

**В.В. СОМОВ, М.Г. ОПЕКУНОВА, А.Ю. ОПЕКУНОВ, С.Ю. КУКУШКИН, Д.В. КОРШУНОВА,
Е.В. ДЕРГИЛЕВА, И.З. МИРЗОЯН, Д.А. АКУЛОВ**

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9, Россия, vomos_v_v@mail.ru,
m.opekunova@mail.ru, a_opekunov@mail.ru, s.kukushkin@spbu.ru, st032937@student.spbu.ru,
st075878@student.spbu.ru, st097229@student.spbu.ru, st085293@student.spbu.ru

РОЛЬ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА В КРУГОВОРОТЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЯ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Изучено влияние травяного растительного покрова наземных и аквальных фаций на круговорот рудных и сопутствующих химических элементов вблизи места разработки медноцинковоколчеданного месторождения и обогащения медной руды (Южный Урал, север степной зоны, Республика Башкортостан). Изучено 35 пробных площадей, обработано 106 проб общих укосов, 118 проб почвы, 38 проб тростника, 38 проб донных осадков. Проведен корреляционный и регрессионный анализ содержания Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Co, Cr, Ca, Sr, Ba, V, Sc, Sb в общих укосах, образцах тростника, почвы и донных осадках. Методом последовательной экстракции определено содержание в почве отдельных форм химических элементов. Рассчитаны запасы элементов в общих укосах, гумусовом горизонте почвы (валовые и суммарный запас трех подвижных фракций), зарослях тростника. Оценен объем поступления Cu, Zn, Cd с подотвальными водами. Выявлена роль зарослей тростника как геохимического барьера в загрязненной малой реке. Получены аргументы в пользу слабого стабилизирующего влияния травостоя на запас Cu и Zn в почве; содержания Cu и Zn в укосах взаимосвязаны, несмотря на изменчивость обилия разных видов растений; они также не коррелируют с содержаниями этих элементов (как валовыми, так и подвижных форм) в почве. Обоснована гипотеза о том, что чрезмерный выпас скота (или другое механическое воздействие) вблизи горнопромышленных объектов может привести к росту обилия видов-концентраторов металлов, за счет которых значительно увеличивается как концентрация, так и запас Cd в укосах. Установлено, что в изученной реке заросли тростника могут играть роль биогеохимического барьера для Cu (но не для Zn или Cd). Представлены предложения по увеличению эффективности барьера.

Ключевые слова: почвы, растения, геохимические барьеры, биогеохимия, степи, горнорудное производство.

**V.V. SOMOV, M.G. OPEKUNOVA, A.YU. OPEKUNOV, S.YU. KUKUSHKIN, D.V. KORSHUNOVA,
E.V. DERGILEVA, I.Z. MIRZOYAN, D.A. AKULOV**

Saint Petersburg State University, 199034, St. Petersburg, Universitetskaya naberezhnaya, 7/9, Russia,
vomos_v_v@mail.ru, m.opekunova@mail.ru, a_opekunov@mail.ru, s.kukushkin@spbu.ru,
st032937@student.spbu.ru, st075878@student.spbu.ru, st097229@student.spbu.ru, st085293@student.spbu.ru

THE ROLE OF VEGETATION COVER IN THE CYCLE OF CHEMICAL ELEMENTS IN THE ZONE OF IMPACT OF A NON-FERROUS METALLURGY ENTERPRISE (SOUTHERN URALS)

The article is concerned with the study of the influence of the herbaceous vegetation cover of terrestrial and aquatic facies on the cycle of ore and associated chemical elements near the site of Cu-Zn pyrite deposit development and Cu concentrate production (Southern Urals, north of the steppe zone, Republic of Bashkortostan). Thirty-five test plots were studied, 106 samples of total cuttings, 118 soil samples, 38 reed samples, and 38 bottom sediment samples were processed. Correlation and regression analysis of the Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Co, Cr, Ca, Sr, Ba, V, Sc, and Sb content in total cuttings, reed samples, soil and bottom sediments was carried out. The content of individual forms of chemical elements in the soil was determined by the sequential extraction method. The reserves of elements in total cuttings, the humus soil horizon (total reserve and the reserve of three mobile fractions), and reed beds were calculated. The volume of Cu, Zn, and Cd input with dump drainage waters was estimated. The role of reed beds as a geochemical barrier in a polluted small river was revealed. Arguments were obtained in favor of a weak stabilizing effect of grass stand on the Cu and Zn reserve in the soil; the Cu and Zn contents in cuttings are

© 2025 Сомов В.В., Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю., Кукушкин С.Ю., Коршунова Д.В.,
Дергилева Е.В., Мирзоян И.З., Акулов Д.А.

interrelated, despite the variability of the abundance of different plant species; they also do not correlate with the contents of these elements (both total and mobile forms) in the soil. A hypothesis is substantiated that excessive grazing (or other mechanical impact) near mining facilities can lead to an increase in the abundance of metal-concentrating species, due to which both the concentration and the Cd reserve in cuttings significantly increase. It was found that in the studied river reed beds can act as a biogenic geochemical barrier for Cu (but not for Zn or Cd). Suggestions for increasing the barrier efficiency are presented.

Keywords: soils, plants, geochemical barriers, biogeochemistry, steppes, mining production.

ВВЕДЕНИЕ

Добыча руд цветных металлов и их обогащение оказывают разностороннее влияние на природные системы, в том числе приводят к загрязнению географических компонентов (компонентов окружающей среды) рудными и сопутствующими элементами. В г. Сибай (Республика Башкортостан) в течение более чем 70 лет функционирует горнодобывающее предприятие Башкирский медно-серный комбинат (ныне Сибайский филиал АО «Учалинский ГОК»), до недавнего времени осуществлявшее добычу и обогащение медной руды. За это время сформировались вторичные техногенные потоки и ореолы рассеяния. К основным металлам вторичных ореолов рассеяния относятся Cu, Zn, Cd, Pb и другие халькофильные элементы. В почвах степной зоны катионогенные элементы в целом малоподвижны по причине нейтральной или слабощелочной реакции среды, тяжелого гранулометрического состава, высокого содержания гумуса; при аэральном загрязнении они часто задерживаются в верхней части гумусового горизонта. Кроме того, в рудных районах растения выработали устойчивость к повышенному содержанию некоторых элементов. В совокупности это обуславливает низкую токсичность почв для растений и позволяет сохраняться сомкнутому травостой. С другой стороны, интенсивное накопление рудных и сопутствующих элементов (в частности, Cu, Zn, Cd) растениями может привести к росту подвижности данных веществ и их накоплению в поверхностном слое почвы. В небольших водотоках заросли прибрежных растений, даже не являющихся концентраторами (таких как тростник и рогоз), в силу большой продуктивности могут играть роль геохимического барьера, снижая содержание рудных и сопутствующих элементов в речной воде и интенсивность загрязнения участков ниже по течению.

Статья посвящена исследованию роли травянистого растительного покрова в миграции рудных и сопутствующих элементов в наземных и аквальных фациях на территории, испытывающей воздействие предприятия цветной металлургии, влияния хозяйственной деятельности на этот процесс и возможности его использования для нужд охраны окружающей среды.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Полевые работы проводились летом 2015–2023 гг. на четырех эталонных площадях (ЭП; рис. 1). Пробные площадки (ПП) внутри каждой ЭП объединены в профили, захватывающие элементарные геохимические ландшафты. Изучено 35 ПП. Фоновая ЭП расположена в 8 км к северу от отвалов Сибайского карьера. Умеренно загрязненные ЭП — в 3 км к западу и в 5–6 км югу от отвалов. Загрязненная ЭП — в бассейне р. Карагайлы на южной границе города, расстояние до промышленных объектов — не более 2 км. Эталонные площади отличаются по содержанию Cu, Zn, Cd, Pb (основные поллютанты, поступающие с пылью и подотвальными водами) в поверхностном слое почвы и в донных осадках и растениях, по значениям уточненного коэффициента обогащенности (модификация коэффициента радиальной дифференциации) и коэффициента латеральной дифференциации; описаны в ранее опубликованных работах [1–5].

Почвы представлены черноземами обыкновенными и глинисто-иллювиальными, агрочерноземами текстурно-карбонатными и глинисто-иллювиальными, темно-серыми почвами, литоземами и петроземами темногомусовыми. Преобладают средне- и тяжелосуглинистые, легкосуглинистые почвы. На равнинных участках преобладают степноразнотравно-ковыльные и степноразнотравно-типчачковые сообщества с доминированием ковыля перистого (*Stipa pennata* L.), ковыля волосовидного (*S. capillata* L.), ковыля узколистного (*S. tirsia* Stev.), типчака (*Festuca valesiaca* Gaudin), подмаренника настоящего (*Galium verum* L.), полыни австрийской (*Artemisia austriaca* Jacq.) и др. Встречаются карагана кустарниковая (*Caragana frutex* L.), спирея городчатая (*Spiraea crenata* L.). На выходах горных пород — петрофитноразнотравно-типчачковые сообщества. На более влажных участках появляются мезофитные виды: пырей ползучий (*Elytrigia repens* L.), ячмень короткоострый (*Hordeum brevisubulatum* Trin.) и др. Под влиянием выпаса растет обилие полыней: австрийской, эстрагон (*A. dracuncululus* L.), горькой (*A. absinthium* L.) и др.

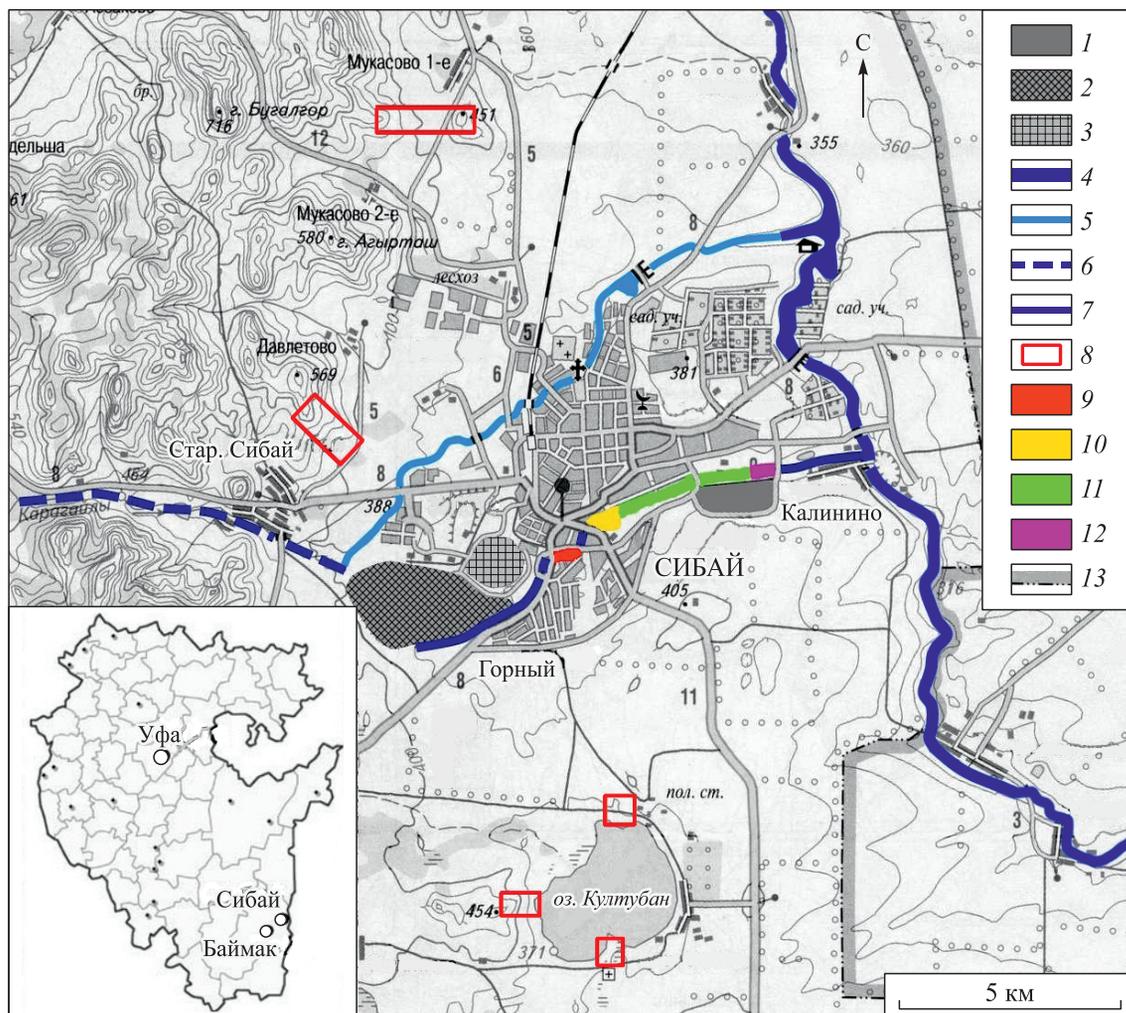


Рис. 1. Карта-схема района исследования.

1 — хвостохранилище; 2 — отвалы; 3 — Сибайский карьер; реки: 4 — Худолаз; 5 — Камышлы-Узяк; 6 — верховья Карагайлы; 7 — Карагайлы; 8 — места расположения профилей за пределами водосбора р. Карагайлы. Участки исследования запасов элементов в побегах тростника: 9 — участок 1, 10 — участок 2, 11 — участок 3, 12 — участок 4. 13 — граница между Республикой Башкортостан и Челябинской областью.

Башкирский медно-серный комбинат (впоследствии Сибайский филиал АО «Учалинский ГОК») функционировал в течение 80 лет. На окраине города размещены карьеры, отвалы, обогатительная фабрика и хвостохранилища (рис. 1). Разработка Сибайского медно-цинковоколчеданного месторождения открытым способом велась до 2004 г., закрытым — до 2018 г. В связи с возгоранием пиритовой залежи добыча была остановлена, карьер затоплен. Фабрика функционировала до 2022 г. При разработке карьера вода р. Карагайлы была отведена. С тех пор река берет начало у отвалов и наполняется смесью подотвальных и подземных вод. Продолжительное время в нее сбрасывались карьерные воды. За время работы комбината сформировались вторичные техногенные потоки и ореолы рассеяния. К основным металлам вторичных ореолов рассеяния относятся Cu, Zn, Cd и другие халькофильные элементы.

Полевые работы проводились в первой половине июля в 2015–2023 гг. Они включали описание положения в рельефе, растительного сообщества, антропогенного воздействия, отбор образцов почв (методом конверта с глубины 0–10 см), общих укосов (на четырех участках общей площадью 1 м²; отдельно учитывалась масса полыни австрийской). На отдельных ПП закладывались почвенные разрезы, пробы отбирались из генетических горизонтов (при мощности гумусового горизонта более 40 см отбиралось две пробы). Изучено шесть разрезов и три прикопки (на глубину гумусового горизонта). Побеги наземных и аквальных индикаторных видов растений — полыни австрийской, тростника

обыкновенного (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.) — для химического анализа отбирались при наличии, была учтена масса побегов на единицу площади. В прибрежных ПП произведен забор образцов донных осадков (с глубины 0–5 см). На отдельных прибрежных ПП выполнялось измерение расхода воды, отбор проб воды, определение ее pH и минерализации. Величина pH воды и донных осадков измерялась pH-метром Horiba LaquaTwin.

Обработано 106 проб общих укосов, 118 проб почвы, 38 проб тростника и 38 проб донных осадков. Определение валового содержания Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Cr, Ca, Sr, Ba, V, Sc, Sb в почве, донных осадках, общих укосах, побегах тростника было выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) с полным кислотным разложением проб (ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98) в Центральной лаборатории Всероссийского научно-исследовательского геологического института им. А.П. Карпинского. Определение подвижных форм Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Cr, Ca, Sr, Ba, V, извлекаемых ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8 (ААБ) и также другими экстрагентами из почвы и донных отложений, а также содержание Cu, Zn, Cd, Ni в образцах воды производилось атомно-эмиссионным методом в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «Методы анализа состава вещества» (аналитик — ведущий специалист В.Н. Григорьян).

Зола образцов укосов и тростника, собранных в 2015–2016 гг., а также в семи образцах тростника, собранных в 2022 г. (дублируя измерение методом ICP-MS), обрабатывалась 1 Н раствором HNO₃ [6]. Экстракт анализировался атомно-абсорбционным методом в лаборатории геоэкологического мониторинга Института наук о Земле СПбГУ (2015–2016 гг.) и атомно-эмиссионным методом в ресурсном центре СПбГУ «Методы анализа состава вещества» (2022 г.).

Наиболее распространенным подходом при изучении соотношения форм химических элементов в почвах и донных осадках является последовательная экстракция [7–11]. Нами была использована авторская методика последовательной экстракции [12], сходная со схемой Тессiera [13] — одной из наиболее широко применяемых в подобных исследованиях [7]. Соотношение «навеска:раствор» составляло 1:5. Последовательность: MgCl₂ (0,25 моль/л; время взаимодействия с образцом — 1 сут) извлекает легкоподвижные, поверхностно-сорбированные, обменные формы; ацетатный буферный раствор (pH 4,8; 12 ч) — формы, связанные с карбонатами и легко разлагаемыми органическими веществами; раствор уксусной кислоты (1 моль/л; 1 сут; после обработки 30%-м раствором H₂O₂ для окисления органического вещества) — формы, связанные с органическим веществом и некоторыми сульфидами (окисляемая фракция); раствор солянокислого гидроксиламина (0,1 моль/л в растворе 0,01 М HNO₃; 0,5 ч, pH 2) — восстанавливаемую фракцию — оксиды Mn, аморфный гидроксид Fe; раствор HCl (0,3 моль/л; 1 сут, pH 1) — формы, связанные с кристаллическим Fe(OH)₃. После каждого этапа суспензия фильтровалась через бумажный фильтр («синяя лента»), который измельчался и помещался обратно в колбу. Содержание в остаточной фракции определялось как разность между валовым содержанием и суммой фракций.

Был рассчитан запас элементов в гумусовом горизонте (в г/м² или кг/га) с учетом изменения содержания элемента с глубиной, плотности почвы (методом режущего кольца, ГОСТ 5180-84) и полевой влажности почвы (по стандартной методике), массы включений (>1 мм). Был определен запас элементов в общих укосах (в г/м²). Запас элементов в побегах тростника определялся как произведение содержания элементов в образцах, количества побегов на единицу площади и средней массы побега.

Запас элементов в растениях обычно сопоставляется с запасом в почве или в донных осадках. Но, согласно нашим результатам, большая часть Cu, Zn, Cd донных осадков находится в остаточной фракции [2]. Поэтому мы используем объем поступления Cu, Zn, Cd в р. Карагайлы в ее верхнем течении в растворенном виде за два месяца. Объем поступления рассчитывался на основе концентрации и расхода воды примерно в 750 м ниже по течению от места выхода ручьев из-под отвалов (так как там прекращается выпадение осадка, с которым удаляется из воды часть металлов). Расход воды, величина pH и содержание в воде Cu, Zn, Cd в этом месте стабильны. Двухмесячный период объясняется тем, что средняя температура воздуха переходит через 10 °С 9–12 мая [14], а полевые работы проводились в первой половине июля.

При изучении связи показателей рассчитывался коэффициент корреляции Спирмена (в пакете Statistica), производился регрессионный анализ (в Microsoft Excel). Изменчивость содержания элементов характеризовалась с помощью коэффициента вариации. Для сравнения выборок, слабо отличающихся по коэффициенту вариации, значения подвергались преобразованию:

$$b_i = a_i/X, i = 1, 2, \dots, m,$$

где m — объем выборки, a_i — значение из исходной выборки, X — среднее арифметическое исходной выборки. После этого производилось сравнение дисперсий с помощью непараметрического критерия

Зигеля–Тьюки (уровень значимости 0,05). Работа с космическими снимками Google (за 2012–2023 гг.) производилась в QGIS 3.12.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание элементов в укосах на различных ЭП приведено в табл. 1. Изменение содержания рудных и сопутствующих элементов в растениях подробно рассматривалось в ранее опубликованных работах [1, 3, 4]. Несмотря на различия видового состава травостоя и соотношения обилия видов на разных ПП, содержание некоторых химических элементов в укосах взаимосвязано, что подтверждается корреляцией содержания Cu и Zn, Fe и V в общих укосах.

Zn и Cu:

1. Все значения: $y = 3,88x + 3,50$ ($r_s = 0,79$; $r^2 = 0,67$; $n = 104$), где r_s — коэффициент корреляции Спирмена, r^2 — коэффициент детерминации.

2. Фоновая ЭП $y = 4,20x + 2,64$ ($r_s = 0,72$; $r^2 = 0,60$; $n = 22$).

3. Загрязненная ЭП $y = 3,80x + 6,57$ ($r_s = 0,72$; $r^2 = 0,60$; $n = 44$).

Fe и V:

1. Все значения $y = 417x + 67$ ($r_s = 0,97$; $r^2 = 0,84$; $n = 63$).

2. Фоновая ЭП $y = 322x + 57,6$ ($r_s = 0,997$; $r^2 = 0,99$; $n = 10$).

3. Загрязненная ЭП $y = 532x + 21$ ($r_s = 0,97$; $r^2 = 0,88$; $n = 36$).

Fe и Sc:

1. Все значения $y = 2781x + 85$ ($r_s = 0,89$; $r^2 = 0,82$; $n = 63$).

2. Фоновая ЭП $y = 2638x + 62,6$ ($r_s = 0,93$; $r^2 = 0,99$; $n = 10$).

3. Загрязненная ЭП $y = 2775x + 147$ ($r_s = 0,90$; $r^2 = 0,77$; $n = 36$).

Функция, связывающая концентрации Cu и Zn, практически одинакова на фоновой и загрязненной ЭП района исследования. Для функций, связывающих содержания Fe и V, Fe и Sc, разница больше. Результат согласуется с литературными данными: некоторые авторы отмечают, что травяные фитоценозы частично компенсируют антропогенное влияние, поддерживая определенные значения характеристик круговорота химических элементов [15, 16].

Разумно будет предположить, что данная закономерность может быть обусловлена влиянием химического состава почвы (основного источника микроэлементов для растений). Была выявлена взаимосвязь содержания халькофильных химических элементов (Cu, Zn, Cd, Pb) в почве, объясняющаяся рудной специализацией района и загрязнением со стороны горнопромышленных объектов [1]. Но корреляции между содержанием элементов в общих укосах и в почве не обнаружено. Это может объясняться преобладанием малорастворимой остаточной фракции в валовом содержании [2] и изменчивостью содержания форм, экстрагируемых ААБ (последнее на одной площадке в разные годы может отличаться на 1–2 порядка). В ходе экспериментов с черноземами и дерновыми почвами многими авторами была обнаружена корреляция между содержанием Zn, Cu, Cd в почве и в растениях,

Таблица 1

Содержание элементов в общих укосах на ЭП, мг/кг воздушно-сухого вещества: среднее значение и стандартное отклонение (в скобках)

Cu	Zn	Cd	Pb	Ni	Fe	Mn	Cr	Co	V	Sc
Фоновый участок ($n = 21$)										
5,5 (2,2)	25,6 (11,6)	0,11 (0,09)	0,92 (1,12)	0,98 (1,11)	364 (463)	52 (31)	1,7 (2,6)	0,22 (0,21)	1,6 (2,1)	0,19 (0,25)
Умеренно загрязненная ЭП, берег оз. Култубан ($n = 33$)										
5,63 (1,38)	22,9 (13,4)	0,11 (0,08)	1,36 (2,11)	0,87 (0,82)	135 (70)	52 (24)	0,65 (0,60)	0,26 (0,35)	0,42 (0,22)	0,07 (0,03)
Загрязненная ЭП, верхнее течение Карагайлы, около отвалов ($n = 12$)										
12,3 (5,3)	43 (16)	0,19 (0,12)	2,43 (3,26)	0,54 (0,26)	209 (60)	33 (13)	0,57 (0,30)	0,64 (1,29)	0,43 (0,12)	0,06 (0,02)
Загрязненная ЭП, нижнее течение Карагайлы ($n = 13$)										
12,5 (4,4)	56 (25)	0,38 (0,32)	1,90 (2,98)	1,28 (0,65)	407 (381)	53 (20)	1,04 (0,12)	0,25 (0,16)	1,17 (1,24)	0,14 (0,12)
Загрязненная ЭП целиком ($n = 31$)										
12,3 (4,7)	53 (28)	0,30 (0,30)	1,84 (2,81)	0,86 (0,58)	291 (264)	51 (44)	0,75 (0,57)	0,39 (0,82)	0,70 (0,85)	0,09 (0,08)

например, в ячмене обыкновенном (*Hordeum vulgare* L.) [17] или в житняке гребенчатом [18]. В условиях эксперимента рассматриваемые химические элементы часто вносятся в форме хорошо растворимых солей (нитратов, ацетатов, хлоридов), поэтому они более подвижны, чем в естественных и даже загрязненных (при добыче и обогащении руд цветных металлов) почвах. В работе Н.И. Санжаровой с соавторами [17] в фоновых условиях доля форм, экстрагированных ААБ из чернозема типичного, составляет 11 % (Zn, Cd), 3,6 % (Cu) валового содержания. Подобные значения для Cu и Zn нами отмечаются только на загрязненных участках. Кроме того, в условиях эксперимента чаще используются растения, не имеющие адаптации к повышенному содержанию металлов.

Содержание обменных, поверхностно-сорбированных, связанных с легкоразлагаемым органическим веществом и карбонатами форм (1-я и 2-я фракции) стабильно превышает предел обнаружения лишь для Mn, Ca, Sr, Ba; для Cu, Zn, Cd оно выше предела в отдельных пробах. Поверхностный слой почвы (0–10 см) даже в фоновых условиях отличается повышенным валовым содержанием, содержанием форм отдельных фракций (особенно окисляемой) и суммы пяти фракций некоторых элементов, в первую очередь Cu, Zn, Mn (табл. 2). В числе возможных причин — интенсивное увлажнение и

Таблица 2

Валовое и суммарное (фракции 1–3, в скобках) содержание элементов в почве на нескольких эталонных площадях, мг/кг

Глубина отбора проб, см	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni	Fe	Mn	Cr	Co
Фоновый участок									
0–10	61 (1,9)	109 (2,0)	0,41 (<0,05)	18,1 (<0,05)	30,3 (0,72)	47950 (211)	1085 (100)	62 (0,57)	21,4 (1,3)
10–30	47 (0,7)	85 (0,8)	0,18 (0,08)	12,4 (0,07)	30,1 (1,00)	47500 (228)	1007 (н.д.)	50 (0,55)	21,6 (<0,05)
45–55	48 (<0,05)	81 (0,4)	0,19 (0,06)	13,1 (0,05)	32,3 (0,84)	48500 (132)	1007 (н.д.)	53 (0,52)	22,1 (<0,05)
Умеренно загрязненная ЭП, берег оз. Култубан									
0–10	136 (8,1)	164 (12,5)	0,68 (<0,05)	34,4 (0,24)	49,4 (1,8)	40180 (519)	2246 (298)	83 (0,84)	29,2 (2,1)
10–26	73 (3,3)	110 (0,9)	0,34 (<0,05)	25,3 (<0,05)	48,8 (2,3)	46480 (242)	1937 (359)	89 (1,0)	24,8 (2,3)
27–40	77 (3,4)	86 (1,9)	0,25 (<0,05)	25,1 (<0,05)	56,5 (2,4)	51520 (240)	2324 (350)	93 (1,0)	31,7 (2,3)
Загрязненная ЭП, около отвалов									
0–10	155 (5,1)	244 (7,5)	0,85 (0,32)	23,1 (0,17)	33,9 (0,96)	36470 (н.д.)	1162 (210)	56 (<0,05)	16,5 (<0,05)
10–20	34 (<0,05)	68 (<0,05)	0,13 (<0,05)	11,9 (<0,05)	32,4 (0,77)	34400 (1,1)	1007 (0,9)	46 (0,30)	15,9 (<0,05)
40–47	33 (<0,05)	60 (<0,05)	0,16 (<0,05)	12,3 (0,19)	33,8 (1,12)	3460 (0,26)	852 (2,1)	48 (0,30)	16,1 (<0,05)
Загрязненная ЭП, северный берег спущенного пруда									
0–10	217	284	1,03	34,3	46,9	41900	930	66	19,4
20–30	59	91	0,44	23,2	62,7	49420	1317	114	24,4
Загрязненная ЭП, нижнее течение р. Карагайлы, северо-западный край хвостохранилища									
0–10	311	504	1,45	35,4	59,5	44900	1007	76	21,2
15–25	78	90	0,38	19,7	140	39620	1627	152	26,2
Загрязненная ЭП, устье р. Карагайлы, автономная позиция									
0–10	236 (15,0)	415 (24,3)	1,23 (2,1)	35,0 (0,12)	66,1 (1,6)	49770 (143)	1239 (120)	101 (0,39)	25,9 (1,7)
10–25	254 (32,9)	612 (60)	1,21 (0,25)	32,5 (0,36)	52,9 (3,0)	46600 (1420)	930 (276)	70 (0,83)	22,6 (<0,05)
25–50	40 (<0,05)	86 (<0,05)	0,19 (0,08)	17,6 (<0,05)	61,1 (1,9)	45900 (115)	1007 (3)	75 (0,86)	26,0 (<0,05)
Загрязненная ЭП, устье р. Карагайлы, подчиненная позиция									
0–10	145	238	0,78	28,5	60,2	45500	1085	92	23,3
10–20	309	559	1,46	36,8	50,9	44500	775	68	19,9
20–47	104	91	0,22	16,1	50,9	37800	930	67	17,5

влияние растительного покрова: поверхностный слой наиболее густо пронизан корнями, а некоторые концентраторы (например, полынь австрийская) имеют неглубокую корневую систему. На умеренно загрязненной и загрязненной ЭП отличие поверхностного слоя сильно выражено для Cu, Zn, Cd. Ознакомиться с результатами оценки содержания форм этих элементов в почве можно в статье [2].

Содержание Cu и Zn в укосах, как правило, существенно более стабильно, чем содержание в почве извлекаемых ААБ форм этих элементов, что проявляется в значениях коэффициента вариации (табл. 3). Если же сравнивать с валовым содержанием элементов в почве, то различия сглаживаются. На фоновой ЭП содержание Cu, Zn и Cd примерно в равной степени изменчиво в укосах и в почве, в верхнем течении Карагайлы содержание Cu, Zn и Cd в укосах более стабильно, чем в почве, в нижнем течении реки содержание Zn и Cd стабильнее в почве, по Cu различий нет. Изучение такого показателя, как отношение разброса значений содержания элемента к среднему арифметическому, рассчитанного для отдельных ПП, подтверждает изложенные особенности.

Запас элементов в укосах составляет небольшую долю их валового запаса в гумусовом горизонте: сотые доли процента для более подвижных и склонных к концентрации в растениях элементов: 0,01 % (Cd), 0,02 % (Zn, Ca), тысячные — для прочих (от 0,006 % для Cu до <0,001 % для Co). Он мал даже относительно запаса подвижных форм элементов (обменных, поверхностно-сорбированных, связанных с карбонатами, органическим веществом и сульфидами). Например, до 1,12 % (Zn), 0,53 (Pb), 0,36 (Cu), 0,04 % (Ni). Выявить зависимость между запасами элементов в гумусовом горизонте и в общих укосах или в побегах полыни австрийской пока не представляется возможным.

Отметим, что содержание Fe, Cd, Zn, Ni в общих укосах на отдельных площадках превышает временный максимально допустимый уровень содержания некоторых химических элементов в кормах для сельскохозяйственных животных и кормовых добавках (МДУ; утвержден Госагропромом СССР 07.08.1987). Повышенное содержание Fe (2–6 МДУ) наблюдается в том числе на фоновой ЭП и, скорее всего, связано с рудной специализацией территории. Существенное превышение норматива Ni (2 МДУ), Zn (2–3 МДУ), Cd (2–3 МДУ) обнаружено на отдельных ПП загрязненной территории, в нижнем течении Карагайлы. Согласно нормативу, корма с повышенным содержанием Cd подсортировке не подлежат. Однако на ПП с превышением МДУ Cd велико обилие полыней, накапливающих рудные и сопутствующие элементы. В частности, в устье Карагайлы побеги полыни австрийской содержат 25–75, 8–36 и 8–46 % запасов Cd, Zn и Ni в общих укосах соответственно. В злаках же содержание Cd невелико. Не обнаружено существенного превышения МДУ даже в тростнике, контактирующем с сильно загрязненными донными осадками, где совокупное содержание подвижных форм Cd (1-я и 2-я фракции) достигает 1,25 мг/кг.

Тростник распространен на берегах рек и озер района исследования. В ходе корреляционного и регрессионного анализа выявлена положительная связь между содержанием Cu и Zn, Fe и Co, Fe и V, Pb и Sb в его побегах. Zn и Cu: $y = 7,1x + 3,14$ ($r_s = 0,83$; $r^2 = 0,66$; $n = 20$), где r_s — коэффициент корреляции Спирмена, r^2 — коэффициент детерминации. Fe и V: $y = 1668x - 82,08$ ($r_s = 0,61$; $r^2 = 0,65$;

Таблица 3

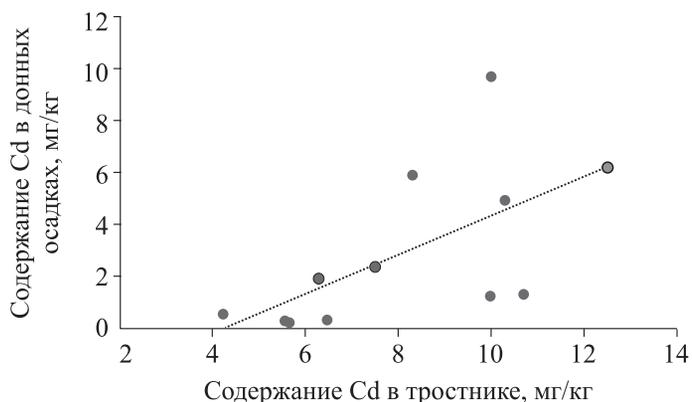
Значения коэффициента вариации (%) содержания химических элементов в укосах и почве (на глубине 0–10 см)

Cu	Zn	Cd	Pb
Фоновая ЭП ($n = 21$)			
40/48/59	45/43/104	80/71/83	121/53/97
Умеренно загрязненная ЭП (берег оз. Култубан, $n = 33$)			
24/47/133	59/37/101	73/49/79	155/62/92
Загрязненная ЭП (верхнее течение р. Карагайлы, у отвалов, $n = 12; 13$)			
43/65/199	36/101/194	65/91/104	134/54/96
Загрязненная ЭП (нижнее течение р. Карагайлы, $n = 13$)			
35/47/138	45/32/58	86/29/55	157/27/69
Загрязненная ЭП (весь водосбор р. Карагайлы, $n = 31$)			
38/68/195	53/85/200	99/102/129	153/45/112

Примечание. У/В/А, где У, В и А — значения коэффициента для содержания в укосах, для валового содержания в почве и для содержания в почве форм, извлекаемых ААБ, соответственно.

Рис. 2. Содержание Cd в донных осадках (ААБ) и в побегах тростника.

$n = 25$). Fe и Co: $y = 1206x + 24,31$ ($r_s = 0,61$; $r^2 = 0,83$; $n = 25$). Pb и Sb: $y = 16x + 0,01$ ($r_s = 0,75$; $r^2 = 0,65$; $n = 12$). Слабо выражена зависимость между содержанием Cd в тростнике и его формах, экстрагируемых ААБ, в донных осадках ($r_s = 0,59$; $n = 12$) (рис. 2).



Заросли тростника могут играть роль биогенного геохимического барьера, способного аккумулировать Cu, Zn, Fe, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Ni [19–22]. Эти элементы в большей степени накапливаются в подземных органах [19, 21]. Однако подземные части тростника — многолетние, установить их возраст и интенсивность поглощения элементов затруднительно. Надземные же побеги однолетние, поэтому возможно, как минимум, оценить отчуждаемую осенью массу элемента. При фитоэкстракции именно надземные побеги будут удаляться.

Несколько геохимических барьеров на р. Карагайлы были уничтожены или ослаблены в 2015–2019 гг. после спуска пруда, спрямления русла, а также прекращения сброса щелочных сточных вод промышленных очистных сооружений [3, 5]. Но механический и биогенный барьеры частично сохранились. В среднем и нижнем течении реки площадь зарослей тростника превышает 40 га (протяженность этого участка — около 5 км), их эффективность может быть увеличена. При исследованиях содержания рудных и сопутствующих элементов в тростнике как в районе исследования [1, 3, 4, 23, 24], так и на других территориях [22] расчет их запаса, как правило, не проводился. Этот расчет произведен авторами для четырех ключевых участков.

Площадь разлива к востоку от ул. Горная (см. рис. 1, участок 1) — 5,5 га, но река протекает по его краю. Поэтому при оценке запасов элементов использовалась полоса шириной 3 м (длина корневищ может достигать 1–2 м). Запасы Cu в побегах тростника достигают 0,02 кг, Zn — 0,12 кг, запасы Cd очень малы (<0,001 кг), их можно не учитывать.

Пруд в нижнем течении Карагайлы (см. рис. 1, участок 2) в 2013 г. был окаймлен зарослями тростника площадью около 9 га; два крупных участка располагались на западе (5,6 га) и юго-востоке (2,5 га). После спуска пруда западный участок изменил форму, но сохранил площадь, юго-восточный почти полностью погиб, заросли, окаймлявшие пруд с севера, сместились, так как новое русло пролегает вдоль северного берега (рис. 3). Общая площадь зарослей даже увеличилась (до 9,7 га), но теперь они по большей части разреженные и невысокие; на периферии их заменил луг. На западном участке запас Cu составляет 0,49 кг, а Zn — 2,87 кг; запас Cd исчисляется лишь десятками граммов. Запасы Cu и Zn в погибших зарослях юго-восточного берега, судя по данным 2015 г., сравнимы с таковыми для зарослей западного берега в настоящее время.

В центральной части пруда выделяется пятно (0,75 га), на котором не формируется растительный покров (ни луговой, ни тростниковый). Оно расположено на том месте, где до 2015 г. Карагайлы в виде двух ручейков впадала в пруд (см. рис. 3). По-видимому, там происходило оседание взвешенных частиц. Величина pH донных осадков здесь составляет 4,0 (для других участков реки — 6,0–7,7). Предполагаемая причина медленного зарастания — высокое содержание Cu, а также, возможно, Zn и Cd, задерживавшихся на механическом барьере.

Ниже пруда примерно на 2,4 км тянется спрямленное русло (см. рис. 1, участок 3). Запас элементов для полосы шириной 3 м: Cu — 0,01 кг, Zn — 0,10 кг, запас Cd ничтожен (<0,001 кг). Напротив восточной части хвостохранилища сохранено естественное меандрирующее русло реки (см. рис. 1, участок 4), поэтому при расчете использовали общую площадь зарослей; запас Cu — 0,22 кг, Zn — 1,57 кг, Cd — 0,003 кг.

Общие запасы Cu и Zn в надземной биомассе тростника составили 0,74 г и 4,7 кг соответственно, что составляет 11 % (Cu) и 3,7 % (Zn) объема поступления с речной водой в верхнем течении за два месяца; для Cd этот показатель не превышает 1,5 %. Возможно повышение эффективности барьера за счет создания мелких слабопроточных участков или извилистого русла. Следует отметить, что Cu отличается высоким сродством к тонким фракциям и может накапливаться в осадках водоемов-отстойников.

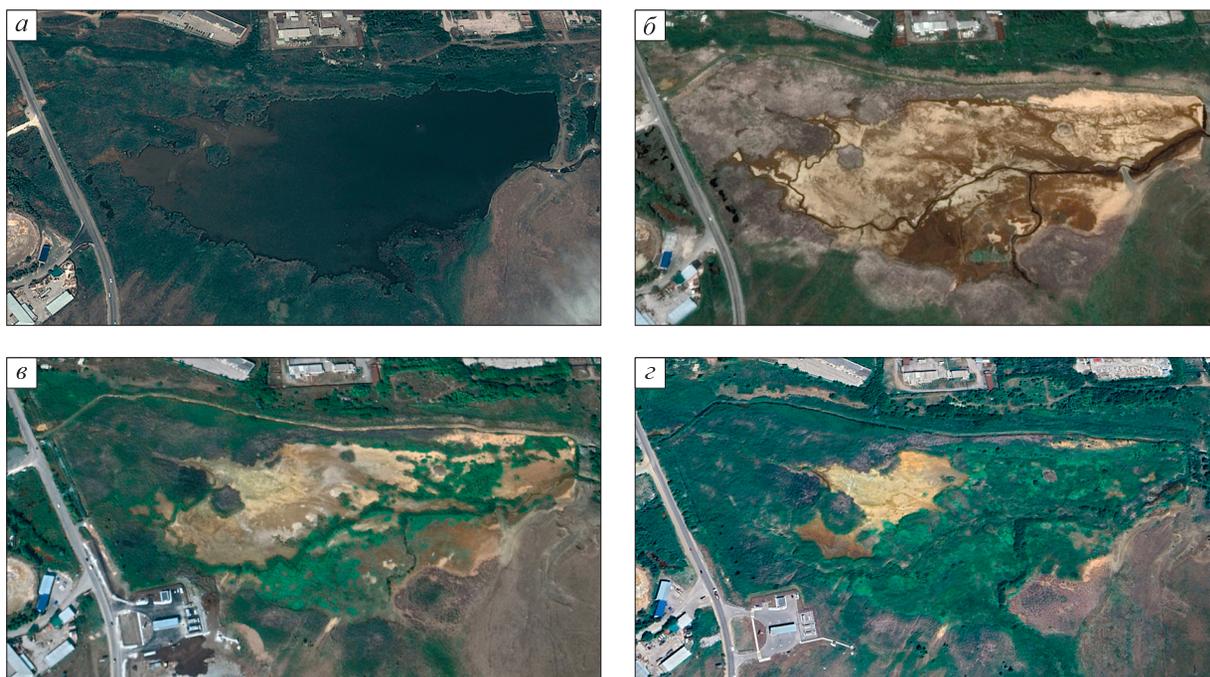


Рис. 3. Космические снимки, отражающие зарастание дна спущенного пруда.

a — 26.06.2013, до спуска; *б* — 20.06.2016; *в* — 01.09.2018; *г* — 23.07.2022.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены аргументы в пользу слабого стабилизирующего влияния травостоя на запас Cu и Zn в почве. Содержания Cu и Zn в укосах взаимосвязаны (несмотря на изменчивость обилия видов растений), они не коррелируют с содержаниями этих элементов в почве (как валовыми, так и форм, извлекаемых ААБ), а также более стабильны в пространстве и во времени. Впрочем, влияние это слабое: запас элементов в травостое (в том числе Cu и Zn) очень мал по сравнению с запасом в почве, даже если речь идет о подвижных формах (обменных, связанных с карбонатами и органическим веществом).

Чрезмерный выпас скота и иное механическое воздействие вблизи горнопромышленных объектов ведут к росту обилия видов-концентраторов металлов, за счет которых значительно увеличивается концентрация Cd в укосах. В долгосрочной перспективе это может способствовать обогащению Cd поверхностного слоя почвы.

В изученной реке заросли тростника могут играть роль биогенного геохимического барьера для Cu (но не для Zn или Cd). Запас Cu в побегах составляет около 10 % ее поступления в реку с подотвальными водами с начала вегетационного периода. Для увеличения эффективности барьера нужно максимизировать площадь контакта тростника с загрязненными водами — создать слабопроточные участки-отстойники или извилистое русло. В то же время есть косвенные данные о возможности превращения донных осадков в непригодный для растений субстрат из-за накопления поллютантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (22-77-00017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю., Сомов В.В., Кукушкин С.Ю., Папуян Е.Е.** Transformation of metals migration and biogeochemical cycling under the influence of copper mining production (the Southern Urals) // *Catena*. — 2020. — Vol. 189. — DOI:10.1016/j.catena.2020.104512
2. **Сомов В.В., Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г., Дергилева Е.В., Коршунова Д.В., Кукушкин С.Ю.** Формы нахождения металлов в почвах степных ландшафтов в зоне воздействия горнорудного производства (Южный

- Урал) // Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле. — 2023. — Т. 68, № 4. — DOI:10.21638/spbu07.2023.409
3. **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.
 4. **Папая Э.Э., Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю.** Биоиндикационные показатели изменения состояния окружающей среды в зоне воздействия горнорудных предприятий Башкирского Зауралья // Экологические проблемы Южного Урала и пути их решения: Мат-лы Всеросс. науч.-практич. конф. (24–26 мая 2017 г., г. Сибай). — Сибай: Изд. дом «Республика Башкортостан», 2017. — С. 140–145.
 5. **Опекунов А.Ю., Янсон С.Ю., Опекунова М.Г., Коршунова Д.В., Сомов В.В.** Гидрогеохимическая трансформация малых рек под воздействием горнодобывающих предприятий (на примере р. Карагайлы, г. Сибай) // Вопросы степеведения. — 2022. — № 3. — С. 12–22. — DOI:10.24412/2712-8628-2022-3-12-22
 6. **Опекунова М.Г., Арестова И.Ю., Елсукова Е.Ю., Шейнерман Н.А.** Методы физико-химического анализа почв и растений: Методические указания. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2014. — 70 с.
 7. **Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Невидомская Д.Г., Шуваева В.А., Манджиева С.С., Цицуашвили В.С., Бурачевская М.В., Чаплыгин В.А., Барахов А.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д., Храмов Е.В., Иовчева А.Д.** Идентификация соединений тяжелых металлов в техногенно преобразованных почвах методами последовательного фракционирования, XAFS-спектроскопии и XRD порошковой дифракции // Почвоведение. — 2022. — № 5. — С. 600–614 — DOI:10.31857/S0032180X22050070
 8. **Martinez-Santos M., Probst A., Garcia-Garcia J., Ruiz-Romera E.** Influence of anthropogenic inputs and a high-magnitude flood event on metal contamination pattern in surface bottom sediments from the Deba River urban catchment // Science of the Total Environment. — 2015. — Vol. 514. — P. 10–25. — DOI:10.1016/j.scitotenv.2015.01.078
 9. **Madeyski M., Tarnawski M., Jasiewicz C., Baran A.** Fractionation of chosen heavy metals in bottom sediments of small water reservoirs // Archives of Environmental Protection. — 2009. — Vol. 35, N 3. — P. 47–57.
 10. **Bertoldo L.A., Ribeiro A., Reis C.E.S., Frechini E., Kroetz B.L., Abrao T., Santos M.J.** Environmental risk assessment of potentially toxic elements in Doce River watershed after mining sludge dam breakdown in Mariana, MG, Brazil // Environmental Monitoring and Assessment. — 2023. — Vol. 195. — P. 539. — DOI: 10.1007/s10661-023-11080-5
 11. **Pueyo M., Mateo J., Rigol A., Vidal M., Lopez-Sanchez J.F., Rauret G.** Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils // Environmental Pollution. — 2008. — Vol. 152. — P. 330–341. — DOI: 10.1016/j.envpol.2007.06.020
 12. **Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г., Шейнерман Н.А., Джораева А.Н., Лисенков С.А.** Формы металлов в донных осадках рек Карповка и Черная речка (Санкт-Петербург) // Динамика и взаимодействие геосфер Земли: Мат-лы Всеросс. конфер. с междунар. участием, посвященной 100-летию подготовки в Томском государственном университете специалистов в области наук о Земле. В 3-х т. Т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2021. — С. 200–203.
 13. **Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Analytical Chemistry. — 1979. — Vol. 51, N 7. — P. 844–850.
 14. **Атлас Республики Башкортостан / Гл. ред. И.М. Япаров.** — Уфа: Китап, 2005. — 419 с.
 15. **Жуйкова Т.В., Безель В.С., Гордеева В.А., Голоушкина Е.В.** Биогенные циклы химических элементов в травяных фитоценозах при загрязнении природной среды тяжелыми металлами: Мат-лы Междунар. биогеохимич. симпозиума (Тирасполь, 5–7 нояб. 2020 г.). — Тирасполь: Изд-во Приднестр. ун-та, 2020. — С. 233–238.
 16. **Безель В.С., Жуйкова Т.В., Гордеева В.А.** Геохимия травянистых биогеоценозов: биогенные циклы химических элементов при загрязнении природной среды тяжелыми металлами // Геохимия. — 2015. — № 3. — С. 252–263.
 17. **Тяжелые металлы в агроценозах: миграция, действие, нормирование / Под ред. Н.И. Санжаровой, П.Н. Цывинцева.** — Обнинск: Изд-во Всеросс. науч.-исслед. ин-та радиологии и агроэкологии Национал. исслед. центра «Курчатовский институт», 2019. — 398 с.
 18. **Макарова О.А.** Оценка накопления меди, цинка, марганца, кадмия и свинца в системе почва-растение пойменной части реки Иртыш (на примере г. Омска) // Естественные и технические науки. — 2009. — № 3. — С. 110–117.
 19. **Бактыбаева З.Б., Суюндуков Я.Т., Ямалов С.М., Юнусбаев У.Б.** Загрязнение тяжелыми металлами экосистемы реки Таналык, сообщества водных макрофитов и возможности их использования для биологической очистки. — Уфа: АН Республики Башкортостан, Гилем, 2011. — 208 с.
 20. **Ольшанская Л.Н., Собгайда Н.А., Русских М.Л., Валиев Р.Ш., Арефьева О.А.** Фиторемедиационные энергосберегающие технологии в решении проблем гидросферы // Инноватика и экспертиза. — 2012. — №. 2. — Уфа: АН РБ 9. — С. 166–172.
 21. **Козлова Е.О., Щербакова Л.В.** Доочистка сточных вод металлургического предприятия // Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и образования. — 2017. — Т. 2. — С. 20–24.

22. **Chitimus D., Nedeff V., Mosnegutu E., Barsan N., Irimia O., Nedeff F.** Studies on the Accumulation, Translocation, and Enrichment Capacity of Soils and the Plant Species *Phragmites Australis* (Common Reed) with Heavy Metals // *Sustainability*. — 2023. — Vol. 15, N 11. — 8729. — DOI: 10.3390/su15118729.
23. **Бактыбаева З.Б.** Загрязнение экосистем рек Таналык и Карагайлы тяжелыми металлами // *Биоэкологическое краеведение: мировые, российские и региональные проблемы: Мат-лы 3-й Всеросс. науч.-практич. конф.* — 2014. — С. 48–53.
24. **Бактыбаева З.Б., Ямалов С.М., Кулагин А.А.** Анализ миграционных потоков тяжелых металлов в речных экосистемах Башкирского Зауралья // *Изв. Самар. науч. центра Российской академии наук.* — 2015. — Т. 17, № 6 (1). — С. 45–50.

Поступила в редакцию 15.03.2024

После доработки 15.08.2024

Принята к публикации 10.03.2025
