$\frac{0,2}{-}$	-	-	

Лобанова, 2008а,б; Чухлебова, Панасенко, 2010; Allen-Gil et al., 1995; Amundsen et al., 1997; Мелякина и др., 2009; Вундцеттель и др., 2013; Давыдова и др., 2009; Марченко и др., 2011; Гилева и др., 2014а,б;). Содержание указанных элементов в мышцах рыб соответствует гигиеническим нормативам (табл. 21), а также преимущественно соответствует физиологической норме. Отмечены случаи превышения физиологической нормы Ni в мышцах щуки, карася, окуня, превышение физиологической нормы Cu в мышцах окуня и карася (Сухопарова, 1994, цит. по Аминевой, 2011). Содержание Cu в мышцах щуки, окуня, карася ниже, чем в близко расположенных водоемах (Ковальский и др., 1981; Аминева, 2011). В мышцах карася содержания Zn и Pb в 2–4 раза превышают значения, приведенные Ф.А. Аминевой (2011) для оз. Култубан, но в 1,5 раза уступают значениям, приведенным В.В. Ковальским с соавт. (1981) для биогеохимической провинции. Содержание Fe в мышцах карася на оз. Култубан в 1,5 раза выше, чем в Магнитогорском вдхр. (Давыдова и др., 2009). Содержание Ni в мышцах карася значительно колеблется, но среднее значение вдвое превышает концентрацию, характерную для Магнитогорского вдхр. (Давыдова и др., 2009). Различий между оз. Талкас и оз. Култубан по содержаниям ТМ в мышцах рыб (окунь) не наблюдается.

Основным фактором содержания ТМ в мышцах рыб, судя по всему, является состав горных пород, что подтверждается результатами факторного анализа методом главных компонент (табл. 22).

Таблица 22. Парагенезисы химических элементов в обобщенных факторных нагрузках, отвечающие за распределение ТМ в мышцах рыб

Название фактора	Факторные нагрузки*	Вес фактора, %
<i>Carassius gibelio</i> , мг/кг сухой массы		
Породный	<u>Co</u> ₉₄ <u>Fe</u> ₉₁ <u>Cu</u> ₇₉ Mn ₇₂	37
Загрязнение	<u>Pb</u> ₉₆ Zn ₈₃ Cu ₃₇	23
<i>Perca fluviatilis</i> , мг/кг сухой массы		
Породный	<u>Co</u> ₁₀₀ <u>Cu</u> ₉₄ <u>Cr</u> ₈₈ <u>Zn</u> ₈₈ <u>Pb</u> ₈₁	53
<i>Esox lucius</i> , мг/кг сухой массы		
Породный	<u>Cr</u> ₉₈ <u>Zn</u> ₉₇ <u>Co</u> ₉₅ <u>Fe</u> ₈₉	61
Cu	<u>Cu</u> ₉₇	20

* над чертой – положительные коэффициенты факторных нагрузок, умноженные на 100, под чертой – отрицательные (также умноженные на 100)

Изучение образцов *Carassius gibelio* позволяет выявить еще один фактор, который, вероятно, следует интерпретировать как проявление техногенного загрязнения. Он объединяет Pb и Zn, содержания которых повышены в почвах и донных осадках умеренно загрязненной ЭП; вес

данного фактора составляет 23 %. Это объясняется наличием в рационе карася бентосных организмов и детрита – донные осадки оз. Култубан, в особенности их тонкие фракции, обогащены Cu, Zn, Cd и Pb.

Таким образом, содержание изученных ТМ в мышцах *Esox lucius*, *Carassius gibelio*, *Perca fluviatilis* в оз. Талкас и оз. Култубан сопоставимо с таковым в близлежащих и удаленных водоемах в целом соответствует физиологической норме и гигиеническим нормативам. Выраженное увеличение содержания Cu, Zn, Cd в донных осадках оз. Култубан (умеренно загрязненная ЭП) по сравнению с оз. Талкас (фоновая ЭП) не сопровождается аналогичным ростом содержаний этих элементов в мышечной ткани изученных видов рыб. Это объясняется тем, что содержания Cu, Zn, Cd (табл. 2) в воде обоих озер на один-три порядка ниже опасных для карася серебряного, щуки и окуня (Алабастер, Ллойд, 1984), а также более высоким содержанием Ca^{2+} , Mg^{2+} и органического вещества в воде оз. Култубан, что препятствует поступлению ионов ТМ в организм рыб через жабры. Вместе с тем факторный анализ выявляет воздействие загрязнения на содержание ТМ в мышцах *Carassius gibelio*, что может объясняться наличием детрита, загрязненного Cu, Zn, Cd и Pb, и бентосных организмов в рационе карася.

ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ МИГРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЛАНДШАФТЕ

4.1. Закономерности радиальной миграция тяжелых металлов в почвах

Загрязнение приводит не только к изменению содержаний ТМ в компонентах ландшафта, но и к перераспределению ТМ внутри компонентов ландшафта и между ними. Радиальная дифференциация ТМ в почвенном профиле определяется соотношением скоростей перемещения химического элемента по почвенному профилю вверх и вниз за счет действия силы тяжести, капиллярного эффекта и поглощения растениями, а также скорости поступления ТМ из атмосферы.

Аэральное поступление Cu, Zn, Cd и Pb, усиливающееся по мере приближения к горнопромышленным объектам, объясняет трансформацию радиальной дифференциации этих элементов на исследованной территории. 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). Это соответствует литературным данным (Побединцева, 1975; Касимов, 1988). Отмеченные особенности подтверждаются значениями как коэффициента радиальной дифференциации (R), так и уточненного коэффициента обогащенности (УКО), который позволяет учесть неоднородность физико-химических свойств почвенного профиля за счет нормирования содержания изучаемых ТМ по содержанию консервативного химического элемента — Zr (табл. 23, 24; рис. 44–46).

Таблица 23. Коэффициент радиальной дифференциации, рассчитанный с использованием образцов из горизонта С и из горизонта AU с разных глубин

Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Co	Cr	Zr	Ba	Sc
Фоновая ЭП Баймакской Au-Cu провинции											
1,4	1,2	1,2	1,3	1,0	1,1	1,1	1,2	1,2	1,0	1,0	1,2
Фоновая ЭП Сибайской Cu-Zn провинции											
1,7	1,7	1,0	1,3	0,7	1,2	3,0	1,0	0,8	0,8	1,0	1,1
Зона умеренного аэротехногенного воздействия, водосбор оз. Култубан											
2,5	2,3	0,9	0,9	0,9	1,4	5,0	0,8	0,9	0,7	0,9	0,8
Зона интенсивного загрязнения, верхнее течение р. Карагайлы											
6,4	5,0	1,0	1,1	0,9	1,9	4,8	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9
Зона интенсивного загрязнения, нижнее течение р. Карагайлы											
7,7	6,7	1,3	1,1	1,0	2,1	6,4	1,1	1,1	1,0	1,2	1,1

По мере приближения к горнопромышленным объектам в ряду фоновая ЭП Баймакской провинции → фоновая ЭП Сибайской провинции → умеренно загрязненная ЭП (водосбор оз. Култубан) → загрязненная ЭП (водосбор р. Карагайлы) усиливается аккумуляция Cu, Zn, Cd и

Pb в поверхностном слое почвы (0–10 см). На загрязненной ЭП в поверхностной части горизонта AU наблюдается ярко выраженное накопление Cu, Zn и Cd (УКО = 6–7), а также умеренное накопление Pb (УКО = 2). В то же время в средней части AU отмечено лишь слабое и умеренное накопление данных элементов (УКО = 1–2). Это согласуется с литературными данными (Вагенина, 1983; Гармаш, 1985; Жигарев, 1983).

Таблица 24. Значения уточненного коэффициент обогатненности (УКО) почв

Генетический горизонт, глубина	Cu	Zn	Mn	Fe	Ni	Pb	Cd	Co	Cr
Фоновая ЭП Баймакской Au-Cu провинции (западный берег оз. Талкас). Чернозем миграционно-мицеллярный маломощный среднегумусированный тяжелосуглинистый									
AU, 0–10 см	1,4	1,2	1,3	1,2	1,0	1,2	1,1	1,2	1,2
AU, 15–25 см	1,2	1,1	1,1	1,1	1,0	1,2	0,8	1,1	1,0
Фоновая ЭП Сибайской Cu-Zn провинции (около п. Мукасово). Темно-серая маломощная высокогумусированная среднесуглинистая почва									
AU, 0–10 см	2,2	2,2	1,7	1,3	0,9	1,6	3,8	1,2	1,0
AU, 25–35 см	1,4	1,4	1,4	1,1	0,9	1,0	1,8	1,1	1,0
Зона умеренного аэротехногенного воздействия (водосбор оз. Култубан)									
AU, 0–10 см	3,4	3,2	1,2	1,3	1,2	1,9	6,8	1,1	1,2
AU, 15–25 см	1,3	1,2	1,3	1,2	1,1	1,2	1,4	1,1	1,2
Зона интенсивного загрязнения, верхнее течение р. Карагайлы (около отвалов сибайского карьера). Чернозем гидротаморфизированный маломощный среднегумусированный тяжелосуглинистый									
AU, 0–10 см	6,8	5,2	1,1	1,0	0,9	2,0	5,1	1,0	0,9
AU, 15–25 см	2,2	1,5	1,5	1,1	1,1	1,3	1,4	1,1	1,1
Зона интенсивного загрязнения, нижнее течение р. Карагайлы (п. Калининское, около СОФ и хвостохранилища). Чернозем глинисто-иллювиальный среднемоощный сильногумусированный легкоглинистый									
AU, 0–10 см	7,4	6,4	1,0	1,2	1,0	2,0	6,1	1,0	1,0
AU, 10–15 см	7,1	10,6	0,9	1,1	0,9	1,8	8,0	0,9	0,9
AU, 25–35 см	1,9	1,6	0,9	1,1	0,9	1,3	1,6	0,9	1,0

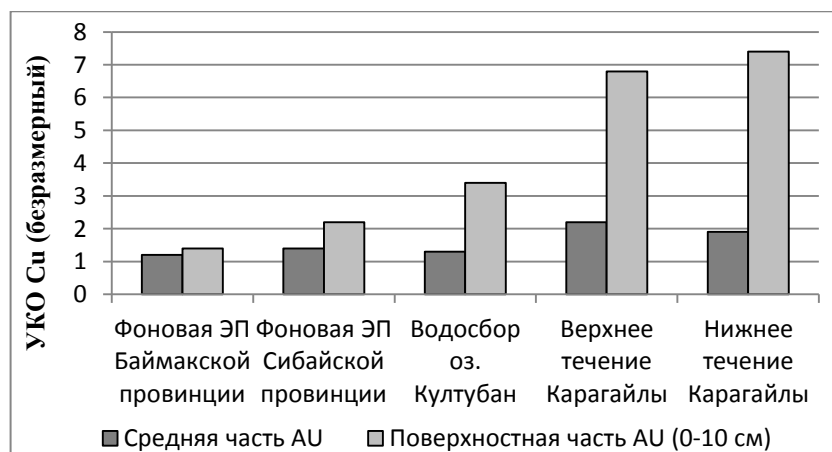


Рис. 44. Изменение значения УКО Cu вдоль градиента загрязнения

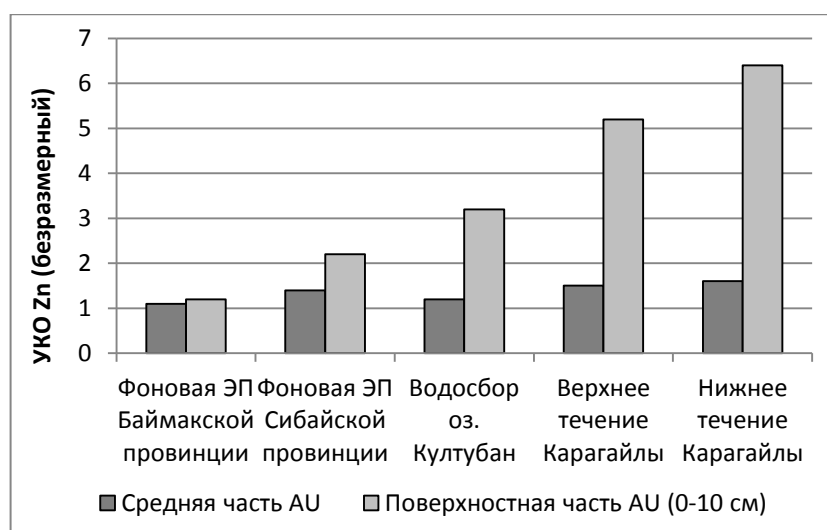


Рис. 45. Изменение значения УКО Zn вдоль градиента загрязнения

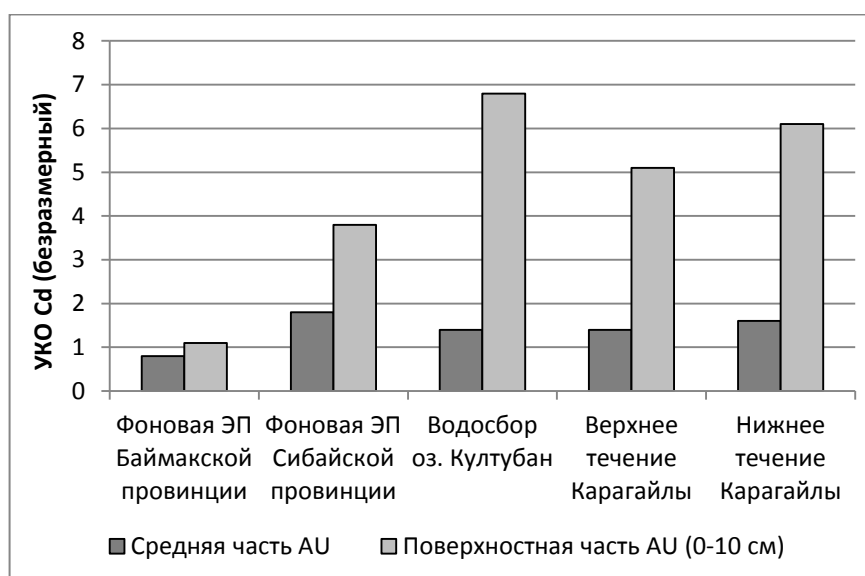


Рис. 46. Изменение значения УКО Cd вдоль градиента загрязнения

Скорость радиального перемещения ТМ в почвенном профиле зависит от подвижности ТМ, от интенсивности восходящего и нисходящего движения воды, а также от интенсивности поглощения ТМ растениями и их транслокации внутри организма растения. Непромывной водный режим, характерный для черноземов и темно-серых почв, развивающихся в степи и лесостепи, подразумевает сбалансированность восходящего и нисходящего движения воды в почвенном профиле. Интенсивность поглощения ТМ растениями рассмотрена ниже в соответствующем разделе.

Подвижность (т.е. отношение содержания подвижных форм элемента к его валовому содержанию) ТМ в почвах изученной территории невелика, как было отмечено в разделе, посвященном содержанию ТМ в почвах. Причем характер изменения содержания подвижных форм ТМ вдоль почвенного профиля отличается от такового валовых содержаний ТМ.

Содержания подвижных форм Zn, Mn, Cd и Co на фоновых ЭП двух провинций характеризуется максимумом у поверхности, Ni и Cr — максимумом в горизонте C, Fe и Cu — двумя максимумами — у поверхности почвы и в горизонте C (прилож. 5; рис. 47, 48). На умеренно загрязненной ЭП максимумы содержания подвижных форм Cu, Ni, Cr перемещаются к поверхности почвы. В условиях интенсивного воздействия горнопромышленных объектов 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 ступенчатый максимум концентрации Cu, Ni, Cr в горизонте C; содержание подвижных форм Pb наивысшего значения достигает в горизонте C; содержание подвижных форм Fe характеризуется двумя максимумами — в поверхностном слое почвы и в горизонте C (рис. 47, 48).

К физико-химическим свойствам почв, влияющим на подвижность ТМ в почвах, относятся величина pH, степень гумусированности почв и состав гумуса, содержание карбонатов, содержание оксидов и гидроксидов Fe и Mn. Влияние органического вещества почв, а также величины pH были описаны в разделе, посвященном содержанию ТМ в почвах района исследования. Высокая гумусированность почв способствует иммобилизации ТМ, особенно Pb и Cu, в горизонте AU.

Карбонаты обеспечивают фиксацию ТМ твердой фазой почвы за счет замещения ими Ca^{2+} . Наиболее велика роль карбонатов в иммобилизации Mn, Cd, Pb, Ni, Cu (Виноградов, 1957; Isenbeck et al., 1987; Martin-Gartin et al., 2002; Han, 2007; Banin et al., 1997; Ramos et al., 1994; Emmerich et al., 1982; Sposito et al., 1982; Wang, Qu, 1992; Sanders, Bloomfield, 1980; Jin et al., 1996). По всей видимости, именно образование легко растворимых ацетатно-аммонийным буфером карбонатов обуславливает формирование максимума концентрации подвижных форм Pb, Cu и Ni в горизонте C на фоновой ЭП Баймакской провинции и на загрязненной ЭП. Причем на загрязненной ЭП карбонатность горизонта C в сочетании с высокой гумусированностью горизонта AU и техногенным поступлением Pb на поверхность почвы является причиной того, что распределение содержания подвижных форм Pb в почвенном профиле обратно распределению его валового содержания.

Соединения Fe и Mn влияют на химические формы и содержания прочих ТМ путем совместного осаждения и сорбирования Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{3+} и других ионов ТМ (Виноградов, 1957; Lindsay, 1979; Martinez, McBride, 1998; Han, 2007; Han, Zhu, 1992; Водяницкий, 2009, 2010б; Kabata-Pendias, 2011; Виноградов, 1957; Lindsay, 1979; Karczewska, 2004; Kabala and Wilk, 2004; Водяницкий, 2008а, б; Zyrin et al., 1976; Tani et al., 2003). Описан селективный захват гидроксидами Fe ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{3+} , а оксидами и гидроксидами Mn

(III) и (IV) — ионов Co^{3+} (Виноградов, 1957). Оксиды Fe избирательно адсорбируют Cd (Abd-Elfattah, Wada, 1981). Отмечена корреляция подвижности Fe и Mn с одной стороны и Zn, Ni, Cd, Pb, Co с другой (Gaddie, Laitien, 1974; Forbes, 1976, Lamy et al., 1993). В то же время для Cu такая корреляция не характерна (Водяницкий, 2014а). Наличие максимумов содержания подвижных форм Fe у поверхности почвы и в горизонте С, возможно, является одним из факторов формирования сходного распределения концентрации Ni, Cr, Co. Кроме того, постоянство валового содержания Fe и Mn вдоль почвенного профиля, по всей видимости, способствует равномерному распределению валовых содержаний прочих ТМ в естественных условиях.

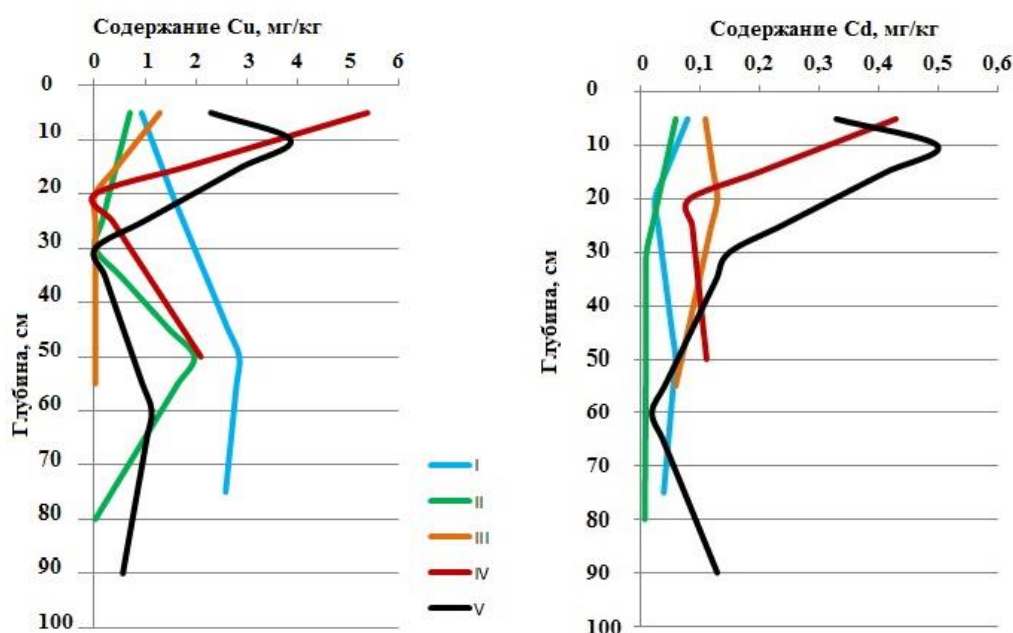


Рис. 47. Изменение содержания подвижных форм Cu и Cd вдоль почвенного профиля (I — фоновая ЭП Баймакской провинции; II — фоновая ЭП Сибайской провинции; III — умеренно загрязненная ЭП; IV — загрязненная ЭП, верхнее течение Карагайлы; V — загрязненная ЭП, нижнее течение Карагайлы)

Рост содержания подвижных форм Cu, Zn, Cd у поверхности отражает повышенное валовое содержание этих элементов на глубине 0–15 см, в том числе вызванное загрязнением вблизи горнопромышленных объектов. Накопление подвижных форм Fe, Mn, Cr, Co, Ni у поверхности почвы вызвано совместным влиянием ряда факторов. Среди них упомянутое ранее распределение Fe, более низкое значение pH, большое количество разлагающихся растительных останков, являющихся важным источником ТМ для почвы. Еще одним фактором может являться повышенная микробиологическая активность у поверхности почвы, где оптимальны температура, увлажнение и содержание питательных веществ. В процессе

жизнедеятельности почвенные микроорганизмы потребляют и мобилизуют Cu, Zn, Mn, Co, Fe, Ni (Современная микробиология, 2005; Chammugathas, Bollag, 1987).

Таким образом, для района исследования характерна слабая радиальная миграция ТМ в почвенном профиле, основными причинами чего являются непромывной водный режим и низкая подвижность ТМ в почве. Следствием этого является накопление в поверхностном Cu, Zn, Cd и Pb техногенного происхождения, поступающих из атмосферы в зоне влияния объектов горнорудной промышленности Сибая.

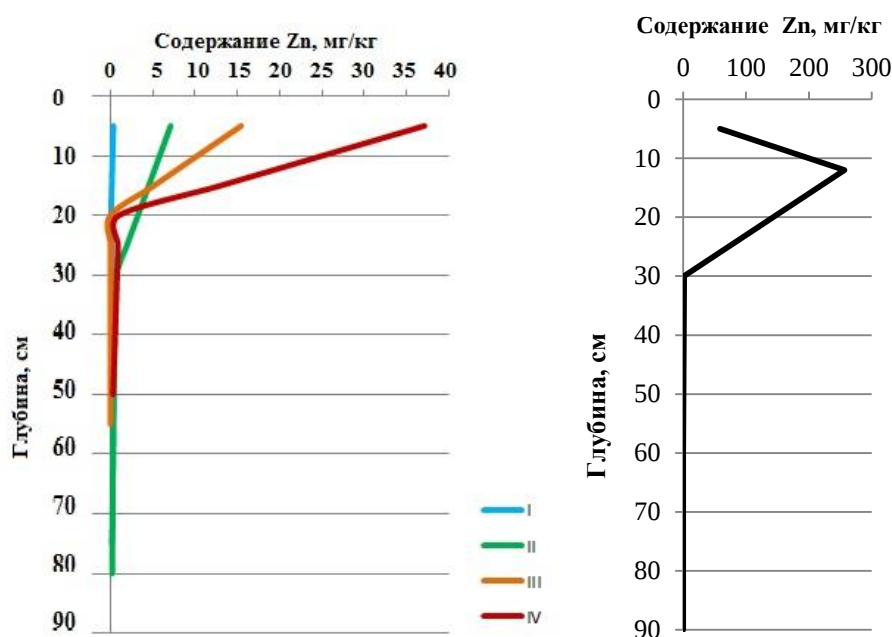


Рис. 48. Изменение содержания подвижных форм Zn вдоль почвенного профиля. Слева: I — фоновая ЭП Баймакской провинции; II — фоновая ЭП Сибайской провинции; III — умеренно загрязненная ЭП; IV — загрязненная ЭП, верхнее течение Карагайлы. Справа — загрязненная ЭП, нижнее течение Карагайлы

4.2. Закономерности латеральной миграции ТМ в геохимическом ландшафте

Согласно литературным данным в пределах района исследования вторичные ореолы рассеяния более четко проявляются в аккумулятивных фациях оврагов, логов, ложбин (Глазовская и др., 1961; Ковальский и др., 1981 и др.). Вместе с тем на фоновых ЭП района исследования валовые содержания ТМ в почвах и донных осадках в пределах ряда сопряженных фаций стабильны (табл. 25, рис. 49, 50). В трансаккумулятивных фациях у подножий увалов в некоторые годы отмечаются максимумы валовых содержаний Cu и Zn в почве. Появление и исчезновение данных максимумов может объясняться как пространственной неоднородностью (мощность почвенного профиля непостоянна, выходы

горных пород встречаются как на вершинах, так и у подножий увалов), так и изменением интенсивности латеральной миграции ТМ, зависящей от погодных условий конкретного года. Корреляции содержаний изученных ТМ с величиной рН и содержанием гумуса не выявлено. Это согласуется с данными И. Г. Побединцевой (1975) и, вероятно, связано с тем, что содержание гумуса и рН почв как правило не выходят за пределы диапазонов, предполагающих низкую подвижность изученных элементов.

В условиях умеренного техногенного воздействия (водосбор оз. Култубан) естественная закономерность трансформируется. Валовые содержания Cu и Zn в почвах и донных осадках существенно изменяются в пределах ряда сопряженных фаций. Они уменьшаются от вершины и верхней части склона к трансаккумулятивным фациям нижней части склона, а затем увеличивается в супераквальных фациях берегов озера и аквальной фации. В то же время распределение содержания прочих ТМ в катене остается равномерным, как и в естественных условиях (рис. 51). Это позволяет сделать вывод о том, что латеральная миграция Cu и Zn на умеренно загрязненной ЭП выражена сильнее по причине техногенного накопления этих элементов в поверхностном слое почвы, где наблюдается интенсивный перенос ТМ как в составе твердых частиц, так и в растворенном виде.

В почвах на водосборе Карагайлы (рис. 52) валовые содержания Zn, Cu, Cd и Pb в супераквальной фации превышают таковые в элювиальной. Значения коэффициента латеральной дифференциации Cu, Cd и Pb больше, чем на прочих ЭП (табл. 25), что обусловлено техногенным накоплением этих элементов в поверхностном слое почвы, как и на водосборе оз. Култубан. Резкий рост почвенно-седиментационного коэффициента Cu, Zn, Cd (до 3,1–9,8) здесь обусловлен совместным действием загрязнения реки выше по течению и латеральной миграцией ТМ в ряду сопряженных фаций.

Таблица 25. Значения коэффициента латеральной дифференциации (L) и почвенно-седиментационный коэффициент (K_{s-s}) для валовых содержаний ТМ

Коэффициент	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Co	Cr
Фоновая ЭП Баймакской провинции									
L	1,2	1,1	1,4	0,8	1,3	0,8	0,4	1,3	1,1
K_{s-s}	0,7	0,6	0,6	0,9	0,7	0,6	0,8	0,6	0,8
Фоновая ЭП Сибайской провинции									
L	1,1	1,3	1,1	1,2	1,3	0,7	1,3	1,2	1,0
Водосбор оз. Култубан									
L	1,1	1,3	1,0	1,1	1,2	0,8	1,3	0,9	1,1
K_{s-s}	1,2	1,1	0,8	0,7	0,8	0,9	1,1	0,6	0,8
Водосбор р. Карагайлы, верхнее течение									
K_{s-s}	19,8	12,9	3,6	0,5	0,7	1,9	12,1	2,6	0,7
Водосбор р. Карагайлы, нижнее течение (ок. пос. Калининское)									
L	2,3	1,4	1,1	0,8	0,9	1,8	1,6	0,9	0,9
K_{s-s}	3,1	9,8	1,2	1,5	1,1	0,7	6,3	1,6	0,3

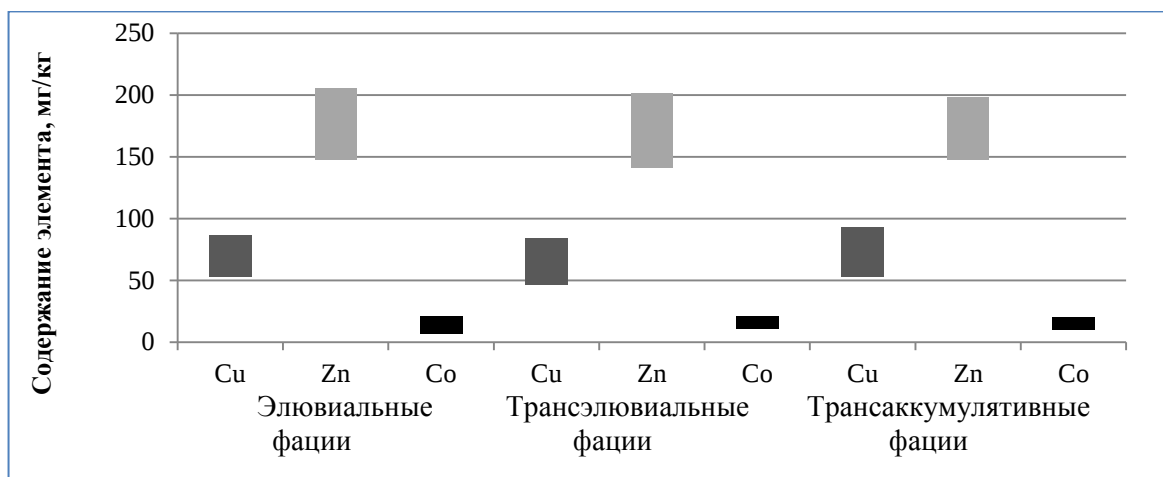


Рис. 49. Валовое содержание ТМ в различных фациях на фоновой ЭП Сибайской провинции, доверительный интервал

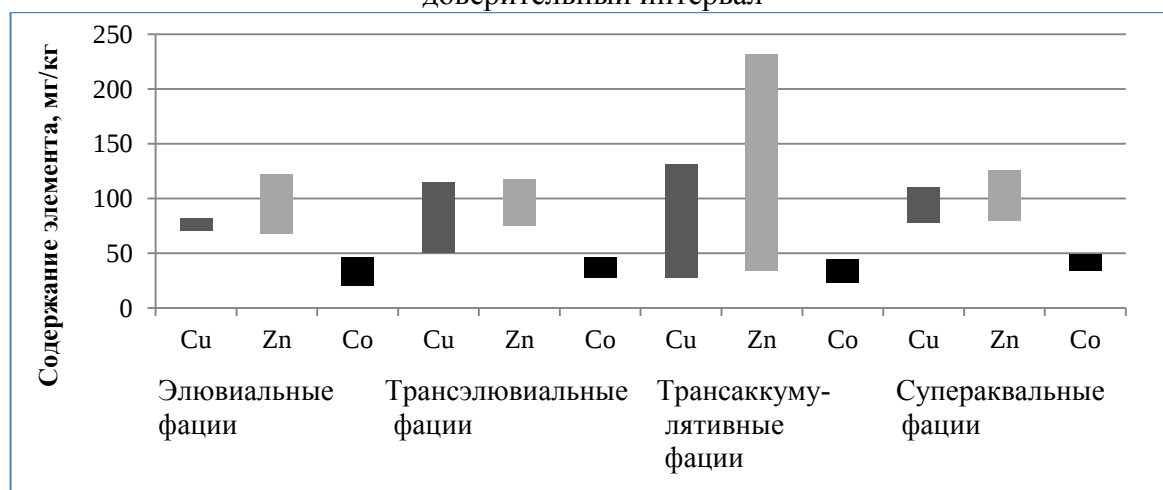


Рис. 50. Валовое содержание ТМ в различных фациях на фоновой ЭП Баймакской провинции, доверительный интервал

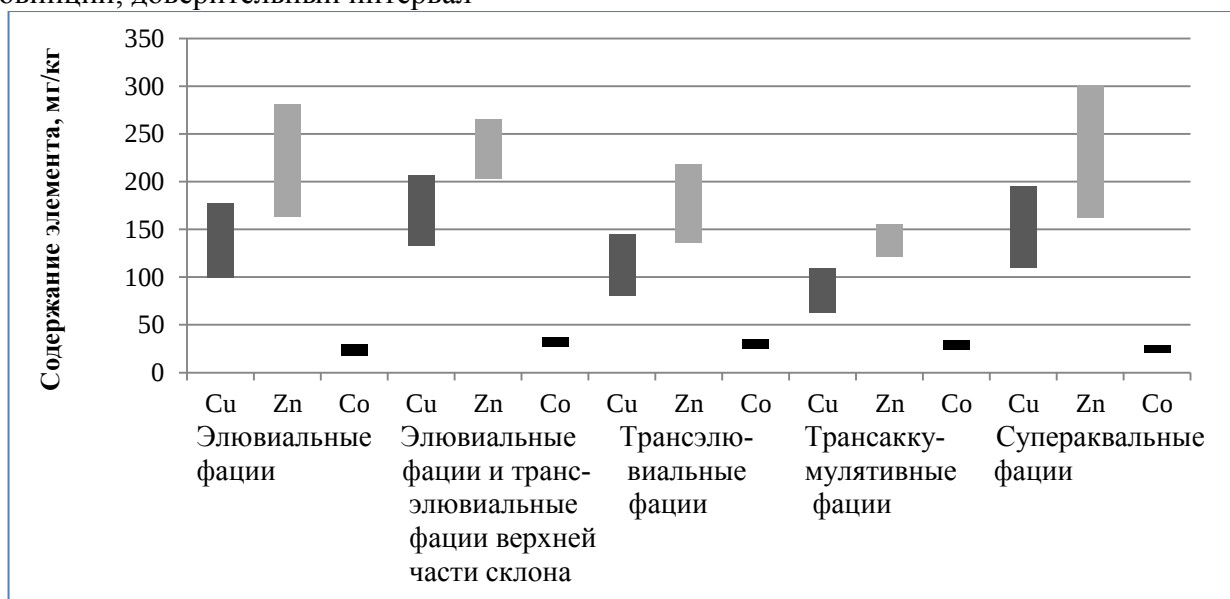


Рис. 51. Валовое содержание ТМ в различных фациях на западном берегу оз. Култубан, доверительный интервал

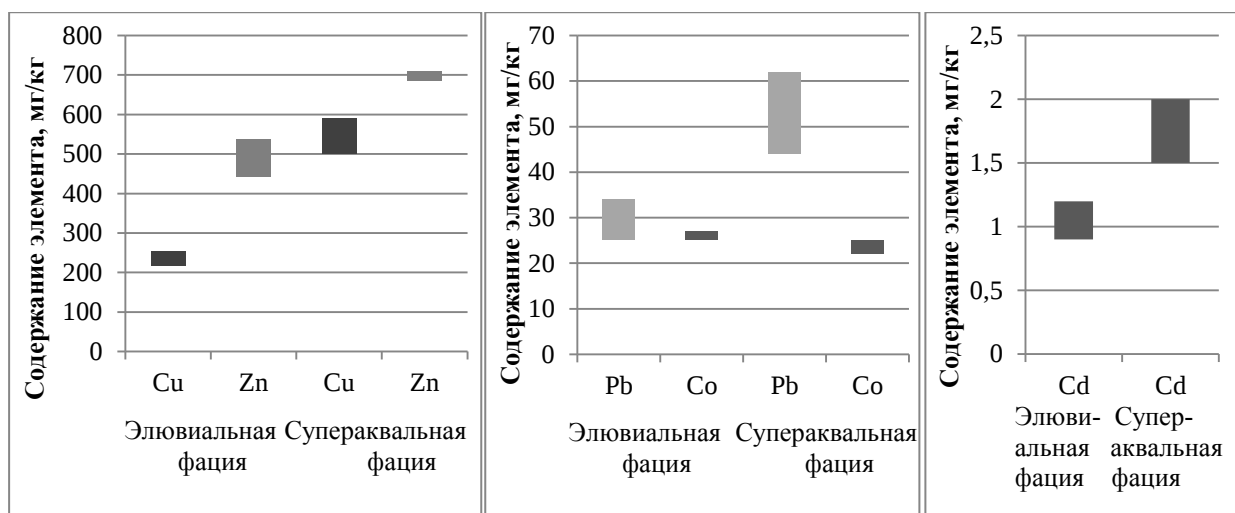


Рис. 52. Валовое содержание ТМ в различных фациях в нижнем течении р. Карагайлы, минимальное и максимальное значения

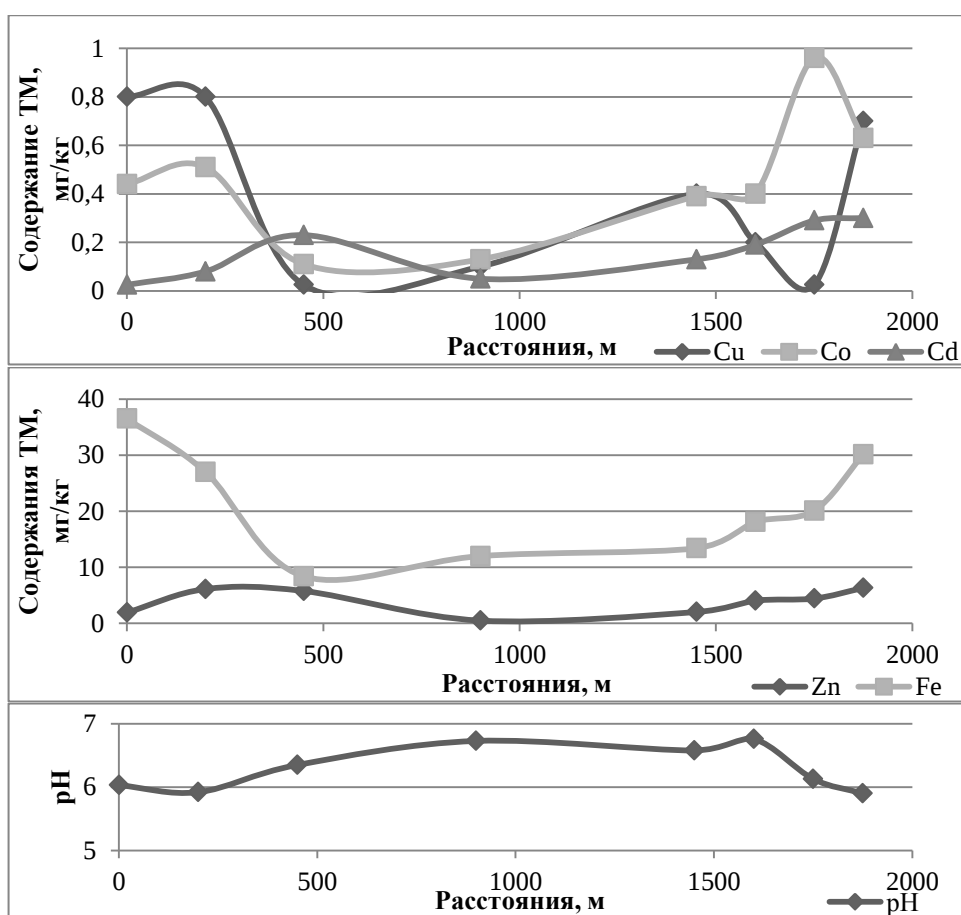


Рис. 53. Содержания подвижных форм ТМ, величина pH на фоновой ЭП Сибайской провинции

Изменение содержаний **подвижных форм** Cu, Zn, Fe, Mn в почвенной катене фоновых ЭП на глубине 0–10 см в целом отражает изменение их валовых содержаний (рис. 53, 54), но является более контрастным и изменчивым. Распределение влаги способствует формированию максимумов содержания подвижных форм ТМ в элювиальных фациях вершин увалов и в супераквальных фациях. В маломощных почвах плоских вершин увалов возможность

инфильтрации воды ограничена, поскольку плотные горные породы играют роль водоупора, в супераквальных фациях уровень грунтовых вод расположен близко к поверхности.

Количество осадков определяет влажность почвы, а следовательно и интенсивность процессов растворения и десорбции, развитие растений и активность почвенных микроорганизмов, участвующих в разложении растительных остатков, разрушении органических соединений и некоторых минералов. Аргументом в пользу влияния погодных условий на латеральную миграцию ТМ является 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.

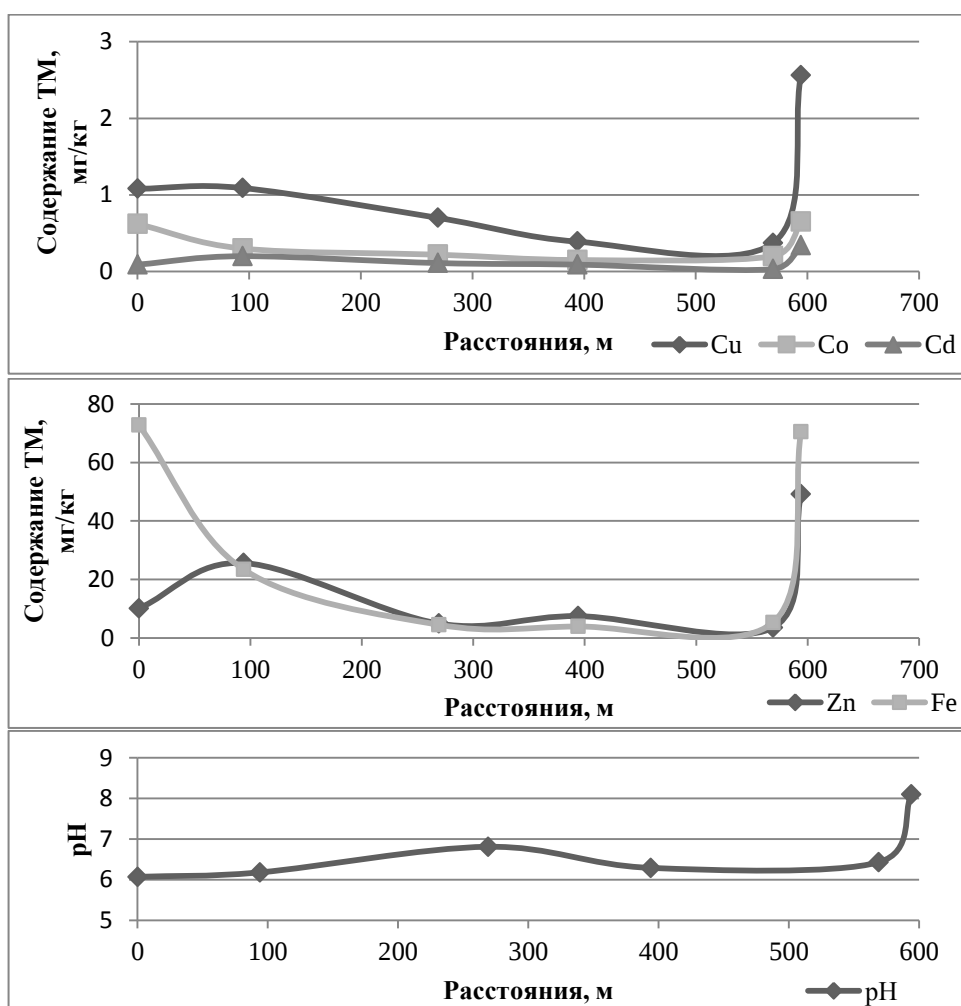


Рис. 54. Содержания подвижных форм ТМ, величина pH на умеренно загрязненной ЭП (западный берег оз. Култубан)

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, для Fe отмечены оба варианта. Это свидетельствует о более интенсивной

мобилизации и большей подвижности Zn по сравнению с Cu в черноземных почвах, что согласуется с литературными данными (Иванов, 1997а; Пинский и др., 2014). На южном и северном берегах озера содержания Cu и Zn достигают максимума в супераквальных фациях, что, по всей видимости, связано с небольшой длиной склона. В почвах водосбора р. Карагайлы содержания подвижных форм Cu и Fe выше в супераквальной фации, а Pb — в элювиальной. Для подвижных форм остальных изученных ТМ четко выраженной закономерности не обнаружено.

Таким образом, на фоновых ЭП района исследования латеральная миграция ТМ в геохимическом ландшафте выражена слабо. В зоне влияния горнопромышленных объектов наблюдается аккумуляция Cu, Zn, Cd в почвах подчиненных фаций и в донных осадках. Основной причиной этого является накопление в поверхностном слое почвы поступающих в процессе аэрального загрязнения Cu, Zn и Cd, которые затем мигрируют вниз по склону в растворенном виде и в составе твердых частиц. Латеральная дифференциация содержаний подвижных форм ТМ в почвенной катене в целом отражает латеральную дифференциацию их валовых содержаний, но является более контрастной и более изменчивой во времени по сравнению с таковой валовых содержаний ТМ. Она в большей степени испытывает влияние увлажнения и глубины залегания коренных пород.

4.3. Закономерности миграции ТМ в системе «почва — растение»

Почва является основным источником ТМ для наземных растений; в свою очередь, разлагающиеся корни и побеги растений служат важным источником ТМ для почв. Растения увеличивают подвижность ТМ, выделяя вещества, способствующие переходу ТМ в раствор. Растения влияют на радиальную дифференциацию ТМ: поглощенные в корнеобитаемом слое ТМ частично перемещаются в надземные побеги, и, после разложения побегов, поступают на поверхность почвы. Описаны механизмы пассивного и активного поглощения ТМ растениями (Скарлыгина-Уфимцева и др., 1976; Han, 2007; Kabata-Pendias, 2011; и др.). Преимущественно активно поглощаются элементы, играющие важную роль в жизнедеятельности растений — Mn, Fe, Cu, Zn; в то время как элементы, биологические функции которых ограничены или не выявлены (такие как Ni и Pb) поступают в растения главным образом пассивно. По степени доступности для растений Zn и Cd относятся к легкодоступным для растений элементам; Mn, Cu, Co, Ni — к доступным; Pb — к труднодоступным; Cr — к очень труднодоступным (Kabata-Pendias, 2011), хотя принадлежность элемента к той или иной группе зависит от свойств почв и растений. По интенсивности поглощения Zn относится к элементам сильного биологического

накопления; Mn, Cu, Ni, Co, Pb — к элементам среднего биологического захвата; Fe, Cr, Cd — к элементам слабого и очень слабого захвата (Перельман, 1989).

В условиях техногенного загрязнения изменяются не только содержания ТМ в почве и растениях (рассмотренные в соответствующих разделах), но также характер взаимного влияния этих параметров друг на друга посредством биогеохимического круговорота. Последнее проявляется, в частности, в согласованном изменении концентраций (выражаемых в мг/кг) и запасов (выражаемых в г/га) ТМ в почве с одной стороны и в растительном покрове с другой. Оно может быть обнаружено посредством корреляционного анализа содержаний и запасов ТМ в почве и в укосах надземной фитомассы.

На исследованной территории для большинства изученных металлов не обнаружено корреляции между содержаниями в укосах надземной фитомассы и в почве. Исключениями являются Cu и Zn. Содержание Cu в надземной фитомассе коррелирует ($\alpha = 0,05$) с содержанием подвижных форм этого металла в почве в год, предшествующий году сбора укосов, а также с ее валовым содержанием 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 ($\alpha = 0,05$) обнаружена между содержанием Zn в надземной фитомассе и содержанием в почве его подвижных форм ($r = 0,56$; $r_{кр} = 0,33$), а также его валовым содержанием в почве ($r = 0,42$; $r_{кр} = 0,28$). Временной лаг в один год, с которым содержание Cu и Zn в укосах реагирует на изменение содержания подвижных форм этих металлов в почве, объясняется низкой способностью ТМ к перемещению из корней, через которые ТМ преимущественно поступают в организм растения, в стебли и листья (Скарлыгина-Уфимцева, 1976; Han, 2007; Kabata-Pendias, 2011 и др.). Проявление корреляции для Cu и Zn вызвано резким увеличением содержания этих элементов, а также их подвижных форм в почве вдоль градиента загрязнения. Существенную роль играют также биологические функции Cu и Zn в организмах растений, обуславливающие наличие механизмов активного поглощения и достаточно высокие содержания этих элементов в побегах. Следовательно, в условиях выраженного техногенного загрязнения содержание Cu (в особенности - подвижных форм Cu) сказывается на ее содержании в надземных побегах. В меньшей степени это справедливо для Zn.

Вместе с тем корреляция запасов изученных ТМ (выраженных в г/га) в почве с одной стороны и в надземной фитомассе с другой не наблюдается. Это, по всей видимости, объясняется тем, что запасы ТМ в растительном покрове определяются сочетанием их

концентрации и биомассы. Последняя напрямую не связана ни с содержаниями, ни с запасами ТМ в почве и не коррелирует с ними.

Для оценки интенсивности биогеохимического круговорота ТМ, или, иначе говоря, массообмена ТМ в системе «почва — растение» на уровне фации использовался коэффициент выноса в надземную фитомассу ($KB\Phi_{\text{надз.}}$), равный процентному отношению запаса элемента в укосах к запасу элемента в темногомусовом горизонте АУ. Коэффициент рассчитывался в двух вариантах: с использованием запаса валового содержания элемента в почве ($KB_{\text{в}}\Phi_{\text{надз.}}$) и запаса содержания подвижных форм ТМ в почве в год, предшествующий году сбора укосов ($KB_{\text{п}}\Phi_{\text{надз.}}$). Результаты изучения интенсивности массообмена с помощью обоих вариантов коэффициента согласуются (табл. 26, 27).

Таблица 26. Средние значения коэффициента выноса в надземную фитомассу, рассчитанные на основе валовых содержаний ТМ в почве ($KB_{\text{в}}\Phi_{\text{надз.}}$), %

Пробные площади	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Co	Cr
Фоновая ЭП Баймакской биогеохимической провинции									
Все ПП	0,025	0,076	0,0007	0,022	0,007	0,070	0,591	0,016	0,002
Элювиальные фации	0,077	0,251	0,002	0,073	0,020	0,153	1,956	0,058	0,007
Супераквальные фации	0,010	0,024	0,0002	0,0067	0,0039	0,032	0,265	0,0013	0,0012
Трансаккумулятивная фация*	0,003	0,006	0,0002	0,0040	0,003	0,026	0,046	0,0016	0,0008
Фоновая ЭП Сибайской биогеохимической провинции									
Все ПП	0,021	0,045	0,0016	0,013	0,009	0,011	0,150	0,002	0,007
Элювиальные фации	0,060	0,124	0,004	0,044	0,028	0,030	0,422	0,007	0,021
Трансаккумулятивная фация*	0,003	0,006	0,0002	0,0012	0,001	0,001	0,013	0,0004	0,0007
Умеренно загрязненная ЭП									
Все ПП	0,017	0,028	0,0008	0,0057	0,0046	0,022	0,131	0,0012	0,0016
Элювиальные фации	0,058	0,096	0,0031	0,0233	0,018	0,087	0,582	0,0025	0,0066
Супераквальные фации	0,003	0,008	0,0001	0,0012	0,0006	0,0018	0,008	0,0002	0,0003
Трансэлювиальная фация*	0,003	0,006	0,0001	0,0006	0,0009	0,0009	0,016	0,0009	0,0001
Загрязненная ЭП									
Все ПП	0,004	0,009	0,0003	0,0008	0,0008	0,0090	0,013	0,0022	0,0005
Верхнее течение (супераквальные фации)	0,007	0,015	0,0003	0,0006	0,0011	0,0144	0,021	0,0041	0,0007
Нижнее течение, все ПП	0,004	0,009	0,0003	0,0008	0,0008	0,0090	0,013	0,0022	0,0005
Нижнее течение, элювиальная фация*	0,003	0,003	0,0002	0,0009	0,0004	0,0029	0,005	0,0002	0,0002
Нижнее течение, супераквальная фация*	0,001	0,002	0,0003	0,0013	0,0008	0,0042	0,006	0,0004	0,0004

*- опорные ПП, на которых были заложены почвенные разрезы

При сравнительном анализе интенсивности массообмена ТМ на различных ЭП сопоставлялись значения $KBF_{\text{надз}}$ на ЭП в целом, в элювиальных фациях, в супераквальных фациях, а также на ключевых ПП. Различий между фоновыми ЭП двух биогеохимических провинций не выявлено. На умеренно загрязненной ЭП (водосбор оз. Култубан) интенсивность массообмена Zn, Fe и Mn ниже, чем на фоновой ЭП Сибайской провинции (табл. 26, 27; рис. 55-60). Различия являются следствием того, что на водосборе оз. Култубан содержания подвижных форм Zn, Fe, Mn в почве повышены по сравнению с фоновыми ЭП, в то же время в укосах содержание Zn повышено в меньшей степени, чем в почве, содержание Mn не отличается от фонового, а содержание Fe в укосах даже ниже, чем на фоновой ЭП провинции. Перечисленные особенности объясняются большей способностью живых организмов контролировать свой элементный состав по сравнению с почвами.

Таблица 27. Средние значения коэффициента выноса в надземную фитомассу, рассчитанные на основе содержаний подвижных форм ТМ в почве ($KBF_{\text{надз}}$), %

Пробные площади	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Co	Cr
Фоновая ЭП Баймакской биогеохимической провинции									
Все ПП	12,0	14,5	3,3	0,3	0,7	19,9	1,6	0,4	0,9
Элювиальные фации	36	3,1	2,5	0,9	2,2	10,0	3,9	1,1	2,1
Супераквальные фации	1,13	3,36	3,51	0,22	0,28	1,69	1,47	0,14	0,76
Трансаккумулятивная фация*	3,94	32,79	5,84	0,09	0,17	46,0	0,42	0,14	0,61
Фоновая ЭП Сибайской биогеохимической провинции									
Все ПП	23,1	6,6	4,2	0,25	0,71	1,39	0,50	0,08	5,86
Элювиальные фации	63,1	4,0	9,8	0,76	1,50	4,84	1,35	0,23	14,56
Трансаккумулятивная ПП*	5,6	31,9	1,9	0,08	0,21	0,46	0,16	0,06	1,18
Умеренно загрязненная ЭП									
Все ПП	4,67	0,37	0,77	0,04	0,57	0,49	0,12	0,20	0,99
Элювиальные фации	0,54	0,28	0,25	0,08	0,29	0,41	0,33	0,03	0,08
Супераквальные фации	10,7	0,04	0,14	0,01	0,04	0,01	0,01	0,05	0,64
Трансэлювиальная фация*	1,24	0,42	1,25	0,02	0,25	0,06	0,21	0,33	0,04
Загрязненная ЭП									
Все ПП	0,20	0,05	0,58	0,02	0,04	0,50	0,04	0,08	0,12
Верхнее течение (супераквальные фации)	0,38	0,08	0,53	0,01	0,04	0,30	0,08	0,19	0,08
Нижнее течение, все ПП	0,12	0,03	0,60	0,02	0,04	0,60	0,02	0,03	0,15
Нижнее течение, элювиальная фация*	0,17	0,02	1,07	0,02	0,03	0,08	0,03	0,02	0,18
Нижнее течение, супераквальная фация*	0,07	0,03	0,13	0,02	0,05	1,11	0,02	0,04	0,12

*- опорные ПП, на которых были заложены почвенные разрезы

На загрязненной ЭП интенсивность массообмена Cu и Zn ниже, чем на умеренно загрязненной и фоновой эталонных площадях. В меньшей степени это характерно для Cd. Интенсивность массообмена Fe, Mn, Ni, Cr и Co сопоставима с таковой на умеренно загрязненной ЭП (рис. 55-60). Ослабление биогеохимического круговорота Cu, Zn и Cd вызвано техногенным поступлением этих ТМ на поверхность почвы. По мере приближения к

горнопромышленным объектам содержания Cu, Zn и Cd в общих укусах возрастают в меньшей степени, чем их содержания в почве. Это согласуется с литературными данными и объясняется регуляцией поглощения ТМ растениями, а также ограниченной транслокацией ТМ из корней в побеги (Безель, Жуйкова, 2007; Kabata-Pendias, 2011).

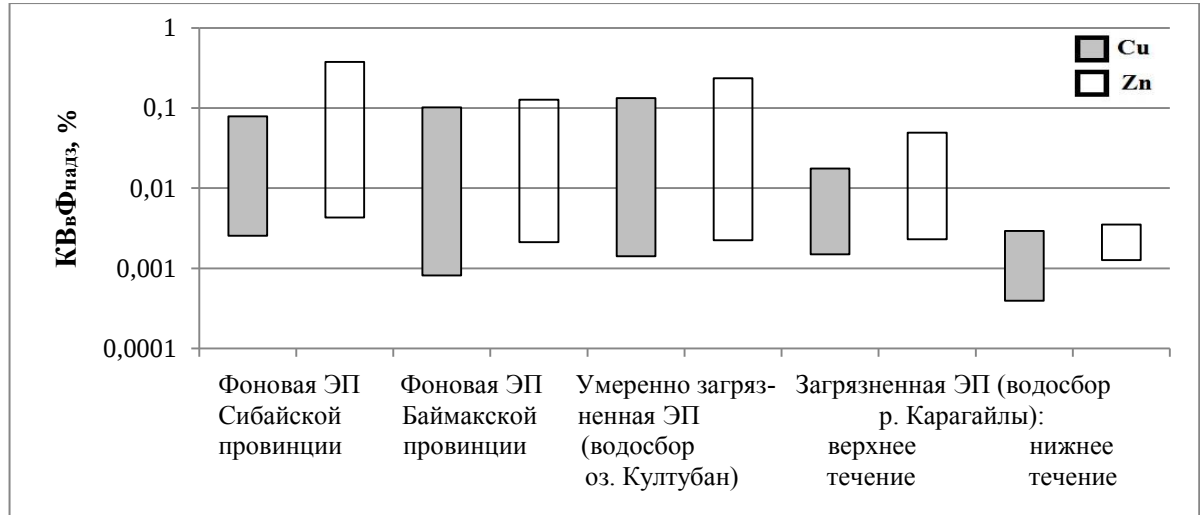


Рис. 55. Изменение значения коэффициента выноса Cu и Zn в надземную фитомассу ($KB_v \Phi_{надз}$) вдоль градиента загрязнения, минимальное и максимальное значения

Основными факторами содержания ТМ в почвах и растениях района исследования, как было показано выше, являются состав горных пород и техногенное загрязнение со стороны объектов горнорудной промышленности. Роль этих факторов в определении интенсивности массообмена ТМ подтверждается результатами факторного анализа значений $KB_v \Phi_{надз}$ и $KB_n \Phi_{надз}$ ТМ (табл. 28, 29). Вес породного фактора составляет 31–34 %, вес техногенного фактора 21–26 %.

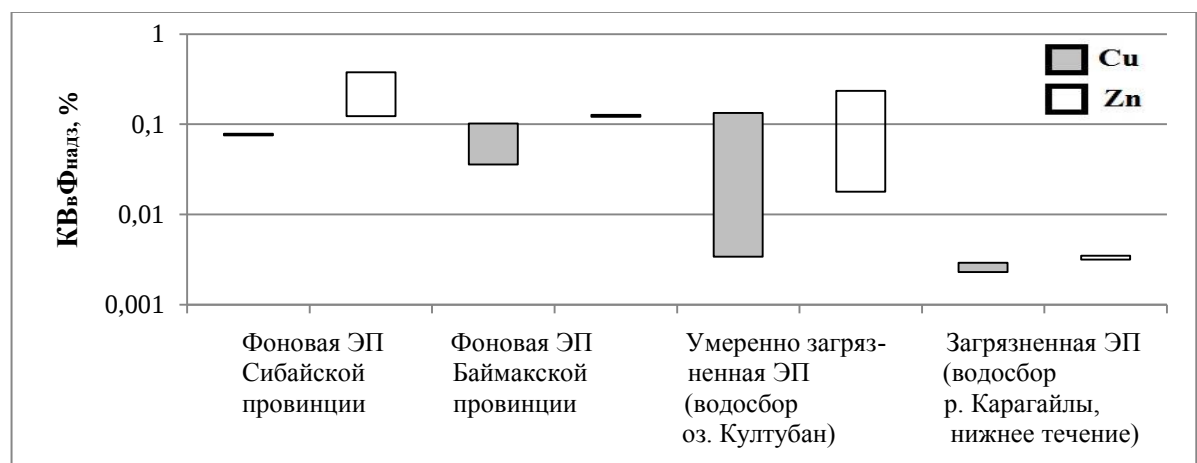


Рис. 56. Изменение значения коэффициента выноса Cu и Zn в надземную фитомассу ($KB_v \Phi_{надз}$) вдоль градиента загрязнения (элювиальные фации), минимальное и максимальное значения

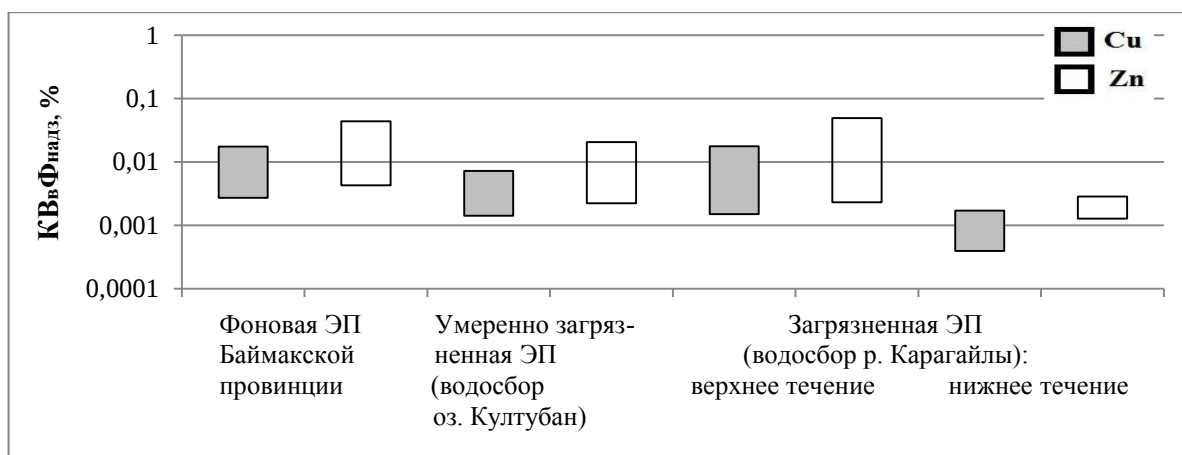


Рис. 57. Изменение значения коэффициента выноса Cu и Zn в надземную фитомассу ($KB_v\Phi_{надз}$) вдоль градиента загрязнения (суперактивные фации), минимальное и максимальное значения

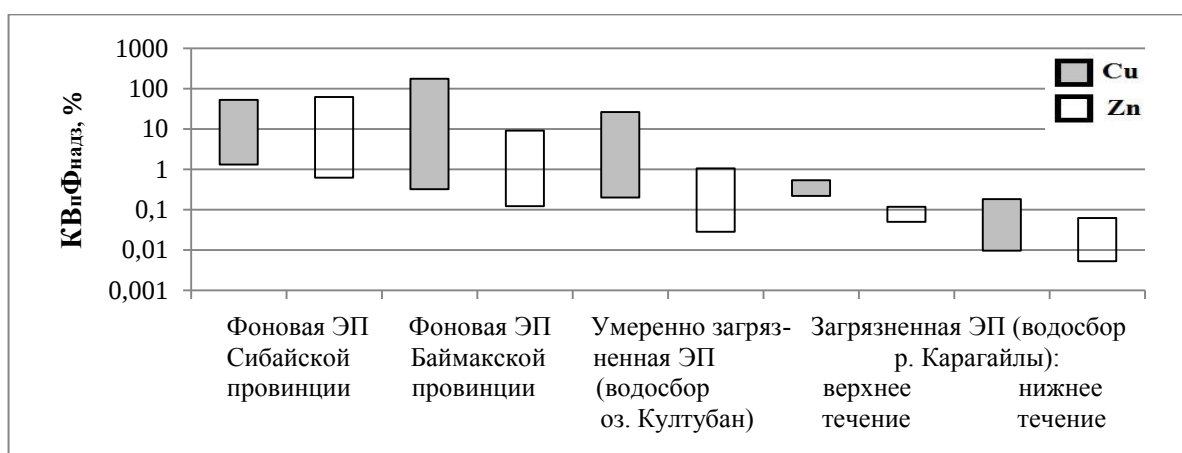


Рис. 58. Изменение значения коэффициента выноса Cu и Zn в надземную фитомассу ($KB_n\Phi_{надз}$) вдоль градиента загрязнения, минимальное и максимальное значения

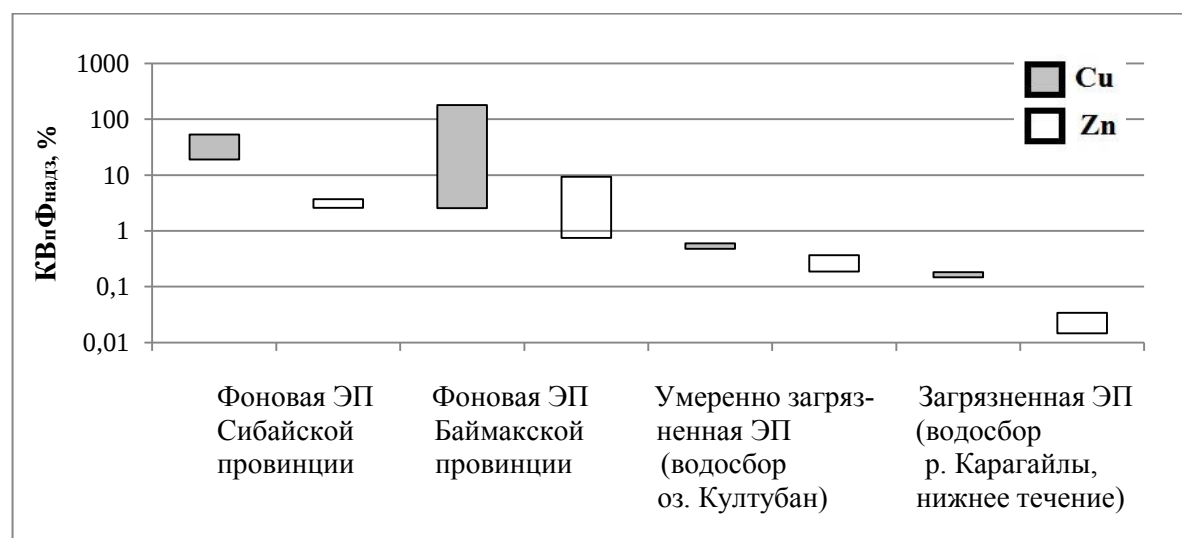


Рис. 59. Изменение значения коэффициента выноса Cu и Zn в надземную фитомассу ($KB_n\Phi_{надз}$) вдоль градиента загрязнения (элювиальные фации), минимальное и максимальное значения

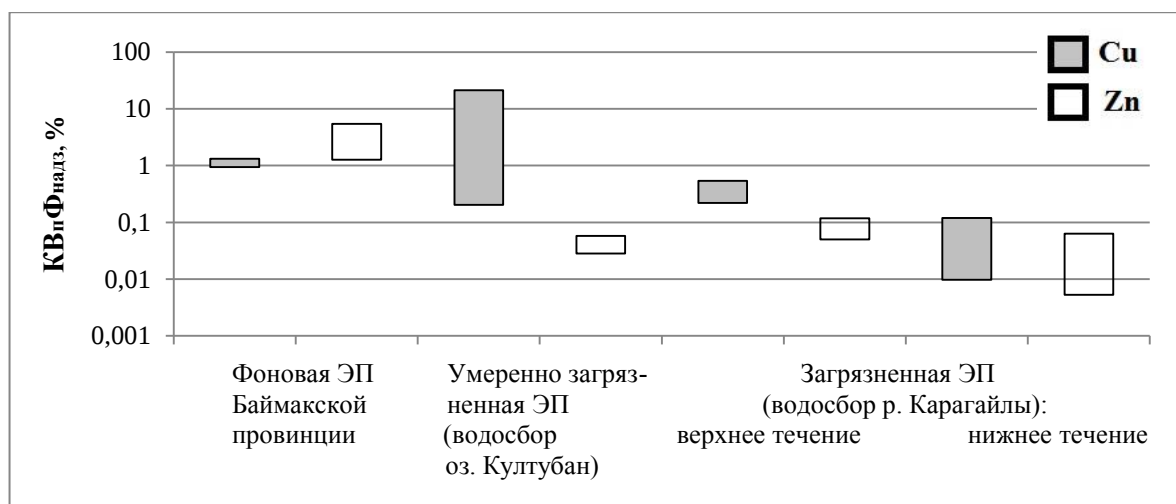


Рис. 60. Изменение значения коэффициента выноса Cu и Zn в надземную фитомассу ($KB_n\Phi_{\text{надз}}$) вдоль градиента загрязнения (супераквальные фации), минимальное и максимальное значения

Таблица 28. Парагенезисы химических элементов в обобщенных факторных нагрузках, отвечающие за распределение значений $KB_n\Phi_{\text{надз}}$ ($n = 41$)

Название фактора	Факторные нагрузки (над чертой — положительные значения под чертой — отрицательные), умноженные на 100, умноженные на 100	Вес фактора, %
Породный	<u>Cd₉₁ Ni₇₅ Mn₇₄ Fe₆₀</u>	31
Загрязнение	<u>Pb₉₃ Cu₇₄ Zn₆₄</u>	26

Таблица 29. Парагенезисы химических элементов в обобщенных факторных нагрузках, отвечающие за распределение значений $KB_n\Phi_{\text{надз}}$ ($n = 39$)

Название фактора	Факторные нагрузки (над чертой — положительные значения под чертой — отрицательные), умноженные на 100	Вес фактора, %
Породный	<u>Mn₈₈ Cr₇₆ Fe₆₈ Ni₆₇ Cd₆₁</u>	34
Загрязнение	<u>Pb₈₉ Zn₈₆</u>	21

При сравнении интенсивности массообмена на изученных эталонных площадях следует учитывать, что значения $KB_n\Phi_{\text{надз}}$ варьируются в зависимости от положения в геохимическом ландшафте. В фоновых условиях для изученных ТМ типично довольно резкое падение интенсивности массообмена от вершин к подножию (рис. 61-62). Это объясняется тем фактом, что по мере движения вниз по склону увала запас ТМ в почве увеличивается быстрее, чем запас

ТМ в растительном покрове. Мощность гумусового горизонта увеличивается с 1–5 сантиметров на вершинах увалов до 40–60 см у их подножий, что влечет пропорциональное увеличение массы почвы. Надземная фитомасса по мере движения вниз по склонам увалов возрастает не столь сильно. Кроме того, по мере движения вниз по склону происходит изменение видового состава сообществ и соотношения агроботанических групп в пользу злаков. Как отмечалось выше, содержание ТМ в злаках ниже, чем в разнотравье. Интенсивность массообмена подвижных форм ТМ (а также валового массообмена Zn) характеризуется наличием второго максимума у подножий увалов, что, вероятно, связано с увеличением фитомассы в условиях благоприятного увлажнения подножий увалов.

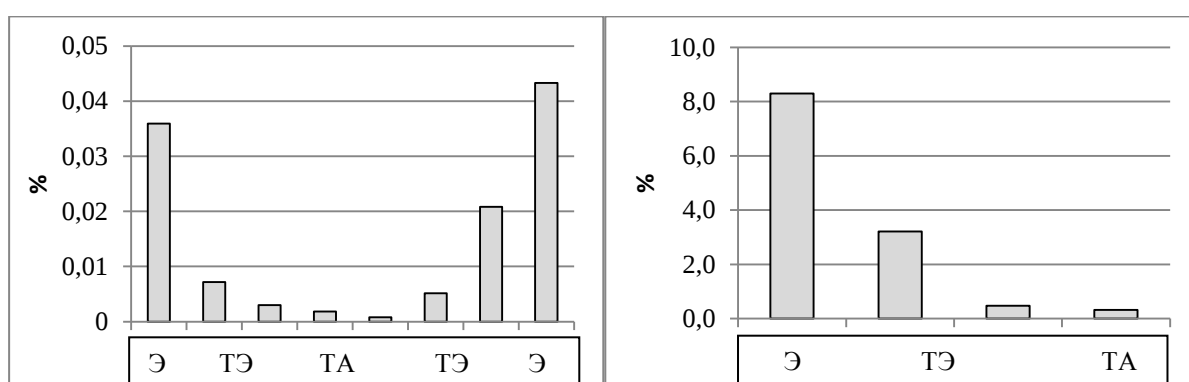


Рис. 61. Изменение значения коэффициент выноса Si в надземную фитомассу (слева — $K_v \Phi_{\text{надз}}$, справа — $K_p \Phi_{\text{надз}}$) в ряду фаций на фоновой ЭП Сибайской провинции (Э — элювиальные фации, ТЭ — трансэлювиальные, ТА — трансаккумулятивные)

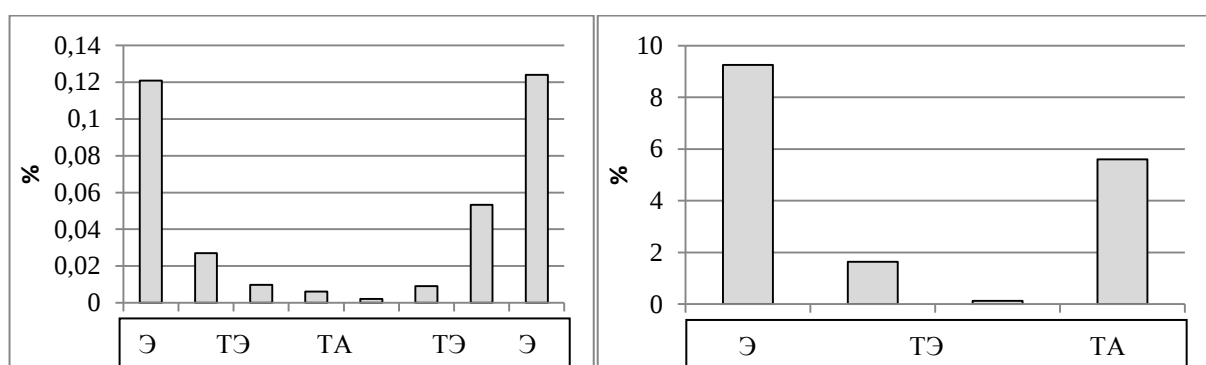


Рис. 62. Изменение значения коэффициент выноса Zn в надземную фитомассу (слева — $K_v \Phi_{\text{надз}}$, справа — $K_p \Phi_{\text{надз}}$) в ряду фаций на фоновой ЭП Сибайской провинции (Э — элювиальные фации, ТЭ — трансэлювиальные, ТА — трансаккумулятивные)

На умеренно загрязненной ЭП описанная для фоновых территорий закономерность латеральной дифференциации ТМ трансформируется. В нижней части склона появляется второй максимум интенсивности валового массообмена ТМ. В то же время интенсивность массообмена подвижных форм увеличивается от вершины к нижней части склона, после чего снижается в супераквальной фации (рис. 63, 64).

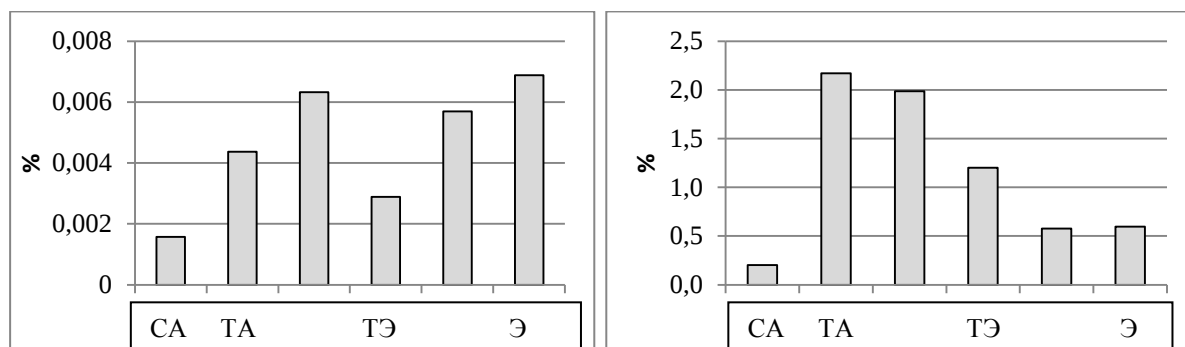


Рис. 63. Изменение значения коэффициент выноса Cu (слева — $KB_{вФ_{надз}}$, справа — $KB_{пФ_{надз}}$) в ряду фаций на водосборе оз. Култубан (Э — элювиальные фации, ТЭ — трансэлювиальные, ТА — трансаккумулятивные, СА — супераккумулятивные)

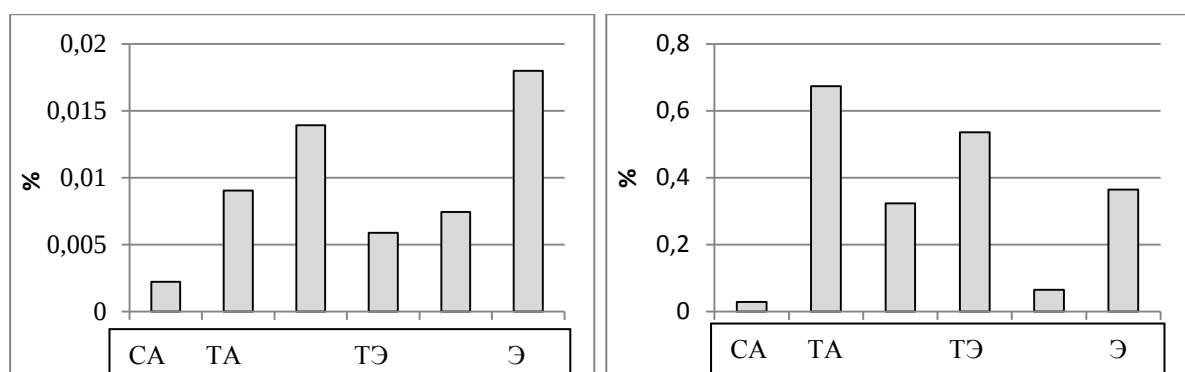


Рис. 64. Изменение значения коэффициент выноса Zn (слева — $KB_{вФ_{надз}}$, справа — $KB_{пФ_{надз}}$) в ряду фаций на водосборе оз. Култубан (Э — элювиальные фации, ТЭ — трансэлювиальные, ТА — трансаккумулятивные, СА — супераккумулятивные)

Таблица 30. Отношение максимального запаса ТМ к минимальному в пределах ряда фаций в почвах и в общих укосах

Компонент ландшафта	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Co	Cr
Фоновая ЭП Баймакской провинции									
Почва (подвижные формы ТМ)	398	299	6	13	126	1821	58	32	112
Растения (общий укос)	9,3	9,7	8,8	15,2	12,6	180	2,9	6,2	9,3
Фоновая ЭП Сибайской провинции									
Почва (подвижные формы ТМ)	171	334	47	96	853	624	158	33	312
Растения (общий укос)	9,8	7,6	18,2	7,0	11,6	440	17,3	14,3	64,6
Умеренно загрязненная ЭП (водосбор оз. Култубан, западный берег)									
Почва (подвижные формы ТМ)	152	20	71	24	28	1223	33	43	109
Растения (общий укос)	3,0	2,5	5,4	3,8	10,9	148	18,0	65,0	9,8
Умеренно загрязненная ЭП (водосбор оз. Култубан, южный берег)									
Почва (подвижные формы ТМ)	36,8	139	19,9	24,4	268	17,7	73,7	9,7	4,7
Растения (общий укос)	1,8	1,5	2,1	3,4	2,7	2,0	2,6	8,0	1,8
Загрязненная ЭП (водосбор р. Карагайлы в нижнем течении)									
Почва (подвижные формы ТМ)	11,9	5,1	87,1	3,0	2,4	163,1	3,2	2,9	19,9
Растения (общий укос)	3,7	2,3	3,0	2,6	3,0	7,8	4,6	11,0	4,0

Это объясняется наличием в нижней части склона выходов горных пород (и, соответственно, небольшой мощности почвенного профиля), а также ростом доли разнотравья (в частности *Artemisia austriaca* и *Artemisia dracunculus*), для которого характерно более высокое содержание ТМ. Снижение интенсивности массообмена в супераквальной фации объясняется тем, что резкое увеличение подвижности ТМ (а значит и запасов их подвижных форм) за счет благоприятного увлажнения и латеральной миграции в катене не сопровождается сопоставимым увеличением запасов ТМ в укосах. 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 (табл. 30), 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 Cu в почве влияет на содержание данного элемента в укосах на следующий год. Корреляция запасов Cu 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 Cu 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) Cu в растительном покрове усиливается, в то время как влияние растительного покрова на запас Cu и Zn в почве существенно ослабевает и меняет характер с умеренно выраженного стабилизирующего (типичного для фоновых условий) на очень слабо выраженный дестабилизирующий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для района исследования характерны естественные геохимические аномалии, обусловленные зональностью рудной минерализации горных пород и проявляющиеся практически во всех компонентах ландшафта. В пределах района исследования выделяются Баймакская Au-Cu и Сибайская Cu-Zn биогеохимические провинции. На естественные биогеохимические особенности накладывается загрязнение, вызванное функционированием горнодобывающего предприятия в городе Сибай в течение более чем 70 лет. Анализ распределения содержания Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Co, Cr, Zr, Sc, Ba в компонентах ландшафта района исследования, а также свойств компонентов ландшафта, оказывающих влияние на содержания и миграцию ТМ, показал следующее.

1. Компоненты ландшафта в районе исследования характеризуются повышенным содержанием Cu и Zn, обусловленным полиметаллическими и медноколчеданными рудами и рудопроявлениями. Естественные особенности биогеохимических провинций выражаются в различиях содержаний Ni, Mn, Zn в природных компонентах на фоновых ЭП Сибайской и Баймакской биогеохимических провинций. В почвах по мере приближения к горнопромышленным объектам наблюдается рост содержания Cu, Zn, Cd (в меньшей степени Pb) в поверхностной части горизонта AU. Одновременно отмечается увеличение содержания подвижных форм Cu, Zn, Cd, Fe.

2. В донных осадках по мере приближения к объектам горнорудного производства увеличивается содержание Cu, Zn, Cd. Наиболее существенные изменения происходят в результате впадения загрязненной смеси подотвальных и подземных вод в р. Карагайлы, что приводит к резкому изменению минерализации, pH, анионно-катионного состава и содержаний ТМ. Наличие щелочных, сорбционных, механических и биогенных геохимических барьеров в р. Карагайлы приводит к выпадению ТМ из раствора и захоронению их в донных осадках.

3. Химический состав растительного покрова в целом, отдельных агроботанических фракций и побегов индикаторных видов отражает как естественные особенности биогеохимических провинций, так и техногенное загрязнение. Первое выражается в повышенном содержании Ni в Баймакской биогеохимической провинции, второе — в повышенных содержаниях Cu, Zn, Cd в условиях техногенного загрязнения. Максимальным накоплением ТМ и более выраженной реакцией на изменение их содержаний в окружающей среде отличаются агроботанические фракции разнотравья и ветоши. Индикаторные виды растений *Artemisia austriaca*, *Veronica incana*, *Thymus marschallianus* позволяют выделить

относительно тонкие различия фоновых ЭП Баймакской и Сибайской биогеохимических провинций, фоновых ЭП и умеренно загрязненной ЭП.

4. Содержания ТМ в мышцах изученных видов рыб (*Esox lucius*, *Perca fluviatilis*, *Carassius gibelio*) сопоставимы со значениями, полученными для близлежащих и удаленных водоемов, и преимущественно соответствуют физиологической норме. Не наблюдается различий содержаний ТМ в мышцах рыб, пойманных в фоновом (оз. Талкас) и умеренно загрязненным водоеме (оз. Култубан). Это объясняется тем, что минерализация, анионно-катионный состав и рН воды Талкаса и Култубана соответствуют типичным для озер Башкирского Зауралья значениям, а содержания ТМ в воде на 1-3 порядка ниже опасных для рыб значений. Кроме того, умеренная жесткость воды способствует снижению токсичности ТМ.

5. Подвижность тяжелых металлов в почвах района исследования мала по причине непромывного водного режима, высокого содержания гумуса, нейтральной реакции среды и тяжелого гранулометрического состава. В условиях техногенного загрязнения увеличивается доля подвижных форм рудных и сопутствующих ТМ, в первую очередь Cu, а также происходит изменение соотношения химических форм этого элемента. В естественных условиях Cu сосредоточена в илистой фракции; на загрязненной ЭП Cu находится преимущественно в составе пылеватых частиц, источниками которых являются объекты горнорудного комплекса. На загрязненном участке в три раза уменьшается доля Cu, связанной с гумусом почв, и в 10 раз увеличивается доля вторичных минералов.

6. 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 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). Для Pb характерно отсутствия постоянного максимума. На участках, подвергающихся загрязнению, наблюдается тенденция к усилению приповерхностных максимумов содержания подвижных форм ТМ (за исключением Pb), в особенности Cu, Zn, Cd и Fe. Основной причиной, по всей видимости, является рост валового содержания Cu, Zn, Cd в поверхностном слое почвы.

7. Латеральная миграция ТМ в геохимическом ландшафте на фоновых участках района исследования выражена слабо. В условиях техногенного загрязнения наблюдается интенсификация латеральной миграции Cu, Zn, Cd и Pb, основной причиной чего является обогащение этими элементами поверхностного слоя почвы, в котором происходит наиболее интенсивная миграция ТМ как в растворенном виде, так и в составе твердых частиц. Распределение содержания подвижных форм ТМ в целом повторяет таковое валовых содержаний, но является более контрастным и изменчивым.

8. 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 запас Cu и Zn в почве существенно ослабевает и меняет характер с выраженного стабилизирующего (типичного для фоновых условий) на очень слабо выраженный дестабилизирующий.

9. Основными факторами содержания ТМ в почвах, донных осадках, укосах, индикаторных видах растений, мышцах рыб, а также интенсивности массообмена ТМ в системе «почва — растение» являются влияние горных пород и техногенное загрязнение. Для живых организмов вес породного фактора меньше, чем для почв и донных осадков, что объясняется более развитой по сравнению с биокосными системами саморегуляцией химического состава и большей адаптированностью к загрязнению. Вес породного фактора составляет от 18 до 60 % (в большинстве случаев — от 18 до 35 %), вес техногенного фактора — от 18 до 46 %. Это является свидетельством существенного влияния горнорудного комплекса на содержание ТМ в компонентах ландшафта.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахманов Р.Ф. Гидрогеоэкология Башкортостана.- Уфа: Информреклама, 2005. - 342 с.
2. Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Геохимия и формирование подземных вод Южного Урала. - Уфа: Гилем, 2010. - 420 с.
3. Алабастер Дж., Ллойд Р. Критерии качества воды для пресноводных рыб [пер. с англ.]. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. - 344 с.
4. Аминева Ф.А. Состояние ихтиофауны в зоне водосброса горно-обогатительного комбината: автореф. дис. канд. биол. наук: 03.02.14 / Аминева Флюза Ахметказиевна. - М., 2011. - 22 с.
5. Базарова Б.Б. Концентрация тяжелых металлов в *Phragmites australis* (Cav.) Trin. en Steud озера Кенон (Забайкальский край) // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2014. - № 10. - С. 46-48.
6. Баймак. 1:30000 // Уфа. Республика Башкортостан. Автомобильный атлас. - М.: РУЗ Ко, 2008. - С. 86.
7. Бактыбаева З.Б. Влияние объектов горнорудной промышленности на содержание цинка и меди в компонентах речных экосистем (Зауралье Республики Башкортостан) // Экология и безопасность жизнедеятельности. - 2014. - № 1. - С. 83-90.
8. Бактыбаева З.Б. Загрязнение тяжелыми металлами экосистемы реки Таналык, сообщества водных макрофитов и возможности их использования для биологической очистки / З.Б. Бактыбаева, Я.Т. Суюндуков, С.М. Ямалов, У.Б. Юнусбаев. - Уфа: Гилем, 2011. - 206 с.
9. Безель В.С., Жуйкова Т.В. Химическое загрязнение среды: вынос химических элементов надземной фитомассой травянистой растительности // Экология. - 2007. - № 4. - С. 259-267.
10. Белан Л.Н. Геоэкологические основы природно-техногенных экосистем горнорудных районов Башкортостана: автореф. дис. д-ра геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Белан Лариса Николаевна. - М., 2007. - 50 с.
11. Белан Л.Н. Геоэкология горнорудных районов Башкортостана. - Уфа: РИО БашГУ, 2003. - 176 с.
12. Белан Л.Н. Техногенное воздействие горнорудных предприятий на окружающую среду на примере (на примере Башкирского медно-серного комбината) // Вестн. Воронежск. гос. ун-та. Сер. Геология. - 2005. - № 2. - С. 173-176.
13. Белкина Н.А., Субетто Д.А., Ефременко Н.А., Кулик Н.В. Особенности распределения микроэлементов в поверхностном слое донных отложений Онежского озера // Наука и образование. - 2016. - № 3 (83). - С. 135-139.

14. Белкина Н.А., Субетто Д.А., Ефременко Н.А., Потахин М.С., Кулик Н.В. Химический состав донных отложений северной части Ладожского озера как показатель многолетней изменчивости экосистемы водоема // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. 2015. № 9. С. 53-61.
15. Беус А.А. Геохимия литосферы (породообразующие элементы). - М.: «Недра», 1972. - 296 с.
16. Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. - М.: «Недра», 1976. - 248 с.
17. Бикташева Ф.Х. Оценка риска по тяжелым металлам в организме представителей ихтиофауны оз. Асылыкуль // Изв. Оренбургск. гос. аграр. ун-та. - 2009. - Т. 4, № 24-1. - С. 184-186.
18. Биоиндикация загрязнений наземных экосистем / под ред. Р. Шуберта. - М.: Мир, 1988. - 348 с.
19. Бурдин К.С. Основы биологического мониторинга. - М.: МГУ, 1985. - 158 с.
20. Бузмаков С.А., Андреев Д.Н., Хотяновская Ю.В., Дзюба Е.А. Экологическая диагностика антропогенной трансформации экосистем // Теория и методы исследований в естественных науках: сборник трудов по материалам Международной научно-практической конференции. - Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2016. - С. 171-174
21. Бычинский В.А. Физико-химическое моделирование в нефтегазовой геохимии: в 2 ч. Теория и методология физико-химического моделирования / В.А. Бычинский, В.П. Исаев, А.А. Тупицын - Иркутск: Иркут. ун-т, 2004а. - 1 ч. - 131 с.
22. Бычинский В.А. Физико-химическое моделирование в нефтегазовой геохимии: в 2 ч. Модели гетерогенных систем / В.А. Бычинский, В.П. Исаев, А.А. Тупицын. - Иркутск: Иркут. ун-т, 2004б. - 2 ч. - 158 с.
23. Ваганов А.С. Содержание тяжелых металлов в тканях и органах промысловых рыб Куйбышевского водохранилища // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. - 2011. - № 2. - С. 25-28.
24. Вагенина Е.А. Химические и минералогические исследования почв в окрестностях металлургических предприятий // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. - 1983. - Вып. 35.
25. Вахромеев И.С. Геологическое строение Сибайского и Баймакского рудных районов на Южном Урале и закономерности размещения колчеданных месторождений: автореф. дис. д-ра геол.-минерал. наук: 120, 130 / Вахромеев Игорь Сергеевич. - М., 1971. - 47 с.
26. Величкин В.И. Оценка эколого-геохимического состояния почв на северо-западе Кольского полуострова / В.И. Величкин, Н.В. Кузьменкова, Н.Е. Кошелева, А.Ю. Мирошников, Э.Э.

- Асадулин, Т.А. Воробьева // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. - 2012. - № 1. - С. 41-50.
27. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. - М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1957. - 238 с.
 28. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. - 1962. - № 7. - С. 555-571.
 29. Водяницкий Ю.Н. Роль почвенных компонентов в закреплении техногенных As, Zn и Pb в растворах // Агрохимия. - 2008а. - № 1. - С. 83-91.
 30. Водяницкий Ю.Н. Сродство тяжелых металлов и металлоидов к фазам-носителям в почвах // Агрохимия. - 2008б. - № 9. - С. 87-94.
 31. Водяницкий Ю.Н. Минералогия и геохимия марганца (обзор литературы) // Почвоведение. - 2009. - № 10. - С. 1256-1265.
 32. Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Савичев А.Т., Чащин А.Н. Влияние техногенных и природных факторов на содержание тяжелых металлов в почвах Среднего Предуралья (г. Чусовой и его окрестности) // Почвоведение. - 2010а. - № 9. - С. 1089-1099.
 33. Водяницкий Ю.Н. Гидроксиды железа в почвах (обзор литературы) // Почвоведение. - 2010б. - № 11. - С. 1341-1352.
 34. Водяницкий Ю.Н., Плеханова И.О., Прокопович Е.В., Савичев А.Т. Загрязнение почв выбросами предприятий цветной металлургии // Почвоведение. - 2011. - № 2. - С. 240-249.
 35. Водяницкий Ю.Н. Учет геохимических особенностей территории и погодных условий при нормировании тяжелых металлов в почвах // Агрохимия. - 2014а. - № 2. - С. 66-72.
 36. Водяницкий Ю.Н. Природные и техногенные соединения тяжелых металлов в почвах // Почвоведение. - 2014б. - № 4. - С. 420-432.
 37. Вундцеттель М.Ф., Кузнецова Н.В. Содержание тяжелых металлов в органах и тканях рыб р. Яхромы // Вестн. Астраханск. гос. ун-та. Сер. Рыбное хозяйство. - 2013. - № 2. - С. 155-158.
 38. Галатова Е.А., Таирова А.Р. Содержание химических элементов в мышечной ткани рыб различных семейств // Аграрный вестник Урала. - 2008. - № 7. - С. 46-47.
 39. Гареев А.М. Реки, озера и болотные комплексы Республики Башкортостан. - Уфа: Гилем, 2012. - 246 с.
 40. Гармаш Г.А. Закономерности накопления и распределения тяжелых металлов в почвах, находящихся в зоне воздействия металлургических предприятий // Почвоведение. - 1985. - № 2. - С. 27-32.

41. Гилева Т.А., Костицына Н.В. Характеристика периферической крови и содержания тяжелых металлов в органах и тканях окуня водоемов бассейна р.Кама // Теоретич. и прикладн. экол. - 2014а. - № 2. - С. 46-51.
42. Гилева Т.А., Зиновьев Е.А., Костицына Н.В. Содержание тяжелых металлов в органах и тканях рыб, обитающих в разнотипных водоемах Пермского края // Аграр. вестн. Урала. - 2014б. - № 8. - С. 73-77.
43. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов (Ландшафтно-геохимические процессы). - М., 2007. - 350 с.
44. Глазовская М.А. Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям. - М: Изд-во МГУ, 1997. - 102 с.
45. Глазовская М.А., Макунина А.А., Павленко И.А. Геохимия ландшафтов и поиски полезных ископаемых на Южном Урале. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1961. - 182 с.
46. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды Республики Башкортостан в 2015 г. - Уфа. - 2016. - 310 с.
47. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды Республики Башкортостан в 2014 г. - Уфа. - 2015.
48. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды Республики Башкортостан в 2013 г. - Уфа. - 2014.
49. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды Республики Башкортостан в 2012 г. - Уфа. - 2013.
50. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды Республики Башкортостан в 2011 г. - Уфа. - 2012.
51. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды Республики Башкортостан в 2010 г. - Уфа. - 2011.
52. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды Республики Башкортостан в 2009 г. - Уфа. - 2010.
53. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды Республики Башкортостан в 2008 г. - Уфа. - 2009.
54. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды Республики Башкортостан в 2007 г. - Уфа. - 2008.
55. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды Республики Башкортостан в 2006 г. - Уфа. - 2007.
56. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды Республики Башкортостан в 2005 г. - Уфа. - 2006.

57. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды Республики Башкортостан в 2004 г. - Уфа. - 2005.
58. Давыдова Н.А., Нохрин Д.Ю., Грибовский Ю.Г. Металлы в рыбе реки Миасс // Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии. - 2012. - № 2. - С. 71-75.
59. Давыдова Н.А., Нохрин Д.Ю., Грибовский Ю.Г. Особенности микроэлементного состава органов и тканей рыбы Магнитогорского водохранилища // Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии. - 2009. - № 2. - С. 9-15.
60. Емлин Э.Ф. Прикладная геохимия. Миграция Zn и Cd в геотехногенных системах сульффильного ряда: учебное пособие. - Екатеринбург. - Изд-во УГГУ, 2005. - 97 с.
61. Жигарев М.В. Источники тяжелых металлов в почвах. - Минск. - 1983.
62. Жиров В.К., Голубева Е.И., Говорова А.Ф., Хаитбаев А.Х. Структурно-функциональные изменения растительности в условиях техногенного загрязнения на Крайнем Севере. - М.: Наука, 2007. - 164 с.
63. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: в 6 кн. - М.: Недра, 1996а. - 3 кн.: Редкие р-элементы. - 351 с.
64. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: в 6 кн. - М.: Недра, 1996б. - 4 кн.: Главные d-элементы. - 407 с.
65. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: в 6 кн. - М.: Недра, 1997а. - 5 кн.: Редкие d-элементы. - 575 с.
66. Иванова Е.А., Анищенко О.В., Грибовская И.В., Зиненко Г.К., Назаренко Н.С., Немчинов В.Г., Зуев И.В., Аврамов А.П. Содержание металлов в высших водных растениях в небольшом сибирском водохранилище // Сибирский экологический журнал. - 2012. - № 4. - С. 485-495.
67. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе «почва — растение». - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. - 152 с.
68. Исаченко Т.И. Рачковская Е.И. Основные зональные типы степей Северного Казахстана // Растительность степей Северного Казахстана: Труды Бот. ин-та им. В.Л. Комарова АН СССР. Серия III. Геоботаника. - 1961. - Вып. 13.
69. Карамышева З.В., Рачковская Е.И. Ботаническая география степной части Центрального Казахстана. - Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1973. - 278 с.
70. Касимов Н.С. Геохимия степных и пустынных ландшафтов. - М.: Изд-во МГУ, 1988. - 253 с.
71. Кильметова Ф.Ш. Осадки. Год [карта]. 1:2 500 000 // Атлас Республики Башкортостан. - Уфа, 2005а. - С. 82.

72. Кильметова Ф. Ш. Осадки. Теплый период [карта]. 1:4 000 000 // Атлас Республики Башкортостан. - Уфа, 2005б. - С. 84.
73. Классификация и диагностика почв России / отв. ред. Г.В. Добровольский. - Смоленск: Ойкумена, 2004. - 341 с.
74. Ковальский В.В., Кривицкий В.А., Алексеева С.А., Летунова С.В., Опекунова М.Г., Скарлыгина-Уфимцева М.Д., Берман Ш., Илзинь А., Петерсон Н., Жогова Е.П., Рублик Р.Я. Южно-Уральский субрегион биосферы // Тр. биогеохимической лаборатории. - 1981. - Т. 19. - С. 3-64.
75. Ковда В.А. Основы учения о почвах. Общая теория почвообраз. процесса: в 2 кн. М.: Наука, 1973а. - 1 кн. - 447 с.
76. Ковда В.А. Основы учения о почвах. Общая теория почвообраз. процесса: в 2 кн. М.: Наука, 1973б. - 2 кн. - 468 с.
77. Ковда В.А., Якушевская И.В., Тюрюканов А.Н. Микроэлементы в почвах Советского Союза. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1959. - 67 с.
78. Косарев А.М., Пучков В.Н., Серавкин И.Б. Петролого-геохимические особенности раннедевонско-эйфельских островодужных вулканитов магнитогорской зоны в геодинамическом контексте // Литосфера. - 2005. - № 4. - С. 22-41.
79. Косарев А.М., Пучков В.Н., Серавкин И.Б. Петролого-геохимические особенности среднедевонско-раннекаменноугольных островодужных и коллизионных вулканитов магнитогорской зоны в геодинамическом контексте // Литосфера. - 2006. - № 1. - С. 3-21.
80. Косарев А.М., Серавкин И.Б., Холоднов В.В. Геодинамические и петролого-геохимические аспекты зональности магнитогорской колчеданоносной мегазоны на Южном Урале // Литосфера. - 2014. - № 2. - С. 3-25.
81. Крашенинников И.М., Кучеровская-Роженец С.Е. Растительность Башкирской АССР. - М.-Л.: Изд-во Акад. наук СССР, 1941. - 153 с.
82. Куриленко В.В., Осмоловская Н.Г. Биоиндикаторная роль высших растений при диагностике загрязнений водных экосистем на примере малых водоемов г. Санкт-Петербурга // Водные ресурсы. - 2007. - Т. 34. № 6. - С. 757-764.
83. Кучеров Е.В., Нигматуллин А.Ф., Япаров И.М. Ботанико-географическое районирование [карта]. 1:4 000 000 // Атлас Республики Башкортостан. - Уфа, 2005 - С. 128.
84. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. - 2002. - № 6. - С. 682-692.
85. Листова Л.П. Физико-химические исследования условий образования окисных и карбонатных руд марганца. - М.: Изд-во АН СССР, 1961. - 120 с.

86. Лобанова Т.А. Особенности накопления тяжелых металлов промысловыми видами рыб // Вестн. Костромск. гос. ун-та им. Н. А. Некрасова. - Т. 14. - 2008а. - №1. - С. 18-21.
87. Лобанова Т.А. Сезонные особенности накопления тяжелых металлов промысловыми видами рыб // Вестн. Костромск. гос. ун-та им. Н. А. Некрасова. - 2008б. - Т.14. №3. - С. 22-24.
88. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1979. - 480 с.
89. Лянгузова И.В., Чертов О.Г. Химический состав растений при атмосферном и почвенном загрязнении // Лесные экосистемы и атмосферное загрязнение. - Л.: Наука, 1990. - С. 75-86.
90. Максимович Н.Г., Хайрулина Е.А. Геохимические методы в решении проблем охраны окружающей среды // Географический вестник. - 2013. - № 4 (27). - С. 59-64.
91. Максимович Н.Г., Хайрулина Е.А. Геохимические барьеры и обеспечение экологической безопасности в районах с интенсивным техногенным воздействием // Теория и методы исследования в естественных науках: сборник научных статей по материалам Международной научно-практической конференции. - Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2016. - С. 228-240.
92. Макунина А.А. Ландшафты Урала. - Л. - 1974.
93. Марченко А.Л., Христофорова Н.К., Чернова Е.Н. Сравнительная характеристика содержания тяжелых металлов в массовых видах рыб Южного Приморья // Уч. зап. Комс.-на-Амуре гос. тех. ун-та. - Т. 1. - 2011. - № 5. - С. 103-105
94. Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами. Нормативные материалы. - М., 1993.
95. Минкина Т.М., Федоров Ю.А., Невидомская Д.Г., Польшина Т.Н., Манджиева С.С., Чаплыгин В.А. Тяжелые металлы в почвах и растениях устья реки Дон и побережья Таганрогского залива // Почвоведение. - 2017. - № 9. - С. 1074-1089
96. Моисеенко Т.И. Влияние геохимических факторов водной среды на биоаккумуляцию металлов в организме рыб // Геохимия. - 2015. - №3. - С. 222-233.
97. Мукатанов А.Х. Вопросы эволюции и районирования почвенного покрова Республики Башкортостан. - Уфа: Гилем, 1999. - 228 с.
98. Мукатанов А.Х. Особо ценные почвы Башкортостана: материалы для Красной книги почв Республики Башкортостан. - Уфа: Гилем, 2004. - 179 с.
99. Мукатанов А.Х., Салихов Д.Н. Проблемы экологии горно-рудных районов Башкирского Зауралья и некоторые пути их решения. - Уфа: Гилем, 2011. - 47 с.
100. Мустафин Р.Ф., Абдрахманов Р.Ф., Батанов Б.Н. Роль водоемов Башкирского Зауралья и их использование в отраслях производственной сферы // Природообустройство. - 2016. - №3. - С. 51-56.

101. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Серия 3. Многолетние данные. Части 1-6. Выпуск 9. Пермская, Свердловская, Челябинская, Курганская области, Башкирская АССР. - Л.: Гидрометеиздат, 1990.
102. Никонов В.В., Лукина Н.В., Фронтасьева М.В. Поглощение элементов растениями северотаежных лесов (природные и техногенные аспекты) // Рассеянные элементы в бореальных лесах. - М.: Наука, 2004. - С. 167-181.
103. Новиков В.В., Маркова Н.Н. Содержание тяжелых металлов в наиболее распространенных промысловых рыбах Волгоградского водохранилища // Аграрная наука. - 2009. - № 1. - С. 27-28.
104. Обзор о состоянии окружающей среды на территории городского округа г. Сибай Республики Башкортостан. - 2015.
105. Опекунов А.Ю. Влияние техногенного воздействия на геохимическую структуру современных донных осадков // Вестник СПбГУ. Сер. 7, Геология. География. - 2004. - Вып. 2. - С. 70-80.
106. Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г., Сомов В.В., Митрофанова Е.С., Кукушкин С.Ю. Влияние разработки Сибайского месторождения (Южный Урал) на трансформацию потока металлов в подчиненных ландшафтах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5, География. - 2018. - № 1. - С. 14-24.
107. Опекунов А.Ю., Леонтьева Л.В., Куприна М.С. Геохимические особенности современного осадкообразования в районе разработки Сибайского медноколчеданного месторождения (Южный Урал) // Вестник СПбГУ. Сер. 7, Геология. География. - 2010. - Вып. 2. - С. 84-98.
108. Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г. Геохимия техногенеза в районе разработки Сибайского медно-колчеданного месторождения // Записки Горного института. - 2013. - Т. 203. - С. 196-204.
109. Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г. Интегральная оценка загрязнения ландшафта с использованием функции желательности Харрингтона // Вестн. СПбГУ. Сер. 7, Геология. География. - 2014. - Вып. 4. - С. 101-113.
110. Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г., Сомов В.В. Особенности миграции и аккумуляции тяжелых металлов в геосистеме оз. Култубан (Южный Урал) // Международный научно-исследовательский журнал. - 2017. - №2. - С. 52-55.
111. Опекунова М.Г. Физико-химические особенности почв лесостепных ландшафтов Южного Урала // Вестник ЛГУ. Сер. 7, Геология. География. - 1986. - Вып. 3. - С. 68-77.
112. Опекунова М.Г. Латеральная миграция тяжелых металлов в ландшафтах восточного склона Южного Урала // Вестник ЛГУ. Сер. 7, Геология. География. - 1989. - Вып. 2. №4. - С. 65-74.

- 113.Опекунова М.Г. Оценка экологического состояния почв в районе воздействия горнорудных предприятий Южного Урала / Ресурсный потенциал почв – основа продовольственной и экологической безопасности России. - СПб: Изд-во СПб. ун-та, 2011. - С. 440-442.
- 114.Опекунова М.Г. Диагностика техногенной трансформации ландшафтов на основе биоиндикации: дис. д-ра геогр. наук: 25.00.23 / Опекунова Марина Германовна. - СПб., 2013. - 358 с.
- 115.Опекунова М.Г. Биоиндикация загрязнений: учеб. пособие. - СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. - 266 с.
- 116.Опекунова М.Г. Биоиндикация загрязнений: учеб. пособие. 2-е изд. - СПб: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2016. - 300 с.
- 117.Опекунова М.Г., Арестова И.Ю., Елсукова Е.Ю. Методы физико-химического анализа почв и растений: учеб. пособие. - СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2002.
- 118.Опекунова М.Г., Муратова Э.Э. Применение метода корреляционных плеяд для оценки трансформации природных комплексов в зоне воздействия Башкирского медно-серного комбината // Вестн. С.-Петерб. ун-та. - Сер. 7, Геология. География. - 2005. - Вып. 2. - С. 51-66.
- 119.Опекунова М.Г., Алексеева-Попова Н.В., Арестова И.Ю., Грибалев С.В., Краснов Д.А., Бобров Д.Г., Осипенко О.А., Соловьева Н.И. Тяжелые металлы в почвах и растениях Южного Урала. I. Экологическое состояние фоновых территорий // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 7, Геология. География. - 2001. - Вып. 4. 31. - С. 45–53.
- 120.Опекунова М.Г., Алексеева-Попова Н.В., Арестова И.Ю., Грибалев С.В., Краснов Д.А., Бобров Д.Г., Осипенко О.А., Соловьева Н.И. Тяжелые металлы в почвах и растениях Южного Урала. II. Экологическое состояние антропогенно нарушенных территорий // Вестник СПб. ун-та. Сер. 7, Геология. География. - 2002. - Вып. 1. № 7. - С. 63–71.
- 121.Опекунова М.Г., Сомов В.В., Сокульская Ю.С., Кукушкин С.Ю., Цапарина Л.Ю. Воздействие природных и антропогенных факторов на элементный состав растений Башкирского Зауралья // Биосфера. - 2015а. - Т. 7. №2. - С. 181-198.
- 122.Опекунова М.Г., Сомов В.В., Папян Э.Э., Сокульская Ю.С., Кривоногих Л.Ю. Химический состав растений Башкирского Зауралья и его изменение под влиянием природных и антропогенных факторов // 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, 2015б. - С. 407.

- 123.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.
- 124.Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю., Папян Э.Э., Сомов В.В., Митрофанова Е.С. Экологическая оценка состояния окружающей среды в районе воздействия предприятий горнорудной промышленности Башкирского Зауралья // Устойчивое развитие территорий: теория и практика. Материалы VII всероссийской научно-практической конф. (19-20 мая 2016 г.). - Сибай: Сибайская городская типография, 2016а. - С. 261-266.
- 125.Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю., Сомов В.В., Митрофанова Е.С., Папян Э.Э. Использование биогеохимического подхода при оценке состояния окружающей среды в районе воздействия горнодобывающих предприятий (Южно-Уральский субрегион биосферы) // Современные тенденции развития биогеохимии. Тр. биогеохимической лаборатории. - Т. 25. - М.: ГЕОХИ РАН, 2016б. - С. 524-536.
- 126.Опекунова М.Г., Папян Э.Э., Сомов В.В. Влияние горнорудного производства на состояние почв Башкирского Зауралья // Научная конференция «Восемнадцатые Сергеевские чтения. Инженерная геология и геоэкология. Фундаментальные проблемы и прикладные задачи» (24-25 марта 2016 г.). - М.: РУДН, 2016в. - С. 369-400.
- 127.Опекунова М.Г., Сомов В.В., Папян Э.Э. Биогенная миграция тяжелых металлов в условиях природно-техногенной системы Башкирского Зауралья // Геохимия ландшафтов (к столетию А.И. Перельмана). Докл. всеросс. научн. конф. - Москва 18-20 октября 2016 г. Географический ф-т МГУ, 2016г. - С. 397-402.
- 128.Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю., Папян Э.Э., Сомов В.В. Оценка экологического риска воздействия горнорудной промышленности на окружающую среду Башкирского Зауралья с помощью био- и геоиндикаторов // 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, 2017а. - С. 327-332.
- 129.Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю., Папян Э.Э., Сомов В.В. Использование биоиндикационных свойств растительности при оценке трансформации ландшафтов в районе разработки Сибайского медно-колчеданного месторождения (Южный Урал) // Сибирский экологический журнал. - 2017б. - № 3. - С. 350-366.

- 130.Опекунова М.Г., Сомов В.В., Папян Э.Э. Загрязнение почв в районе воздействия горнорудных предприятий Башкирского Зауралья // Почвоведение. - 2017в. - № 6. - С. 744-758.
- 131.Определитель высших растений Башкирской АССР. Сем. Brassicaceae-Asteraceae / Ю.Е. Алексеев, А.Х. Галеева, И.А. Губанов, И.Б. Гуфранова, Т.В. Жирнова, М.В. Князев, Ю.З. Кулагин, Л.А. Кулаковская, И.М. Культиасов, Е.В. Кучеров, Т.П. Михайлова, А.А. Мулдашев, А.К. Скворцов, В.Н. Тихомиров, Е.А. Шурова. - М: Наука, 1989. - 375 с.
- 132.Определитель высших растений Башкирской АССР. Сем. Onocleaceae-Fumariaceae / Ю.Е. Алексеев, Е.Б. Алексеев, К.К. Габбасов, П.Л. Горчаковский, И.А. Губанов, И.Б. Гуфранова, Г.Г. Кузяхметов, Ю.З. Кулагин, Е.В. Кучеров, Р.Г. Минибаев, Л.Г. Наумова, З.М. Назирова, Е.А. Шурова, С.С. Хайретдинов. - М: Наука, 1988. - 316 с.
- 133.Косарев А.М., Знаменский С.Е., Серавкин И.Б. Особенности химизма вулканитов Вознесенско-Присакмарской зоны // Геологический сборник № 3. - Уфа: ИГ УНЦ РАН, 2003. - С. 152-161.
- 134.Кулагин А.А., Шагиева Ю.А. Древесные растения и биологическая консервация промышленных загрязнителей. - М.: Наука, 2005. - 190 с.
- 135.Таипова О.А., Бактыбаева З.Б., Семенова И.Н., Суюндуков Я.Т. Оценка загрязнения тяжелыми металлами почв, прилегающих к месторождению Куль-Юрт-Тау // Вестн. ОГУ. - 2009. - № 6. - С. 622-625.
- 136.Папян Э.Э. Оценка воздействия горнорудного производства на природно-территориальные комплексы Башкирского Зауралья методами биоиндикации: дис. канд. геогр. наук: 25.00.36 / Папян Эльза Эльдаровна. - СПб., 2016. - 177 с.
- 137.Перельман А.И. Геохимия. - М.: Высш. школа, 1989. - 527 с.
- 138.Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. - М: Астрель-2000, 1999. - 762 с.
- 139.Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Манджиева С.С., Федоров Ю.А., Бауэр Т.В., Невидомская Д.Г. Особенности поглощения Cu(II), Pb(II), Zn(II) черноземом обыкновенным из растворов нитратов, хлоридов, ацетатов и сульфатов // Почвоведение. - 2014. - № 1. - С. 22
- 140.Питулько В.М., Дэн В., Опекунов А.Ю. Динамика накопленного прошлого экологического ущерба в ходе технологической эволюции разработки вольфрамового месторождения Яоган (Южный Китай) // Региональная экология. - 2016. - № 3 (45). - С. 31-37.
- 141.Плохинский Н.А. Биометрия. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. - 369 с.
- 142.Побединцева И.Г. О влиянии пород на содержание и распределение микроэлементов в почвах степной зоны // Геохимические и почвенные аспекты в изучении ландшафтов / под ред. В.М. Фридланда - М. - 1975. - С. 199-209.

143. Попов П.А., Андросова Н.В. Содержание тяжелых металлов в мышечной ткани рыб из водоемов бассейна р. Оби // Вестн. Томск. гос. ун-та. Сер. Биология. - 2014. - №4. - С. 108-122.
144. Прокин В.А. Закономерности размещения колчеданных месторождений на Южном Урале. - М., 1977. - 174 с.
145. Прокин В.А., Серавкин И.Б., Виноградов А.М. Геологические условия размещения и перспективы выявления крупных медноколчеданных месторождений на Урале // Литосфера. - 2011. - № 6. - С. 123-133.
146. Протасова Н.А., Щербаков А.П. Микроэлементы в черноземах и серых лесных почвах Центрального Черноземья. - Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2003. - 367 с.
147. Растения в экстремальных условиях минерального питания: эколого-физиологические исследования / под ред. М.Я. Школьника, Н.В. Алексеевой-Поповой. - Л., 1983.
148. Растительность Европейской части СССР / под ред. С.А. Грибовой, Т.И. Исаченко, Е. М. Лавренко. - Л., 1980. - 236 с.
149. Роде А.А. Система методов исследования в почвоведении. - Новосибирск: Наука СО, 1971. - 92 с.
150. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. - М.: Недра, 1990. - 333 с.
151. Сайтов М.С. О двух ассоциациях петрофитной степи Башкирского Зауралья // Ботанические исследования на Урале (информ. материалы). – Свердловск, 1986. - С. 101.
152. Семенова И.Н., Ильбулова Г.Р., Суюндуков Я.Т. Изучение эколого-трофических групп почвенных микроорганизмов в зоне влияния горнорудного производства // Фундаментальные исследования. - 2011. - № 11-12. - С. 410-414.
153. Серавкин И.Б. Вулканизм и колчеданные месторождения Южного Урала. - М.: Наука, 1986. - 268 с.
154. Серавкин И.Б., Косарев А.М., Салихов Д.Н. и др. Вулканизм Южного Урала / отв. ред. В.А. Маслов, И.Б. Серавкин. - М.: Наука, 1992. - 197 с.
155. Серавкин И.Б., Косарев А.М. Тектоно-магматическая и металлогеническая зональность палеовулканических поясов Южного Урала // Геология. Изв. Отделения наук о Земле и природных ресурсов АН РБ. - 2007. - № 11. - С. 43-50.
156. Сибай. 1:30000 // Уфа. Республика Башкортостан. Автомобильный атлас. - М.: РУЗ Ко, 2008. - С. 87.
157. Синтаксономия, экология и динамика рудеральных сообществ Башкирии / А.Р. Ишбирдин, Б.М. Миркин, А.И. Соломещ, М.Т. Сахапов. - Уфа. - 1988. - 161 с.

- 158.Скарлыгина-Уфимцева М.Д., Березкина Г.А., Черняхов В.Б. Биогеохимические особенности медноколчеданных месторождений Южного Урала. - Л.: Изд-во Лен. ун-та, 1976. - 151 с.
- 159.Скарлыгина-Уфимцева М.Д., Терехина Н.В. Экспрессный фитоиндикационный метод оценки экологического состояния городской среды. - СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2000. - 27 с.
- 160.Смирнов А.И. Генетические типы и формы рельефа [карта]. 1:2 500 000 / А.И. Смирнов, М.Ф. Хисматов // Атлас Республики Башкортостан. - Уфа., 2005. - С. 65.
- 161.Современная микробиология. Прокариоты / под ред. Й. Ленгнлера, Г. Дрекса, Г. Шлегеля. - М.: Мир, 2005. - Т. 1. - 656 с.
- 162.Соломещ А.И. Растительность [карта]. 1:1 500 000 // Атлас Республики Башкортостан. - Уфа, 2005. - С. 124-125.
- 163.Соломещ А.И. Теоретические аспекты развития эколого-флористической классификации растительности (на примере системы высших единиц растительности России): автореф. дис. д-ра биол. наук: 03.00.05 / Соломещ Айзик Израйльевич. - М., 1994. - 36 с.
- 164.Соломещ А.И., Григорьев И.Н., Хазиахметов Р.М., Баишева Э.З. Синтаксономия лесов Южного Урала. V. Хвойно-широколиственные леса. - Уфа, 1993.
- 165.Соломещ А.И., Григорьев И.Н. Синтаксономия лесов Южного Урала. VI. Хвойные леса. - Уфа, 1992.
- 166.Справочник по климату СССР. Вып. 9: Пермская, Свердловская, Челябинская, Курганская области и Башкирская АССР. Часть II. Температура воздуха и почвы. - Л.: Гидрометеиздат, 1965.
- 167.Справочник по климату СССР. Вып. 9: Пермская, Свердловская, Челябинская, Курганская области и Башкирская АССР. Часть III. Ветер. - Л.: Гидрометеиздат, 1966.
- 168.Справочник по климату СССР. Вып. 9: Пермская, Свердловская, Челябинская, Курганская области и Башкирская АССР. Часть IV. Осадки. - Л.: Гидрометеиздат, 1968.
- 169.Степанов А.М. Методология биоиндикации и фоновое мониторинга экосистем суши // Экотоксикология и охрана природы. - М., 1988. - С. 28-108.
- 170.Судьба степей / В.Г. Мордкович, А.М. Гиляров, А.А. Тишков, С.А. Баландин. - Новосибирск, 1997.
- 171.Сурин Т.Н. Геохимические и металлогенические особенности рудоносных магматических комплексов Восточно-Магнитогорской палеоостровной дуги // Геохимическая и металлогеническая специализация структурно-вещественных комплексов. - М., 1999. - С. 284-328.

- 172.Сухопарова В.Н. Уровни содержания тяжелых металлов в различных биологических средах.
- М.: Колос, 1994. - 204 с.
- 173.Суюндуков Я.Т., Миркин Б.М. Агроэкологические исследования в Башкирском Зауралье // Вестн. Академии наук РБ. - 2009. - Т. 14. № 4. - С. 12-19.
- 174.Суюндуков Я.Т., Семенова И.Н., Ильбулова Г.Р. Влияние погодноклиматических условий на скорость разложения целлюлозы в почвах Башкирского Зауралья // Аграрная наука. - 2010. - № 12. - С. 12-13.
- 175.Тимофеев И.В. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах и древесных растениях зоны влияния Джидинского W-Mo (Россия) и Эрдэнэтского Cu-Mo (Монголия) комбинатов. дис. канд. геогр. наук: 25:00:23 / Тимофеев Иван Вячеславович. – М., 2016. - 210 с.
- 176.Тимофеев И.В., Кошелева Н.Е. Дифференциация тяжелых металлов и металлоидов в почвенных катенах горнопромышленных центров в бассейне р. Селенги // Экологическая и техносферная безопасность горнопромышленных регионов: Труды V Международной научно-практической конференции 20 апреля 2017 / отв. ред. Семячков А.И. - Екатеринбург. - 2017. - С. 263-271.
- 177.Третьяков В.Ю., Кулеш В.П. Автоматизированная обработка экологической информации: учеб. пособие - СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2005. - 88 с.
- 178.Удачин В.Н. Экогеохимия горнопромышленного техногенеза Южного Урала. Автореф. дисс. д-ра геол-мин. наук: 25.00.09 / Удачин Валерий Николаевич. - Томск, 2012. - 44 с.
- 179.Уфимцева М.Д. Закономерности накопления химических элементов высшими растениями и их реакции в аномальных биогеохимических провинциях // Геохимия. – 2015. - № 5. - С. 450-465.
- 180.Физико-географическое районирование Башкирской АССР / Е.И. Кадильникова, А.А. Цветаев, Е.С. Смирнова; под ред. И.П. Кадильникова и др. - Уфа: Б. и., 1964. - 210 с.
- 181.Хазиев Ф.Х. Почвы [карта]. 1:1 500 000 //Атлас Республики Башкортостан. - Уфа. 2005а. - С. 112-113.
- 182.Хазиев Ф.Х. Механический состав почв [карта]. 1:4 000 000 //Атлас Республики Башкортостан. - Уфа. 2005б. - С. 115.
- 183.Хазиев Ф.Х. Эрозия почв [карта]. 1:2 500 000 //Атлас Республики Башкортостан. - Уфа. 2005е. - С. 121.
- 184.Хазиев Ф.Х. Экология почв Башкортостана. - Уфа: Гилем, 2012. - 311 с.
- 185.Черепанов С.К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). - СПб., 1995. - 990 с.

186. Черненко Т.В. Реакция лесной растительности на промышленное загрязнение. - М.: Наука, 2002. - 189 с.
187. Чертко Н.К., Карпиченко А.А. Математические методы в географии. - Минск: БГУ, 2009. - 199 с.
188. Чухлебowa Л.М., Панасенко Н. М. Содержание тяжелых металлов в органах и тканях рыб из приамурских водоемов // Сиб. вестн. с/х науки. - 2010. - № 11. - С. 59-64.
189. Шоба В.Н., Карпов И.К. Физико-химическое моделирование в почвоведении. - Новосибирск, 2004. - 180 с.
190. Экология и безопасность жизнедеятельности Башкирского Зауралья / Р.Ш. Кашапов, Н.Г. Курамшина, М.Ш. Магадеев, Г.Р. Фахретдинова. - Уфа: Экология, 1999. - 82 с.
191. Янтурин С.И., Сингизова Г.Ш., Абсалямов Т.А. Влияние горнорудных предприятий Башкирского Зауралья на загрязнение почв тяжелыми металлами // Вестн. ОГУ. - 2009. - № 6. - С. 654-655.
192. Япаров И.М. Даты перехода среднесуточной температуры воздуха через 0°C [карта]. 1:6 000 000 // Атлас Республики Башкортостан. – Уфа, 2005а. - С. 77.
193. Япаров И.М. Даты перехода среднесуточной температуры воздуха через 10°C [карта]. 1:6 000 000 // Атлас Республики Башкортостан. – Уфа, 2005б. - С. 79.
194. Япаров И.М. Среднее число дней с атмосферной засухой [карта]. 1:4 000 000 // Атлас Республики Башкортостан. – Уфа, 2005в. - С. 90.
195. Япаров И.М. Средние даты наступления заморозков [карта]. 1:6 000 000 // Атлас Республики Башкортостан. – Уфа, 2005г. - С. 81.
196. Япаров И.М. Средняя максимальная температура воздуха. Июль [карта]. 1:6 000 000 // Атлас Республики Башкортостан. – Уфа, 2005д. - С. 76.
197. Япаров И.М. Средняя минимальная температура воздуха. Январь [карта]. 1:6 000 000 // Атлас Республики Башкортостан. – Уфа, 2005е. - С. 75.
198. Япаров И.М. Средняя температура воздуха. Год [карта]. 1:2 500 000 // Атлас Республики Башкортостан. – Уфа, 2005ж. - С. 74.
199. Япаров И.М. Средняя температура воздуха. Июль. [карта]. 1:2 500 000 // Атлас Республики Башкортостан. – Уфа, 2005з. - С. 76.
200. Япаров И.М. Средняя температура воздуха. Январь [карта]. 1:2 500 000 // Атлас Республики Башкортостан. – Уфа, 2005и. - С. 75.
201. Ярмишко В.Т. Сосна обыкновенная и атмосферное загрязнение на европейском Севере. - СПб.: Изд-во Науч.-исслед. ин-та химии, 1997. - 210 с.

202. Яхнин Э.Я., Питулько В.М., Кулибаба В.В. Использование геохимических данных при выделении и экологической оценке природно-хозяйственных систем и урбанизированных территорий (на примере Ленинградской области) // Региональная экология. - 2015. - № 1 (36). - С. 35-43.
203. Abd-Elfattah A., Wada K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials // J. Soil Sci. - 1981. - Vol. 32. N 2. - P. 271-283.
204. Acosta J.A., Gabarrón M., Faz A., Martínez-Martínez S., Zornoza R., Arocena J.M. Influence of population density on concentration and speciation of metals in the soil and street dust from urban areas // Chemosphere. - 2015. - Vol. 134. - P. 328-337.
205. Allen-Gil S.M., Martynov V.G. Heavy metal burdens in nine species of freshwater and anadromous fish from the Pechora River, Northern Russia // The Sc. of the Tot. Env. - 1995. - Vol. 160/161 - P. 653-659.
206. Amundsen P.-A. et al. Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia // The Sc. of the Tot. Env. - 1997. - Vol. 201. - P. 211-224.
207. Arc-continent collision in the Southern Urals: Petrogenetic aspects of the Forearc-arc Complex / Spadea P., D'Antonio M., Kosarev A., Gorozhanina Y., Brown D. // Mountain building in the Uralides: Pangea to the present. AGU Geophysical monograph series. - 2002. - Vol. 132. - P. 101-134.
208. Banin A., Han F.X., Carina C. Total contents and solid-phase distribution of trace elements in 45 Israeli soils [Unpublished data]. - Hebrew University of Jerusalem. - 1997.
209. Baron S., Carignan J., Ploquin A. Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-years-old pollution (Mont-Lozere, France) // Environ. Sci. Technol. - 2006. - Vol. 40. N 17. - P. 5319-5326.
210. Basta N.T., Ryan J.A., Chaney R.L. Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability // J. Environ. Qual. - 2005. - Vol. 34. N 1. - P. 49-63.
211. Bonanno G. Trace element accumulation and distribution in the organs of *Phragmites australis* (common reed) and biomonitoring applications // Ecotoxicology and Environmental Safety. - 2011. - Vol. 74. - P. 1057-1064.
212. Campbell P.G.C. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of free-ion activity model // Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. - Wiley. - P. 45-102.
213. Chammugathas P., Bollag J.-M. Microbial role in immobilization and subsequent mobilization of cadmium in soil suspensions // Soil Sci. Soc. Am. J. - 1987. - Vol. 51. N. 5 - P. 1184-1191.

214. Dang Y.P., Danal R.C., Edwards D.G., Tiller K.G. Kinetics of zinc desorption from vertisols // *Soil Sci Soc Am J.* - 1994. - Vol. 58. - P. 1392-1399.
215. Dudley L.M., McNeal B.L., Baham J.E., Coray C.S., Cheng H.H. Characterization of soluble organic compounds and complexation of copper, nickel, and zinc in extracts of sludge-amended soils // *J. Environ. Qual.* - 1987. - Vol. 16. - P. 341-348.
216. Emmerich W.E., Lund L.J., Page A.L., Chang A.C. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils // *J Environ Qual.* - 1982. - Vol. 11. - P. 178-181.
217. *Environmental Inorganic Chemistry* / Bodek I., Lyman W., Reehl W.F., Rosenblatt D. H. (eds.). - New York: Pergamon Press. - 1988.
218. Forbes E.A., Posner A.M., Quirk J.P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite // *J. Soil Sci.* - 1976. - Vol. 27. N 2. - P. 154-166.
219. Gadd R.R., Laitinen H.A. Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides // *Anal. Chem.* - 1974. - Vol. 46. N 13. - P. 2022-2026.
220. Godo G.H., Reisenauer H.M. Plant effects on soil manganese availability // *Soil Sci. Soc. Am. J.* - 1980. - Vol. 44. - P. 993.
221. Guisti L. Heavy metals in urban soils of Bristol (UK). Initial screening for contaminated land // *J. Soils Sediments.* - 2011. - Vol. 11. N 8. - P. 1385-1398.
222. Han F.X. *Biogeochemistry of Trace Elements in Arid Environments.* - 2007. - 385 p.
223. Han F.X., Hu A.T., Qin H.Y., Shi R.H. Fractionation and availability of added soluble zinc in various soil environments // *China Environ. Sci.* - 1992 - Vol. 12. - P. 108-112.
224. Han F.X., Banin A. Long-term transformations and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils. I: Incubation under saturated conditions // *Water Air Soil Pollut.* - 1997. - Vol. 95. N 1. - P. 399-423.
225. Han F.X., Banin A. Long-term transformations and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils. II: Incubation under field capacity conditions // *Water Air Soil Pollut.* - 1999. - Vol. 114. N 3. - P. 221-250.
226. Han F.X., Hu A.T., Qin H.Y. Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China // *Geoderma.* - 1995. - Vol. 66. N 1-2. - P. 121-135.
227. Han F.X., Zhu Q.X. Fractionation and availability of zinc in paddy soils of China // *Pedosphere.* - 1992. - Vol. 2. - P. 283-288.
228. Health A.G. *Water Pollution and Fish Physiology.* - Lewis Publishers. - 506 p.
229. *Heavy Metal Pollution in Soils of Japan* / Kitagishi K., Yamane I. (eds.) // Tokyo: Japan Science Society Press, 1981. - 302 p.

230. Heinrichs H., Mayer R. Distribution and cycling of major and trace elements in two Central European forest ecosystems // *J. Env. Qual.* - 1977. - Vol. 6. - P. 402-407.
231. Hildebrand E.E., Blume W.E. Lead fixation by clay minerals // *Naturwissenschaften.* - 1974. - Vol. 61. - P. 169.
232. Hirsh D., Banin A. Cadmium speciation in soil solutions // *J. Environ. Qual.* - 1990. - Vol. 19. - P. 366-372.
233. Hollis L., McGeer J.C., McDonald D.G., Wood C.M. Protective effects of calcium against chronic waterborne cadmium exposure to juvenile rainbow trout // *Environmental Toxicology and Chemistry.* - 2000. - Vol. 19. - P. 2725-2734.
234. Isenbeck M., Schröter J., Taylor T., Fic M., Pekdegen A., Matthess G. Adsorption/desorption and solution/precipitation behavior of cadmium as influenced by the chemical properties of ground water and aquifer material // *Meyniana.* - 1987. - Vol. 39. N 7 - P. 7-21.
235. Jacquat O., Voegelin A., Villard A., Kretzschman R. Soil properties controlling Zn speciation and fractionation in contaminated soils // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* - 2009. - Vol. 73. - P. 5256-5272.
236. Jin Q., Wang Z., Shan X., Tu Q., Wen B., Chen B.. Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractionation and multiple regression analysis // *Environ. Pollut.* - 1996. - Vol. 91. N 3. - P. 309-315.
237. Kabala C., Wilk J. Sequential extraction of iron and zinc in soils irrigated with municipal wastewater // *Ann. Nat. Inst. Hygiene, Suppl.* - 2004. - Vol. 55. - P. 133-141.
238. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. - 4th ed. - Boca Raton, USA, FL: CRC Press / Taylor & Francis Group, 2011. - 505 p.
239. Kabata-Pendias A., Krakowiak A., Soils parameters as a base for the calculation of background heavy metal status // *Int. Conf. Heavy Metals in the Environment / Wilkens, R.-D., Förstner, U., and Knöchel, A. (eds.)* - 1995. - Vol. 1. - P. 398.
240. Karczewska A. 2004. Function of iron and manganese oxides in the sorption of heavy metals in polluted soils as related to the sequential extraction // *Ann. Nat. Inst. Hygiene,* - 2004. - Suppl. 55. - P. 133-141.
241. Lamy I., Bourgeois S., Bermond A. Soil cadmium mobility as a consequence of sewage disposal // *J. Environ. Qual.* - 1993. - Vol. 22. - P. 731-737.
242. Levy D.B., Barbarick A., Siemer E.G., Sommers L.E. Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near leadville, Colorado // *J. Environ. Qual.* - 1991. - Vol. 21. N 2. - P. 185-195.
243. Lindsay W.L. Chemical Equilibria in Soils. - New York: John Wiley & Sons, 1979 - 449 p.

- 244.Liu Y., Chen H., Wu X. Feasibility of estimating heavy metal concentrations in *Phragmites australis* using laboratory-based hyperspectral data - a case study along Le'an river, China // *International journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*. - 2010. - Vol. 12. - P. 166-170.
- 245.Maddison, Soosaar K., Muring T., Mander U. The biomass and nutrient and heavy metal content of cattails and reeds in wastewater treatment wetland for the production of constructed treatment wetlands for the production of construction material in Estonia // *Desalination*. - 2009. - Vol. 246. - P. 120-128.
- 246.Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. Quantative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques // *Applications of synchrotron radiation in low-temperature geochemistry and enviromental science. Reviews in mineralogy and geochemistry*. - 2002. - Vol. 49. - P. 341-428.
- 247.Mandzhieva S.S., Minkina T.M., Chaplygin V.A., Motuzova G.V., Sushkova S.N., Bauer T.V., Demidovskaya D.G. Plant contamination by heavy metals in the impact zone of Novocherkassk Power Station in the south of Russia // *J. Soils Sediments*. - 2015. - Vol. 16. Is. 4.
- 248.Martinez C.E., Bazilevskaya K.A., Lanzirotti A. Zinc coordination to multiple ligand atoms in organic rich surface soils // *Environ. Sci. Technol.* - 2006. - Vol. 40. - P. 5688-5695.
- 249.Martinez C.E., McBride M.B. Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in iron oxides: solid phase transformation and metal solubility after aging and thermal treatment // *Clays Clay Miner.* - 1998. - Vol. 46. - P. 537-545.
- 250.Martin-Gartin A., Gaudet J.P., Charlet L., Vitart X. A dynamic study of the sorption and the transport processes of cadmium in calcareous sandy soils // *Waste Manage.* - 2002. - Vol. 22. N 2. - P. 201-207.
- 251.McBride M.B. Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soils // *Copper in Soils and Plants* - Sydney: Academic Press, 1981.
- 252.McBride M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils // *Adv. Soil Sci.* - 1989. - V. 10. - P. 1-56.
- 253.McBride M.B., Blasiak J.J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil // *Soil Sci. Soc. Am. J.* - 1979. - Vol. 43. - P. 866.
- 254.McDonald D.G., Wood C.M. Metal bioavailability and mechanism of toxicity // *Procecing 14 annual SETAC-meeting*. - Houston, Texas. - P. 23-27.
- 255.Morin G., Ostergren J.D., Juillot F., Ildefonse P., Calas G., Brown J.E. XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption process // *Am. Mineral.* 1999. - Vol. 84. - P. 420-434.

- 256.Mummey D.L., Stahl P.D., Buyer J.S. Soil microbiological properties 20 years after surface mine reclamation: spatial analysis of reclaimed and undisturbed sites // *Soil Boil. Chem.* - 2002. - V 34. - P. 1717-1725.
- 257.Myers J., Thorbjornsen K. Identifying metals contamination in soil: A geochemical approach // *Soil Sediment Contam.* - 2004. - V. 13. - P. 1-16.
- 258.Manceau A., Lanson B., Schlegel M.L., Harge J.C., Musso M., Eybert-Berard L., Hazemann J.-L., Chateigner D., Lamble G.M. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy // *American J. Sci.* - 2000. - Vol. 300. - P. 289-343.
- 259.Nachtegaal M., Marcus M.A., Sonke J.E., Vangronsveld J., Livi K.J.T., D. van Der Lelie, Sparks D.L. Effects of in situ remediation on the speciation and bioavailability of zinc in a smelter contaminated soil // *Geochim. Cosmochim. Acta.* - 2005. - Vol. 69. N 19. - P. 4649-4664.
- 260.Norvell W.A. Equilibria of metal chelates in soil solution / *Micronutrients in Agriculture*; Mortvedt J.J., Giordano P.M., Lindsay W.L. (eds.). - Madison, WI: Soil Science Society of America, 1972. - P. 115.
- 261.Opekunov A., Opekunova M., Somov V. 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 // 17th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2017 (29 June - 5 July 2017, Albena, Bulgaria). - 2017. - Vol.17, is. 51. - P. 529-535.
- 262.Opekunova M., Somov V., Opekunov A., Mitrofanova E. Environmental geochemistry of mining landscapes on Sibajskij chalcopryrite deposits (Southern Urals) // 16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2016 (30 June - 6 July, Albena, Bulgaria). - 2016. - Vol.II. - P. 303-310.
- 263.Phillips D.P., Human L.R.D., Adams J.B. Wetland plants as indicators of heavy metal contamination // *Marine Pollution Bulletin.* - 2015. - Vol. 92. - P. 227-232.
- 264.Pickering W.F. Metal ion speciation – soils and sediments (a review) // *Ore Geol. Rev.* - 1986. - Vol. 1. - P. 83-146.
- 265.Ramos L., Hernandez L.M., Gonzalez M.J. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Donana national park / Ramos L., // *J. Environ. Qual.* – 1994. - Vol. 23 - P. 50-57.
- 266.Ren Z.-L., Sivry Y., Dai J., Tharaud M., Cordier L., Benedetti M.F. Exploring Cd, Cu, Pb and Zn dynamic speciation in mining and smelting-contaminated soils with stable isotopic exchange kinetics // *Applied Geochemistry.* - 2016. - Vol. 64. - P. 157-163.

267. Ren Z.-L., Sivry Y., Dai J., Tharaud M., Cordier L., Benedetti M.F. Multi-element stable isotopic dilution and multi-surface modeling to assess the speciation and reactivity of cadmium and copper in soil // *European Journal of Soil Science*. - 2015. - Vol. 66. N 6. - P. 973-982.
268. Rubio B., Nombela M.A., Vilas F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution // *Marine Pollution Bulletin*. – 2000. - Vol. 40. - P. 968–980.
269. Salem Z.B., Laffray X., Ashoour A., Ayadi H., Aleya L. Metal accumulation and distribution in the organs of Reeds and Cattails in a constructed wetland (Etueffont, France) // *Ecological Engineering*. - 2014. - Vol. 64. - P. 1-17.
270. Sanders J.R., Bloomfield C. The influence of pH, ionic strength and reactant concentrations on copper complexing by humified organic matter // *J. Soil Sci.* - 1980. - Vol. 31. - P. 53.
271. Sauve S., McBride M.B., Norvell W.A., Hendershot W.H. Copper solubility and speciation of in situ contaminated soils: Effects of copper level, pH and organic matter // *Water Air Soil Pollut.* - 1997. - Vol. 100. - P. 133-149.
272. Schnitzer M., Khan S.U. *Soil Organic Matter*. – Amsterdam: Elsevier, 1978. - 319 p.
273. Senwo Z.N., Tazisong I.A. Metal contents in soils of Alabama // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* - 2004. - Vol. 35. - P. 2837–2848.
274. Sposito G., Lund L.J., Chang A.C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases // *Soil Sci Soc Am J.* - 1982. - Vol. 46. - P. 260-264.
275. Takamatsu I., Yoshida T. Determination of stability constants of metal-humic complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes // *Soil Sci.* - 1978. - Vol. 125. - P. 377.
276. Tani Y., Miyata N., Ohashi M. et al. Interaction of Co(II), Zn(II) and As(III/V) with manganese oxides formed by Mn-oxidizing fungus // 16 Int. Symp. Environ. Biogeochem., Book Abstr. - Oirase, Japan, 2003. - P.113.
277. Varshal G.M., Byeluchanova, T.K. Czchetyna, D.N., Koshcheyeva, I.J., Chutiatova, S.D., Cholin, Y.V., Tyumunnik, O.A. Humic acids as natural complexing sorbent that accumulate heavy metals in environmental compartments // *Int. Symp. Geochemical Barriers in the Hypergenic Zone, Moscow, October 25–29. - 1999. - Vol. 51.*
278. Vega F.A., Covelo E.F., Vazques J.J., Abdrade L. Influence of mineral and organic components on copper, lead and zinc sorption by acid soils // *J. Environ. Sci. Health. Part A—Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* - 2007. - Vol. 42, N 14. - P. 2167-2173.

- 279.Vymazal J., Kropfelova L., Svehla J., Chrastny V., Stichova J. Trace elements in *Phragmites australis* growing in constructed wetlands for treatment of municipal wastewater // Ecological engineering. - 2009. - Vol. 35. - P. 303-309.
- 280.Wang P.X., Qu E.F. A preliminary study on the chemical forms and availability of Nickel in manured loessial soil // Proceedings of the international symposium on the role of sulphur, magnesium and micronutrients in balanced plant nutrition / S. Porth (ed.). – Washington, 1992.
- 281.Weissenstein K., Sinkala T. Soil pollution with heavy metals in mine environments, impact areas of mine dumps particularly of gold- and copper mining industries in Southern Africa // Appl. Problems Arid Lands Development. Arid Ecosystems. - 2011. - Vol. 1. - N 1. - P. 53-58.
- 282.Wilson A.R., Lion L.W., Nelson Y.M. The effects of pH and surface composition on Pb adsorption to natural freshwater biofilms // Environ. Sci. Technol. - 2001. - Vol. 35. - P. 3182-3189.
- 283.Zyrin N.G., Rerich W.J., Tikhomirov F.A. Forms of zinc compounds in soils and its supply to plants // Agrokhimiya. - 1976. - Vol. 5. - P.124.
- 284.<http://rp5.ru>

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1. Валовое содержание тяжелых металлов в различных горизонтах почв, мг/кг

Горизонт и глубина	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Co	Cr	Zr	Ba	Sc
Фоновая ЭП Баймакской Au-Cu провинции (западный берег оз. Талкас). Чернозем миграционно-мицеллярный												
AU (0-10 см)	47,9	85,7	60772	1704	72,6	12,8	0,22	32,7	156	109	319	22,2
AU (15-25 см)	42,2	85,9	60070	1549	72,3	14,3	0,16	32,5	141	118	360	19,9
BCA (45-50 см)	43,9	94	69193	2168	95,3	12,3	0,22	42,6	179	153	342	23,6
Cca (75-80 см)	34,5	72,2	50175	1316	71,4	11,2	0,2	27,2	134	111	328	18,3
Фоновая ЭП Сибайской Cu-Zn провинции (около п. Мукасово). Темно-серая маломощная высокогумусированная среднесуглинистая почва												
AU (0-10 см)	65,7	143	52140	1316	30	19,6	0,42	25	95,5	72,1	379	22,3
AU (25-35 см)	50,5	108	53754	1316	36,8	15,7	0,24	26,3	113	87	425	21,9
BI (45-60 см)	52,3	101	53333	1316	39	15,7	0,19	27,2	123	91,9	422	22,7
C (75-85 см)	38,8	82,3	51228	1007	43,6	16,1	0,14	25,7	126	92,4	380	20,4
Зона умеренного аэротехногенного воздействия, водосбор оз. Култубан (6-10 км от горнопромышленных объектов г. Сибай). Литозем темногумусовый												
AU (0-10 см)	149	200	46526	2246	52,1	35,6	0,8	26	121	71,8	427	16,7
AU (15-25 см)	63,9	88,1	49825	2710	57,9	24,6	0,19	30,8	142	83,1	466	18,8
C (50-60 см)	59,6	85,9	50316	2555	61,1	25,1	0,16	33,6	138	98,3	478	21,9
Зона интенсивного загрязнения, верхнее течение р. Карагайлы (около отвалов сибайского карьера). Чернозем гидротаморфизированный												
AU (0-10 см)	207	340	37825	1084	33,4	27,2	1,01	18,4	82,9	68,5	300	13,7
AU (0-35 см)	53,7	80,8	31719	1161	32,5	14,7	0,22	16,1	79	55,4	290	11,8
C (35-65 см)	32,3	68,6	38947	1007	38,1	14,4	0,21	18,7	97,3	72,3	319	15,4
Зона интенсивного загрязнения, нижнее течение р. Карагайлы (п. Калининское, около СОФ и хвостохранилища). Чернозем глинисто-иллювиальный												
AU (0-10 см)	254	443	49193	1161	60,7	33,6	1,21	25,4	139	91,6	518	15,4
AU (10-15 см)	250	758	46386	1084	57,8	31,4	1,62	23,6	130	94	495	15
AU (25-35 см)	72,8	122	46526	1161	63,9	24,5	0,35	25,6	144	100	535	16,4
BI (55-65 см)	41,2	85,3	50035	1471	81,6	18,7	0,24	32,2	170	111	547	18,3
C (80-100 см)	32,9	66,6	38175	1084	59	16	0,19	24,1	130	87,7	449	14,3

Приложение 2. Изменение содержания гумуса и pH почв вдоль почвенного профиля

Горизонт	Гумус, %	pH водной вытяжки
Фоновая территория, берег оз. Талкас. Баймакская золото-медная провинция, Верхнесакмарский возвышенно-долинный лесостепной почвенно-экологический район. Чернозем миграционно-мицеллярный маломощный среднегумусированный тяжелосуглинистый		
AU (0-25 см)	4,5-8,8	6,66-7,08
AUlc (26-48 см)	4,5-7,1	7,11-7,49
BCAmc (49-86 см)	0,5-2,7	7,04-8,56
Фоновая территория, п. Мукасово, Сибайская медно-цинковая провинция, Зауральский низкогорный лесостепной и степной почвенно-экологический район. Темно-серая маломощная высокогумусированная среднесуглинистая почва		
AU (0-40 см)	6,09-7,68	5,80-6,71
AUe (41-56 см)	2,46-5,7	5,63-7,12
BEL (57-80 см)	2,58-3,26	6,58-7,47
BT (81-105 см)		6,75-7,20
C (106-130 см)	1,25-2,21	6,47-7,44
Берег оз. Култубан, Сибайская медно-цинковая провинция, Зауральский равнинный степной почвенно-экологический район. Литозем темногумусовый маломощный высокогумусированный среднесуглинистый		
AU (0-40 см)	7,3-8,6 (12,4)	5,47-6,81
C (41-60 см)	1,96-2,1	6,45-7,00
П. Калининское, Сибайская медно-цинковая провинция, Зауральский равнинный степной почвенно-экологический район. Чернозем глинисто-иллювиальный среднемощный сильногумусированный легкоглинистый		
AU (0-50)	4-7,4	5,68-7,90
AU (10-15 см)		
AU (25-35 см)		
BI (51-75 см)	2,5	6,96-8,08
Cca (76-100 см)	1,2-2,5	7,29-8,16

Приложение 3. Гранулометрический состав почв района исследования

		Содержание фракций (%) размера, мм					
Горизонт	1-0,25 мм	0,25- 0,05 мм	0,05- 0,01 мм	0,01- 0,005 мм	0,005- 0,001 мм	<0,001 мм	<0,01 мм
Фоновая территория, берег оз. Талкас. Баймакская золото-медная провинция, Верхнесакмарский возвышенно-долинный лесостепной почвенно-экологический район. Чернозем миграционно-мицеллярный маломощный среднегумусированный тяжелосуглинистый							
AU (0-25 см)	5,30	19,20	18,95	10,05	12,50	34,00	56,55
AUlc (26-48 см)	5,40	18,20	17,74	11,3	9,97	37,39	58,66
BCAmc (49-86 см)	7,09	21,40	16,0	11,80	10,14	33,57	55,51
Фоновая территория, п. Мукасово, Сибайская медно-цинковая провинция, Зауральский низкоргорный лесостепной и степной почвенно-экологический район. Темно-серая маломощная высокогумусированная среднесуглинистая почва							
AU (0-40 см)	9,85	43,37	14,05	6,53	9,59	16,60	32,72
AUe (41-56 см)	4,32	22,59	18,78	28,9	1,27	24,14	45,69
BEL (57-80 см)	19,16	15,15	8,15	35,93	6,38	14,23	43,46
BT (80-105 см)	7,1	26,01	24,62	2,15	16,76	23,36	42,27
Берег оз. Култубан, Сибайская медно-цинковая провинция, Зауральский равнинный степной почвенно-экологический район. Литозем темногумусовый маломощный высокогумусированный среднесуглинистый							
AU (15-25 см)	5,91	34,69	17,65	0,49	4,65	36,61	41,75
C (50-60 см)	7,46	16,76	10,37	6,10	18,12	41,19	65,41
П. Калининское, Сибайская медно-цинковая провинция, Зауральский равнинный степной почвенно-экологический район. Чернозем глинисто-иллювиальный среднемощный сильногумусированный легкоглинистый							
AU (10-15 см)	2,81	4,02	26,15	7,86	19,43	39,72	67,01
AU (25-35 см)	2,67	15,29	16,59	0,66	27,65	37,14	65,45
BI (55-65 см)	5,16	17,48	10,63	12,60	9,47	44,65	66,73
Cca (80-100 см)	4,89	22,89	7,20	9,34	18,60	37,08	65,01

Приложение 4. Доля подвижных форм тяжелых металлов от их валового содержания в почве, %. Среднее; доверительный интервал при $\alpha = 0,05$; минимум и максимум.

Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd*	Co	Cr
Фоновая территория (Сибайская Cu-Zn провинция); темно-серая маломощная высокогумусированная среднесуглинистая почва; n=21								
0,8±0,3	4,5±1,3	0,05±0,01	6,8±1,3	1,9±0,6	7,2±3,6	26±12	2,6±0,7	0,6±0,3
0,01-2,04	0,03-12	0,02-0,14	2,3-14	0,12-5,2	0,12-26		0,5-6,7	0,03-2,9
Фоновая территория (Баймакская Au-Cu); чернозем миграционно-мицеллярный маломощный среднегумусированный тяжелосуглинистый; n=12								
0,6±0,3	2,9±1,7	0,04±0,02	8,0±2,6	1,3±0,4	5,9±5,0	26±14	2,1±0,8	0,9±0,4
0,01-1,96	0,01-7,5	0,01-0,13	3,4-19,8	0,63-2,5	0,06-30		0,87-5,7	0,12-2,1
Зона умеренного воздействия, водосбор оз. Култубан (6 км к югу от отвалов); литозем темногумусовый маломощный высокогумусированный среднесуглинистый; n=28								
1,0±0,4*	11,2±5,1	0,11±0,07	8,5±2,1	1,6±0,6	5,4±2,2	29±11	2,9±1,2	0,8±0,2
0,01-5,3*	1,1-58	0,01-0,8	2,3-26	0,07-6,7	0,04-21		0,1-11	0,02-2,4
Зона умеренного воздействия, водосбор оз. Култубан (супераквальные фации), n=5								
2,1±1,7	24±14	0,3±0,3	15±7,7	2,1±2,1	9,5±6,4		4,1±3,2	0,7±0,6
0,01-5,3	8,3-49	0,06-0,8	3,6-26	0,8-6,2	3,2-21		1,7-10	0,04-1,4
Загрязненная территория, водосбор р. Карагайлы, n=12								
3,1±1,3	12,0±4,4	0,27±0,24	12,1±5,7	2,9±0,7	9,1±3,6	42±17	2,4±0,9	1,1±0,5
0,8-6,8	3,7-30	0,01-1,5	3,0-35	1,2-5,0	1,1-19		0,3-5,5	0,2-3,0
Загрязненная территория, верхнее течение р. Карагайлы (около отвалов Сибайского карьера); чернозем гидрометаморфизированный маломощный среднегумусированный тяжелосуглинистый; n=4								
2,8±2,7	9,4±7,3	0,17±0,25	11,8±15,5	2,5±1,5	10,0±6,4	56±47	1,6±1,0	1,7±1,1
0,8-6,7	3,7-19,0	0,02-0,5	3,0-35	1,2-4,6	3,2-18		0,6-2,8	0,8-3,0
Загрязненная территория, нижнее течение р. Карагайлы (около СОФ и хвостохранилища); Чернозем глинисто-иллювиальный среднemosный сильногумусированный легкоглинистый; n=4								
2,8±2,0	11,9±3,5	0,49±0,68	9,0±3,3	3,1±1,0	4,1±3,4	28±8	2,3±0,9	0,5±0,2
0,91-4,6	6,7-14,8	0,01-1,47	6,1-13,2	1,8-4,0	1,1-8,1	21-40	0,98-3,0	0,2-0,8

*Для Cd значения данного показателя ненадежны

Приложение 5. Изменение содержания подвижных форм ТМ вдоль почвенного профиля, мг/кг

Год	Горизонт, глубина (см)	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Co	Cr
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Фоновая ЭП Баймакской провинции										
2012	AU (0-25)	0,2	0,4	9	80	1,2	0,1	<0,05	0,2	1
	AB (26-50)	0,2	0,2	8,1	39	1	0,9	<0,05	<0,05	1,2
	B (51-85)	0,3	<0,05	24,1	25,8	1	2,6	<0,05	<0,05	1,7
2014	AU (0-25)	0,2	0,6	7,1	58	0,6	0,44	0,20	0,39	0,89
	AUlc (26-48)	0,2	0,5	8,1	22,2	0,6	0,50	<0,05	0,38	0,77
	BCAmc (49-86)	0,3	0,7	8,7	15,8	0,8	2,10	<0,05	0,24	1,43
2016	AU (0-10)	0,94	0,37	7,19	99	0,46	3,83	0,08	0,32	0,98
	AU (15-25)	1,54	0,08	0,38	41	0,99	0,23	< 0,05	0,20	< 0,05
	BCAmc (45-55)	2,87	0,43	6,63	16,4	1,20	< 0,05	0,06	0,27	0,06
	BCAmc (65-85)	2,60	0,21	6,19	22,3	1,07	1,70	0,04	0,14	0,79
Фоновая ЭП Сибайской провинции										
2012	A (0-42)	0,4	0,3	3,3	12,6	0,2	0,3	<0,05	0,2	0,1
	AB (43-70)	0,5	0,6	5,2	33,5	0,1	0,5	<0,05	0,2	<0,05
	B1 (70-90)	0,5	2,7	4,1	10,6	<0,05	<0,05	<0,05	0,4	<0,05
2014	AU (0-40)	< 0,05	< 0,05	12,0	30,2	0,1	< 0,05	0,05	0,13	< 0,05
	AUe (41-56)	< 0,05	< 0,05	12,0	14,2	0,2	< 0,05	0,07	0,10	< 0,05
	BEL (57-80+)	< 0,05	< 0,05	14,4	11,0	0,1	< 0,05	0,06	0,28	< 0,05
2016	AU (0-10)	0,71	7,15	10,13	148	0,05	2,73	0,06	0,42	0,29
	AU (25-35)	< 0,05	0,69	3,78	45	0,46	1,86	0,011	0,06	0,49
	AU (45-60)	1,98	0,36	3,63	18,2	0,67	< 0,05	0,01	0,11	0,35
	C (75-85)	< 0,05	0,23	17,5	8,48	0,48	1,76	0,01	< 0,05	0,46
Умеренно загрязненная ЭП										
2012	A (0-10)	0,1	1	2,2	32	0,4	0,2	<0,05	0,2	<0,05
	AB (30-40)	<0,05	<0,05	2,1	40	0,3	<0,05	<0,05	0,3	<0,05
	B (45-55)	0,4	0,4	2,7	28	<0,05	<0,05	<0,05	0,2	<0,05
2014	AU (0-30)	0,2	3,0	3,2	138	0,1	0,40	<0,05	0,32	0,63
	B (31-45)	0,1	0,4	3,8	56	0,6	0,71	<0,05	0,26	0,75
	BC (46-64)	0,1	0,5	2,8	41	0,3	0,28	<0,05	0,38	0,45
2016	AU (0-10)	1,30	15,5	5,87	217	0,50	5,49	0,11	0,28	0,94
	AU (15-25)	< 0,05	0,04	2,31	91	0,32	3,07	0,13	< 0,05	0,25
	C (50-60)	< 0,05	0,01	4,38	37	0,34	2,93	0,06	< 0,05	0,39
Загрязненная ЭП; верхнее течение р. Карагайлы, супераквальная фация										
2016	AU (0-10)	5,40	37,2	6,57	379	0,41	5,02	0,43	0,19	2,46
	AU (0-35)	0,02	1,04	3,55	112	0,284	7,18	0,08	<0,05	1,29
	C (35-65)	2,11	0,33	9,21	124	0,33	10,6	0,11	<0,05	1,52

Изменение содержания подвижных форм ТМ вдоль почвенного профиля, мг/кг
(продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Загрязненная ЭП; нижнее течение р. Карагайлы, элювиальная фация										
1998	A (3-18)	4,4	1,0	0,2	0,04	0,4	0,1	-	-	-
	AB (19-27)	3,5	3,6	3,5	25,7	1,4	1,1	-	-	-
	B (28-120)	4	2,2	1,2	25,7	1,7	1,5	-	-	-
1999	A (3-18)	0,2	1,2	0,69	24,9	0,3	1,5	-	-	-
	AB (19-27)	4,1	1,5	0,9	32,6	0,2	1,6	-	-	-
	B (28-150)	4,1	3,2	0,8	24,5	0,5	1,9	-	-	-
2000	A (3-18)	0,05	8,9	0,5	13,1	0,2	1,4	-	-	-
	AB (19-27)	0,2	1,5	0,6	12,2	0,3	1,2	-	-	-
	B (28-150)	0,1	3,5	0,9	34,0	0,4	1,8	-	-	-
2001	A (3-18)	0,1	1,14	0,5	30,6	0,1	1,5	-	-	-
	AB (19-27)	0,1	0,9	0,2	31,9	0,05	2,2	-	-	-
	B (28-150)	0,1	0,7	0,2	37,9	0,3	1,7	-	-	-
2002	A (3-18)	0,32	26,26	0,61	90	0,68	0,95	-	-	-
	AB (19-27)	0,39	1,13	0,88	67,90	0,77	1,19	-	-	-
	B (28-150)	0,17	2,52	0,35	59,29	0,71	0,72	-	-	-
2003	A (3-18)	5,64	284	30,6	38,3	0,3	2,42	-	-	-
	AB (19-27)	0,06	1,46	31,9	26,8	0,2	2,82	-	-	-
	B (28-150)	<0,05	0,33	37,9	3,96	0,5	<0,05	-	-	-
2004	A (5-39)	2,38	1,2	0,2	24,9	0,2	0,1	-	-	-
	AB (40-88)	0,58	1,5	3,5	32,6	0,3	1,1	-	-	-
	B (88-135)	0,1	3,2	1,2	24,5	0,4	1,5	-	-	-
2009	A (0-30)	30	145	265	60	-	7	-	-	-
2012	AU (10-20)	<0,05	1,6	1,5	17,2	0,4	0,5	<0,05	<0,05	<0,05
	BC (50-60)	<0,05	<0,05	0,6	36,5	0,9	0,6	0,1	0,1	0,6
2014	AU (0-25)	7,0	113,0	4,8	60	1,3	0,86	0,85	0,14	0,12
	BI (50-70)	0,5	< 0,05	0,9	33,8	0,4	<0,05	<0,05	0,11	<0,05
	C(ca) (71-84)	0,7	< 0,05	1,6	27,4	0,7	0,84	0,06	0,17	0,87
2016	AU (0-10)	2,31	58,7	4,00	153	1,10	1,95	0,33	0,25	0,33
	AU (10-15)	3,88	257	5,61	129	1,03	3,87	0,50	0,17	1,81
	AU (25-35)	<0,05	1,41	2,19	49,2	0,37	4,98	0,15	<0,05	0,28
	BI (55-65)	1,14	0,08	<0,05	32,2	0,83	2,49	0,02	0,05	0,03
	Cca (80-100)	0,57	0,047	4,18	26,0	1,31	6,69	0,13	<0,05	0,91