

Санкт-Петербургский государственный университет

ЯСЬКЕВИЧ Елена Владимировна

Выпускная квалификационная работа

***ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТОКСИЧНОСТЬ ДОННЫХ
ОСАДКОВ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ В ЗОНЕ РАЗРАБОТКИ СИБАЙСКОГО
МЕДНОКОЛЧЕДААННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ***

Уровень образования: бакалавриат

Направление 05.03.06 «Экология и природопользование»

Основная образовательная программа СВ.5024.2015 «Экология и природопользование»

Профиль «Рациональное природопользование»

Научный руководитель: профессор
кафедры геоэкологии и
природопользования, Институт Наук о
Земле, д.г.-м.н., профессор, Опекунов
Анатолий Юрьевич

Рецензент: доцент Сибайского института
Башкирского государственного
университета, к.г.н., Папьян Эльза
Эльдаровна

Санкт-Петербург

2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	2
1. Физико-географическая характеристика исследуемого района.....	3
1.1. Геологическое строение территории.....	3
1.2. Почвенный покров.....	4
1.3. Климат и гидрография.....	6
1.4. Растительный покров.....	7
2. Основные источники антропогенного воздействия.....	9
3. Методика полевых и лабораторных исследований.....	11
4. Изменение условий осадконакопления в р. Карагайлы за последние 20 лет.....	14
5. Результаты исследований.....	18
5.1. Физико-химические свойства речной воды.....	18
5.2. Характеристика химического состава донных осадков.....	18
5.3. Результаты биотестирования по методике с <i>Avena Sativa</i>	25
5.4. Результаты биотестирования по методике с <i>Daphnia Magna</i>	26
Заключение.....	36
Список литературы.....	38
Приложения.....	41

Введение

Наблюдения за состоянием донных отложений - неотъемлемая часть геоэкологического мониторинга водных объектов, поскольку донные отложения могут стать источником их вторичного загрязнения.

Донные отложения являются депонирующей средой для различного рода поллютантов и, соответственно, их состояние - индикатор антропогенной нагрузки на водные объекты. Оценка химического состава донных осадков и степени их токсичности являются важными аспектами геоэкологических исследований, поскольку весомым экологическим следствием загрязнения донных отложений является тот факт, что формирующиеся осадки характеризуются высокой степенью токсичности и токсичность, устанавливаемая методами биотестирования, является интегральным показателем загрязнения природных сред.

Особый интерес для исследований представляют районы геохимических аномалий с высоким уровнем антропогенного воздействия. Территория Башкирского Зауралья, а именно Баймакский район, - наглядный пример сочетания геохимической аномалии, образованной за счет медноколчеданных месторождений, и значительного антропогенного воздействия из-за разработки и эксплуатации данных месторождений и сельскохозяйственного производства.

Цель работы:

Оценка химического состава и токсичности донных осадков в зоне разработки Сибайского медноколчеданного месторождения

Задачи:

1. Определить валовое содержание микроэлементов и их подвижных форм в пробах донных осадков
2. Провести биотестирование по методике, основанной на степени ингибирования проростков *Avena Sativa*
3. Определить острую токсичность проб по методике, основанной на смертности тест-объекта *Daphnia Magna*

1. Физико-географическая характеристика исследуемого района

1.1. Геологическое строение территории

Территория района исследования, согласно геологической карте, в геоструктурном отношении принадлежит к Магнитогорскому мегасинклинию, расположенному рядом с главным Уральским разломом [18]. Район исследования сложен горными породами палеозойского и допалеозойского возраста. В районе выделяются ирендыкская, карамалыташская, улутауская, колтубанская, зилаирская и березовская свиты. Положительные структуры сложены вулканогенными породами, а отрицательные – туфогенно-осадочными и осадочными отложениями.

В Башкирском Зауралье широко распространены медноколчеданные, марганцевые, хромитовые руды, полиметаллы, россыпное и рудное золото, декоративные яшмы, строительные материалы. Колчеданные месторождения – линзовидные залежи обычно сплошных, реже вкрапленных руд, сложенных в основном пиритом (FeS), содержащих примесь халькопирита (CuFeS_2), сфалерита (ZnS) и других минералов. Месторождения Баймакского рудного района имеют специфический золото-барит-колчедано-полиметаллический состав, руды ассоциируют с субвулканическими и экструзивными телами кислого состава (месторождения Бакртау, Таштау, Балтатау, Семеновское, Юлалы, Тубинское и др.). Наличие разнородных металлогенных поясов — меднорудного и смешанно-меднорудного, обогащающих почвы такими микроэлементами как Си, Zn, Cd, Ni, Co, Mn, определяет высокие фоновые концентрации тяжелых металлов во всех компонентах экосистем, включая природные воды, почвы и растения.

Сложная геологическая история территории привела к формированию различных рудоносных пород. На исследуемой территории в основных чертах эндогенной металлогении Южного Урала выделяются две зоны – Баймак-Бурибаевская смешанно-меднорудная и Красноуральско-Сибай-Гайская меднорудная.

Баймак-Бурибаевская смешанно-меднорудная зона расположена в западном крыле Магнитогорского мегасинклиния. Протяженность зоны составляет 150 км при ширине 20 –30 км. Зона сложена вулканогенными и вулканогенно-осадочными породами силура. В южной оконечности зоны распространены преимущественно кислые вулканогенные породы — андезит-дациты и кварцальбитофиры. Интрузивные образования представлены субвулканическими телами, дайками габбро-диабазов,

диабаз-порфиоров, дацитовых порфиоров и плагиогранитов. В пределах зоны находятся месторождения — Юбилейное и Семеновское [14]

Красноуральско-Сибай-Гайская меднорудная зона расположена субмеридионально и имеет протяженность примерно 1500 км при ширине 5–30 км. В геологическом строении зоны участвуют вулканогенные и вулканогенно-осадочные отложения андезит-диабазовой и андезит-базальтовой формации. Интрузивные образования представлены массивами габбро-диабазов. Значительные площади зоны перекрыты мощным чехлом мезо-кайнозойских терригенных отложений (месторождение Сибайское, Камаганское) [14].

Рельеф Баймакского района отличается большой сложностью и разнообразием форм, что обусловлено процессами развития земной коры, находящейся в постоянном изменении под влиянием неотектонических движений и физико-химического воздействия (перепады температуры, атмосферные осадки и тд.). В геоморфологическом отношении исследованная территория представлена Южно-Уральским плоскогорьем, переходящим в Зауральскую равнину. Гористый рельеф района исследования представлен хребтом Уралтау на северо-западе и хребтом Ирндык в центре. Территория между хребтами - мелкосопочник. Мелкосопочник - аридно-денудационный тип рельефа, представляющий собой беспорядочно разбросанные холмы и группы холмов различной формы (с относительной высотой 50-100 м), разделённые котловинами (иногда занятыми озёрами) или долинами [27]. Средняя высота рельефа района над уровнем моря составляет около 500- 650 м.

1.2. Почвенный покров

Район исследования, согласно почвенной карте СССР, выполненной в масштабе 1: 25 000 000 (в 1см 250 км), представлен черноземами (подтип-черноземы обыкновенные). По Классификации 2004 года они вошли в подтип сегрегационные. Сегрегационные чернозёмы отличаются отсутствием миграционных форм карбонатов в тёмногумусовом горизонте и сегрегационных форм (белолазок) в аккумулятивно-карбонатном [26].

Почвенный покров в республике Башкортостан сформировался в достаточно сложных природных условиях. Главная особенность в образовании почв заключается в том, что территория находится на стыке Восточно-Европейской и Западно-Сибирской равнин, разделенных горной системой Урал. Такое местоположение повлияло на

формирование сложных сочетаний равнинных и горных ландшафтов, геологического строения, геоморфологии и растительности. Таким образом, в республике сформировалось большое количество почв, различающихся генетически.

Современное почвообразование идет преимущественно на молодых осадочных породах, сформировавшихся в четвертичный период, которые представлены элювиальными, делювиальными и аллювиальными образованиями, чаще их комплексами [21].

В Башкирии распространены такие виды почв, как дерново-подзолистые. Расположены они в основном в северной части республики, в пределах Буйско-Таныпского междуречья.

В лесостепной зоне формируются серые лесные почвы. Данный вид широко представлен на севере республики по правому берегу р. Белой ниже места впадения р. Сима. В целом, они занимают около одной трети территории.

Дерново-карбонатные относятся к группе азональных почв, на территории Башкирии распространены на Уфимском плато, Бугульминско-Белебеевской возвышенности и на северо-востоке лесостепной зоны. Развиваются на карбонатных породах, таких как известняки, доломиты и мергели.

Почвенный покров района исследования представлен черноземами, которые диагностируются по наличию двух горизонтов: темногумусового (AU) и залегающего под ним аккумулятивно-карбонатного (BCA). В целом черноземы формировались под степной растительностью (степноразнотравно-ковыльно-типчаковые сообщества). Гумификация остатков происходит в условиях недостаточного увлажнения и под сравнительно высокими температурами. Черноземы Башкирии имеют ряд особенностей, обусловленных сложным сочетанием природных условий почвообразования: укороченность почвенного профиля, достаточное высокое содержание гумуса. Почвообразующими породами являются карбонатные делювиальные и элювио-делювиальные глины и суглинки. Черноземы Зауралья имеют потековато-языковатый профиль [21], что можно объяснить засушливостью, влиянием резко-континентального климата и тяжелым механическим составом почв, которые приводят к образованию трещин в зимний период.

1.3. Климат и гидрография

Климат Башкирского Зауралья характеризуется как континентальный, с умеренно-теплым или жарким летом и холодной зимой. Он определяется физико-географическим положением района исследования. Уральские горы являются мощным фактором образования климатических особенностей территории. Большая протяженность с севера на юг обуславливает неравномерное распределение солнечного тепла и атмосферных осадков.

Времена года значительно отличаются друг от друга. В летний период континентальный тропический воздух приносит умеренно-теплые воздушные массы (18-20°C), осенью среднемесячная температура воздуха постепенно понижается от 9 - 10 °С в сентябре до 2 – 3°C в октябре. Зимний период характеризуется большой продолжительностью и устойчивостью с средней температурой от -16 до -17 °С (январь) [25]. В республике Башкортостан преобладают западные и северо-западные ветры. Из-за наличия на территории горной системы основное количество осадков выпадает в западной части склона.

Меридиональное простираение горной системы и открытость Зауралья к влиянию арктического воздуха, приходящего с Северного Ледовитого океана, способствует формированию холодной зимы, в период которой выпадет не более 25 % годовой суммы осадков. В летний сезон поступает около половины возможного количества осадков. Например, в г. Сибай среднегодовое количество осадков колеблется от 350-400 мм [25].

Баймакский район характеризуется низкой густотой речной сети. По его территории протекают такие реки, как Сакмара, Таналык, Худолаз, Карагайлы, а также много других мелких рек. На территории района исследования находятся 2 крупных озера - Култубан и Талкас. Култубан находится в 8 км от г. Сибай. Озеро имеет вытянутую форму – длина составляет 3,5 км, а ширина 2,2 км. Северо-западный и южный берега озера заболоченные. Култубан имеет карстовое происхождение, его возраст составляет около 1650-1700 лет. Скорость осадконакопления в доиндустриальное время составляла 0,2 мм в год, а в индустриальный период от 2,5-3 мм в год. Средняя глубина озера равна 4 м, максимальная – 5 м. При относительно крутом береговом склоне вся поверхность дна озера выровнена. Площадь зеркала воды составляет 7,4 км², объем воды — 29,5млн.м³. Береговая линия озера имеет плавные очертания. Северный и северо-западный берег сложен песчано-гравийным материалом

, юг — гравийно-галечным. Почти по всей окружности озера в большей или меньшей степени наблюдаются заросли тростника. В озеро Култубан впадает ручей Юмаш, который в летнее время периодически пересыхает. В устьевой части ширина ручья составляет 2-4м, глубина – около 0,5м. Дно русла сложено галькой. Берега пологие, заросшие камышом, ивой, березой, осиной. Устье сильно заболочено. Озеро Талкас находится у западного склона хребта Ирэндык в 33 км от г. Баймак. Является пресноводным водоемом, тектонического происхождения. Восточный склон скалистый, резко переходит в горные вершины с густой растительностью. Западная часть менее лесистая. Северный и южный берега более равнинные, пологие, местами присутствует болотистая местность. Глубина самого озера доходит до 12 м. Из Талкаса вытекает река Таналык, впадающая затем в Ириклинское водохранилище. На западном берегу проходит автомобильная дорога. Озеро имеет статус памятника природы Река Карагайлы является притоком реки Худолаз. Ширина реки составляет 1-2 м, средняя глубина – 0,5 м. Река протекает в зоне промышленных и коммунально-складских предприятий. Питание в настоящее время осуществляется подотвальными и карьерными водами [7].

1.4. Растительный покров

В геоботаническом отношении район исследований расположен в Зауральском округе Западно-Сибирской провинции Европейско-Сибирской лесостепи. Основная часть территории исследований расположена в степи и лесостепи, для которой характерно чередование березовых преимущественно остепненных лесов и разнотравно-типчаково-ковыльных степей. В пределах, исследованных ПТК представлены следующие типы растительности: лесной, степной и рудеральной.

Степная растительность является зональной для равнин Башкирского Зауралья. Для данной территории характерны различные формации ковыльно-типчаковых, типчаково-ковыльных степей, типчаковых степей. В степных растительных сообществах преобладают различные ковыли (*Stipa zalesskii*, *S. tirsia*, *S. pennata*), овсяницы (*Festuca valesiaca*), вейники (*Calamagrostis epigeios*), подмаренники (*Galium verum*) и полыни (*Artemisia austriaca*). На данный момент наибольшее число равнинных участков распаханно, а сохранившиеся, занимающие около 450 000 га, используются для выпаса скота.

Увалистый рельеф и близкое залегание подстилающих горных пород способствует широкому распространению на исследованной территории петрофитных вариантов ковыльных степей. В сообществах происходит постепенная (естественная) замена видов мезофильного характера на виды, более устойчивые к дефициту влаги. Отмечаются разреженность, уменьшение проективного покрытия, снижение высоты травяного покрова и смена доминантов (с увеличением высоты обилие *Stipa pennata* и *S. capillata*. постепенно уменьшается, уступая место *Festuca valesiaca*.). На таких участках произрастают различные петрофиты: гвоздика иглолистная (*Dianthus acicularis*), оносма простейшая (*Onosma simplicissima*), пижма тысячелистная (*Tanacetum achilleifolium*), горноколосник колючий (*Orostachys spinosa*) и тд.

На склонах и вершинах хр. Ирландык в пределах района исследований, распространены мелколиственные леса, где коренными лесами являются березовые (*Betula pubescens* Ehrh.) и осиновые леса (*Populus tremula* L.). Светлохвойные леса (с сосной и лиственницей) в прошлом, были широко распространены, однако к настоящему времени, они в значительной степени уничтожены. На данный момент сосновые леса высажены людьми. Количество лесов зависит от склона. Например, на хребте Ирландык восточный и западный склоны сильно различаются. Переход между степной и горно-лесной зонами занят полосой лесостепи, где степная растительность сочетается с участками леса.

Влияние зональных и аazonальных факторов, близкое залегание и выходы горных пород на дневную поверхность, а также усиление антропогенной нагрузки проявляются в смене доминантов фитоценозов по схеме *Stipa pennata* (*Stipa sp.*) → *Festuca valesiaca* → *Artemisia austriaca* [14]. Наиболее значимую роль в процессе формирования растительных сообществ играют такие антропогенные факторы, как выпас скота, сельскохозяйственная деятельность (распашка), разработка месторождений и добыча. В связи с этим зональные сообщества сменяются производными типчаковыми и полынковыми [8].

На территории республики Башкортостан также произрастают эндемичные виды. К таким видам относятся мокричник Крашенинникова (*Minuartia krascheninnikovii*), гвоздика иглолистная (*Dianthus acicularis*) и астрагал Гельма (*Astragalus helmii*), чина Литвинова (*Lathyrus litvinovii*) и цидербита уральская (*Cicerbita uralensis*).

2. Основные источники антропогенного воздействия

Основными источниками антропогенного воздействия (рис.1) на водные экосистемы служат промышленные объекты Башкирского медно-серного комбината, где осуществляется добыча и обогащение медно-цинковых руд. Большая часть металлов, попадающих в атмосферу в результате выбросов и запыления, оседает и аккумулируется в верхних горизонтах почв. Другая часть переносится в водные объекты, где концентрируется в донных осадках [9].

Сибайский филиал ОАО «Учалинский горно-обогатительный комбинат» (бывший «Башкирский медно-серный комбинат») расположен на территории г. Сибай. В составе предприятия находятся два крупных карьера (Сибайское и Камаганское месторождения), подземный рудник (месторождение Новый Сибай), Сибайская обогатительная фабрика (СОФ), известняковый карьер. Большую площадь занимают отвалы накопленных вскрышных пород, обогащенных Cu, Zn, Fe, Mn, Pb, Cd, As и т.д. Особое место занимают хвостохранилища обогатительной фабрики [7]. Основная выпускаемая продукция представлена медным концентратом, цинковым концентратом, флотоколчеданом серным, известняковым щебнем (фракции до 200 мм), щебнем из горных пород (до 100 мм) [17].

Основным видом деятельности СОФ является обогащение медно-цинковых руд. Добытая руда перерабатывается в щебень в дробильно-сортировочных цехах. В результате этого технологического процесса в атмосферный воздух выделяется неорганическая пыль с содержанием SiO_2 до 20% и оксид меди. Также значительный вклад вносят выбросы оксида железа. Сравнительно небольшое количество выбросов, относительно других загрязняющих компонентов, наблюдается по оксиду углерода. Выбросы перечисленных загрязняющих веществ негативно влияют на качество атмосферного воздуха г. Сибай [28].

Разработка Сибайского и Камаганского карьеров негативно воздействует на экологическое состояние рек Сибайского района вследствие образования отвалов вскрышных пород. Результаты исследований показывают, что на участках реки Кагагайлы, загрязняемой подотвальными и шахтными водами карьеров, в воде и донных отложениях присутствует повышенное содержание таких элементов как цинк, кадмий и медь [2].

Хвостохранилища являются техногенными источниками загрязнения окружающего ландшафта, которое в современных условиях гипергенеза осуществляется посредством ветровой, водной и биогенной эрозии. В зонах складирования отвалов происходят физико-химические процессы, в результате которых возникают новые минеральные фазы, меняются формы нахождения химических элементов; они переходят в подвижное состояние и легко мигрируют в окружающие почвы, поступают в воды [1]. Металлы поступают в атмосферу в составе газообразных выделений и дымов, а также в виде техногенной пыли; они попадают со сточными водами в водоёмы, а из воды и атмосферы переходят в почву, где миграционные процессы их существенно замедляются. Почва, обладая ярко выраженной катионной поглощательной способностью, очень хорошо удерживает положительно заряженные ионы металлов. Поэтому постоянное поступление их в течение продолжительного времени приводит к существенному накоплению тяжелых металлов в почвах [6].

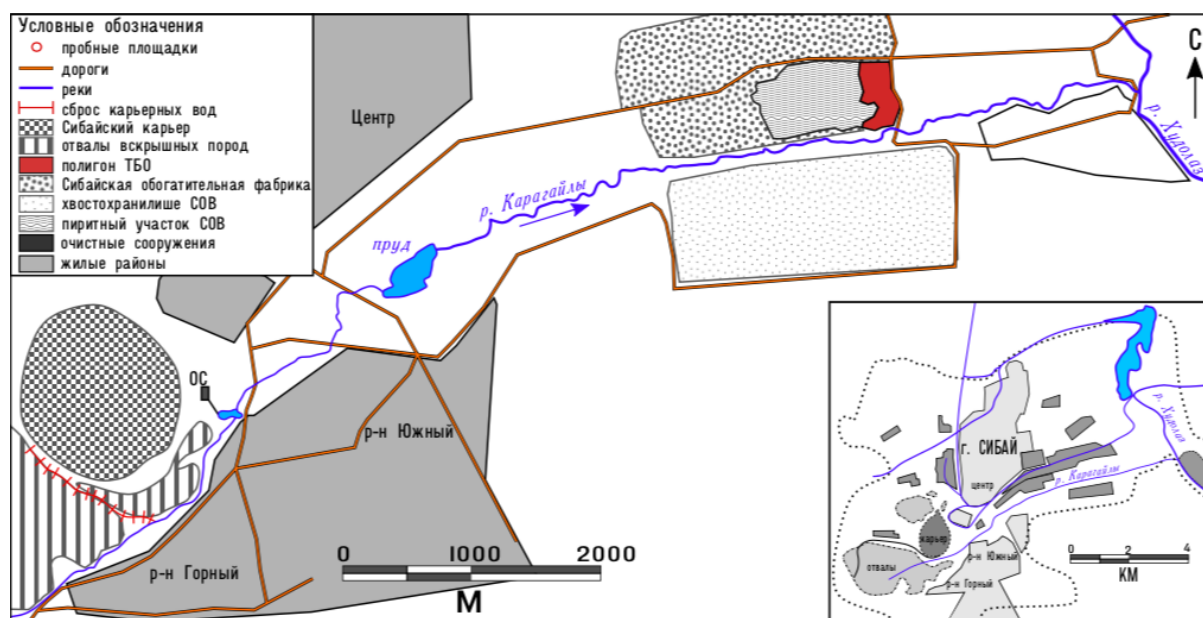


Рисунок 1. Карта источников антропогенного воздействия в г. Сибай

3. Методика полевых и лабораторных исследований

Отбор проб донных осадков на оз. Култубан и оз. Талкас осуществлялся с лодки с помощью бура геолога. В каждой колонке фиксировались пелиты, их мощность, плотность, наличие включений ракуши и макрофитов, запах и цвет, Eh. В месте отбора колонок определялась глубина водной толщи, а также физико-химические показатели воды: минерализация, электропроводимость, рН. В каждой точке описания донных осадков проводилась привязка по GPS. Отбор проб на р. Карагайлы и р. Камышлы-Узяк осуществлялся с помощью подручных средств. В полевом дневнике также фиксировались органолептические и физико-химические показатели донных осадков и воды. На протяжении всего маршрута составлялась ведомость отбора проб донных отложений (приложение).

В лабораторных условиях пробы исследовались на содержание валовых и подвижных форм микроэлементов.

Первым этапом лабораторных исследований стала пробоподготовка. Пробы сушились до воздушно-сухого состояния и очищались от макрофитов. Далее пробы перетирались в фарфоровой ступке и просеивались через сито диаметром 1 мм. После этого пробы перетирались в агатовой ступке и просеивались через сито диаметром 0,25 мм.

Определение содержания подвижных форм микроэлементов проводилось на спектрометре ICPE-9000 Multitype ICP в ресурсном центре по направлению химия в Санкт-Петербургском государственном Университете. Для извлечения подвижных форм тяжелых металлов был использован ацетатно-аммонийный буфер (рН=4,8). Валовое содержание металлов определялось во Всероссийском научно-исследовательском геологическом институте имени А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ) по методу ICP-MS.

В исследованиях на токсичность была использована методика определения смертности дафний *Daphnia magna Straus* при воздействии токсических веществ, присутствующих в водной вытяжке, по сравнению с контрольной культурой в пробах, не содержащих токсических веществ (контроль). Для биотестирования использовали водную вытяжку донных осадков во влажном и воздушно-сухом состоянии.

Водную вытяжку из донных осадков для биотестирования готовят в следующем соотношении: 1 часть донных осадков к 4 частям дистиллированной воды. Полученную смесь в течение двух часов перемешивают в аппарате для встряхивания жидкости и затем отстаивают тридцать минут. Надосадочная жидкость отбирается сифонированием и фильтруется через мембранные фильтры с диаметром пор 3 - 5 мкм или через бумажные обеззоленные фильтры «белая лента». Мутные порции фильтрата перефильтровываются до получения прозрачного раствора. Вытяжка должна иметь величину рН в диапазоне от 7,0 - 8,5. При необходимости вытяжку перед серийным разбавлением предварительно нейтрализуют. После нейтрализации пробы аэрируют 10 - 20 минут для стабилизации рН. Если рН пробы не укладывается в эти пределы, то устанавливается токсичность отдельно до и после коррекции кислотности пробы 10%-ным раствором HCl или 10%-ным раствором NaOH. Коррекция рН не должна вызывать химической реакции с веществами пробы (выпадение осадка, комплексообразование) и увеличивать ее объем более, чем на 5 %. В протоколе опыта указываются оба результата биотестирования, однако заключение о токсичности дается по пробе до коррекции кислотности.

Определение токсичности каждой пробы без разбавления и каждого разбавления проводится в трех параллельных сериях. В качестве контроля используются три параллельные серии с культивационной водой. Биотестирование проводится в специальных стеклянных емкостях объемом 100 см³, входящих в комплект устройства УЭР-03. В пробирки помещают по 10 дафний в возрасте от 6 до 24 часов. Заполненные пробирки помещаются во вращающуюся кассету устройства для экспонирования рачков, в которой происходит непрерывная и одинаковая аэрация всех тестируемых проб.

Учет смертности дафний в опыте и контроле проводят каждые 24 часа. Опыт прекращается, если в течение 24 часов во всех вариантах наблюдается гибель более 50 % особей. Неподвижные особи считаются погибшими, если не начинают двигаться в течение 15 секунд после легкого покачивания пробирки. Результаты заносят в рабочий журнал. После того, как результаты эксперимента учтены, в каждой пробе проводят измерение рН. Температура в пробирках должна соответствовать (20 ± 2) °С, а рН 7,0 - 8,2 [4].

В связи с широким использованием для орошения сельскохозяйственных земель в той или иной мере загрязненных вод рекомендовано перед применением изучить их

влияние на культурные растения. Для этого определяют фитотоксичность вод, которую оценивают по степени ингибирования прорастания семян, роста проростков, корешков или по снижению энергии прорастания семян [22].

Для проведения биотестирования были использованы семена овса посевного *Avena sativa* нового урожая, собранные непосредственно в районе исследований (Баймакский р-н, респ. Башкортостан). В чашки Петри в двукратной повторности высаживались по 50 заранее отобранных проверенных на всхожесть семян при комнатной температуре, время экспозиции – 10 суток.

Биотестирование проводилось на воде, отобранной в районе исследования и на водных вытяжках из донных осадков. Подготовка водных вытяжек производилась по той же методике, что и для биотестирования с *Daphnia magna Straus*.

4. Изменение условий осадконакопления в р. Карагайлы за последние 20 лет

Сибайское медноколчеданное (медно-цинковое) месторождение разрабатывается с 1939 года. В 1956 году начато освоение Сибайской рудной залежи сначала открытым способом, с 2003 года – с использованием закрытых выработок. До начала строительства на месте Сибайского карьера протекала река Карагайлы, верховья которой были отведены в р. Камышлы-Узяк, а в среднем течении было прорыто новое русло в обход карьера. После начала освоения Сибайской залежи источником воды в реке стали подотвальные и подземные (трещинные) воды, разгрузка которых в виде родников происходила в этом месте до строительства карьера. Расход этих вод в летнее время составляет 15-30 л/с. Состав воды соответствует сульфатно-магниевому типу с минерализацией более 9 г/л и аномальными концентрациями индикаторных металлов – Cu, Zn, Cd – и др. хальфилов. Кроме того, в верхнем течении в русло реки происходит сброс карьерных вод. Длина водотока – 11 км. Она впадает в р. Худолаз – приток р. Урал. На реке выражены процессы техноседиментогенеза с накоплением техногенных минеральных илов [7]. Исследования реки проводятся с 2004 по 2018 гг. На рис. 1 представлены результаты изучения донных осадков на 21 пробной площадке (рис. 1).

Морфологические особенности поймы и русла реки обусловили разные режимы переноса и отложения осадочного материала. В верхнем течении при пересечении пос. Горный русло р. Карагайлы имеет ширину 2-6 метра с расширениями до 20 м. Скорость течения в летнюю межень достигает 0,2-0,3 м/с. Форма русла в основном канавообразная, высота берегов не превышает 1-1,5 м. Режим осадконакопления – преимущественно аккумулятивный и транзитно-аккумулятивный. В среднем течении в г. Сибай водоток сформировал широкую (до 200 м) заболоченную пойму, заросшую тростником. На реке был построен пруд Строителей, выполнявший роль механического и сорбционного барьеров, где происходила активная аккумуляция металлов. Далее река протекает по узкому и относительно глубокому руслу. Скорость течения достигает 0,8 м/с, обеспечивая транзитный режим осадочного материала. В районе хвостохранилища в связи с насыпкой дорог вновь отмечается расширение и зарастание поймы. Ниже в пос. Калининское река характеризуется выработанным руслом и относительно широкой долиной, где она впадает в р. Худолаз. Скорость течения невелика (0,2-0,3 м/с), что обуславливает аккумулятивный, местами эрозионно-аккумулятивный характер современного осадконакопления.

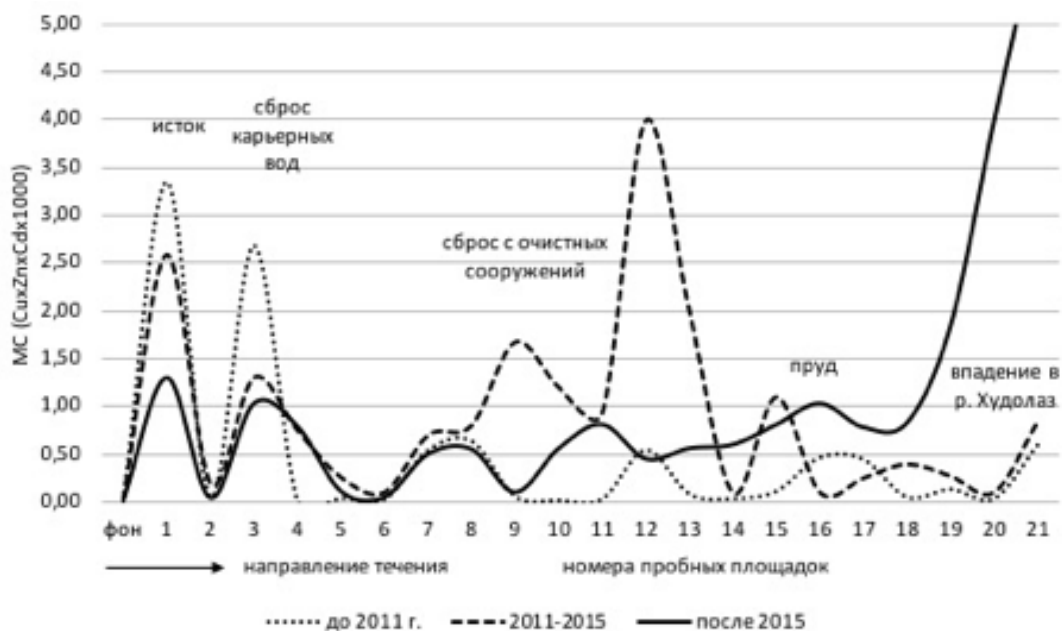


Рис. 1. Изменение мультипликативного показателя (МС) содержания Zn, Cu и Cd в донных осадках р. Карагайлы [13]

В таком режиме река функционировала в течение полувека. В этот период в разливах водотока и в акватории пруда Строителей шло отложение в осадках металлов, что привело к формированию толщи отложений с высокой концентрацией металлов-халькофилов. Причиной этого стали физико-химические (в основном кислотно-щелочного класса) и биогеохимические барьеры в акватории реки, на которых происходила аккумуляция техногенных илов. Осаждение Cu и Cd в верхнем и среднем течении проходило в основном в форме неосульфатов (56-86 и 43-60% от валового содержания), однако в устье реки их количество снижалось (до 15 и 7% соответственно). Доля сульфатов Zn была ниже и составляла в верхнем и среднем течении 22-29 %, уменьшаясь в устье до 9%. Часть металлов мигрировала в речных водах и поступала в р. Худолаз, однако там в связи с возникновением щелочного барьера в месте впадения они быстро осаждались в виде сульфатов и в адсорбированном состоянии на оксигидроксидах железа, а содержание в воде снижалось до нормативных значений.

Характер миграции и аккумуляции тяжелых металлов изменился после 2011 г. с началом работы очистных сооружений в 2,2 км ниже от истока реки. Очистка карьерных вод от Cu, Zn и других халькофильных элементов производится методом флокуляции после известкования воды. Очищенная вода, сбрасываемая в реку, имеет рН около 10,5,

что приводит к значительному росту кислотно-щелочного показателя речной воды. До запуска очистных сооружений вода реки на среднем и нижнем участках характеризовалась слабокислой и нейтральной реакцией. В промышленной зоне города рН составлял до 5,45-5,75, а в устье реки вода достигала нейтральных значений (6,45-7,10), вызывая отложение гидросульфатов.

Резкий рост рН речной воды (до 7,5-8,0), вследствие сброса очищенных вод, привел к образованию в месте сброса комплексного сорбционно-гидроксидного и щелочного барьеров. При росте щелочности воды интенсифицировался процесс осаждения металлов в составе сульфатов, началось образование бикарбоната железа $\text{FeSO}_4 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CaSO}_4$ с переходом его в гидроксид: $2\text{Fe}(\text{HCO}_3)_3 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{CO}_2$. Это проявилось в охристой окраске осадков и аномально высокой концентрации в них Fe (до 21%). В речной воде в месте сброса содержание железа составляет 0,62 мг/л. Свежеобразованный $\text{Fe}(\text{OH})_3$ активно адсорбирует рудные металлы. На это указывает высокая концентрация в донных отложениях Cu (до 0,83%), Zn (до 1,92%) и Cd (до 0,0048%). Содержание обменных форм этих металлов, максимальное в поверхностном слое, вниз по разрезу осадков падает в 1,3-1,8 раза вследствие раскристаллизации $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и недоступности металлов для ацетатно-аммонийной вытяжки. Таким образом, искусственный барьер вызвал активную аккумуляцию ТМ на дне в районе сброса и ниже по течению реки. Заметно уменьшилась (практически до нормативных значений) концентрация металлов в нижнем течении реки при впадении в р. Худолаз [10].

Однако в 2014 г. было принято решение о проведении дноочистных работ от очистных сооружений до пос. Калининское. Они свелись к строительству канавообразного русла с отвалом грунтов по бортам канавы. Эти работы привели к полному изменению гидрогеохимической ситуации, вызванному разрушением всех геохимических барьеров, сформировавшихся в верхнем и среднем течении реки. Кроме того, в связи с увеличением энергии потока начался размыв отложений, накопившихся за последние десятилетия. Основным последствием стал рост концентрации железа в донных осадках, в воде и взвеси. В донных отложениях заметно понизилась доля подвижных (сорбционно-карбонатных) форм металлов, что еще раз подтверждает их преимущественное присутствие в составе гидроксидов железа. Пик концентрации железа и индикаторных металлов сместился к устьевой зоне реки. Вода приобрела выраженный охристый оттенок с очень высоким содержанием взвешенных

оксигидроксидов железа, поток рассеяния которых в воде р. Худолаз распространился до р. Урал, т.е. на расстояние более 25 км.

Таким образом, система геохимических барьеров, которая сложилась в русле р. Карагайлы за время эксплуатации месторождения, была представлена в основном системой техногенных барьеров кислотно-щелочного и биогеохимического классов. В результате запуска очистных сооружений, возник искусственный сорбционно-щелочной барьер, который заметно снизил миграционную способность поллютантов, поступающих из-под отвалов и со сбросами карьерных вод. Площадь активной аккумуляции поллютантов сконцентрировалась в верхнем и среднем течении реки. Однако дноуглубительные работы привели к полному разрушению сложившихся геохимических барьеров. Это явилось причиной увеличения миграционной способности металлов и повышения их концентрации за счет размыва ранее сформировавшихся техногенных илов. Процесс активизации загрязнения в значительной мере затронул и водотоки более высокого порядка (р. Худолаз). Произошла дестабилизация геохимического равновесия в подчиненных ландшафтах, вызвав значительное увеличение концентрации металлов в почвах первой пойменной террасы [13].

5. Результаты исследований

5.1. Физико-химические свойства речной воды

Рекогносцировочный маршрут и полевые измерения показали, что река Карагайлы берет свое начало из-под отвалов вскрышных пород. Река имеет нейтральную кислотность (рН от 7,3 до 7,6) и минерализацию от 1750 до 1870 мг/л вплоть до сброса карьерных вод. После сброса минерализация резко увеличивается до 3000 мг/л, а рН снижается до 4,7, что может свидетельствовать об отсутствии очистки сточных вод на предприятии. Далее по течению рН реки постепенно увеличивается, но не превышает 5,8, минерализация уменьшается до 1920 мг/л рядом с поселком Калининское. Вода на протяжении всей реки охристая, кроме истока, где из-за особенности питания реки образуется сульфатный белесый осадок.

Воды реки Камышлы-Узяк имеют нейтральный слабощелочной рН (7,7 - 8,4), минерализация вне черты города слабая — от 260 до 466 мг/л, в черте города возрастает — от 1180 до 1850 мг/л.

Озера Култубан и Талкас имеют приблизительно один рН — 8,8 и 8,7 соответственно. Минерализация озера Култубан выше и составляет 500 мг/л, озера Талкас — 224 мг/л. По механическому составу осадки относятся к пелито-алевритовым.

5.2. Характеристика химического состава донных осадков

Анализ валового содержания металлов показал, что наибольшее количество связанных форм в геосистеме реки Карагайлы характерно для Na, Cu, Zn, Mn, Fe, что обусловлено геохимическими условиями исследуемого региона. Ряд валового содержания тяжелых металлов выглядит следующим образом:

Fe(211916)>Cu(6671)>Zn(6128)>Mn(903)>Pb(119)>Co(64)>Cr(51)>Ni(26)>Cd(11 мг/кг).

Кларки концентраций в земной коре существенно отличаются от валового содержания в реке:

Fe(53300)>Mn(900)>Cr(93)>Ni(56)>Zn(68)>Cu(53)>Co(23)>Pb(12)>Cd(0,16 мг/кг). При сравнении видно существенное превышение по Fe, Cu, Zn, Co, Pb и Cd. Mn близок к кларку в земной коре. Концентрации остальных металлов ниже кларка.

При изучении распределения валового содержания металлов в различных частях течения реки (рис.2) были выявлены следующие закономерности:

1. Наибольшая аккумуляция меди и цинка наблюдается в среднем течении реки. В сравнении с верхним концентрация их увеличивается приблизительно в 1,5 раза.
2. Для железа, марганца и натрия характерно уменьшение концентрации в среднем течении реки и аккумуляция в нижнем.
3. Наибольшие концентрации бария, кадмия, хрома и никеля наблюдаются в нижнем течении реки, когда как свинца и кобальта — в верхнем.

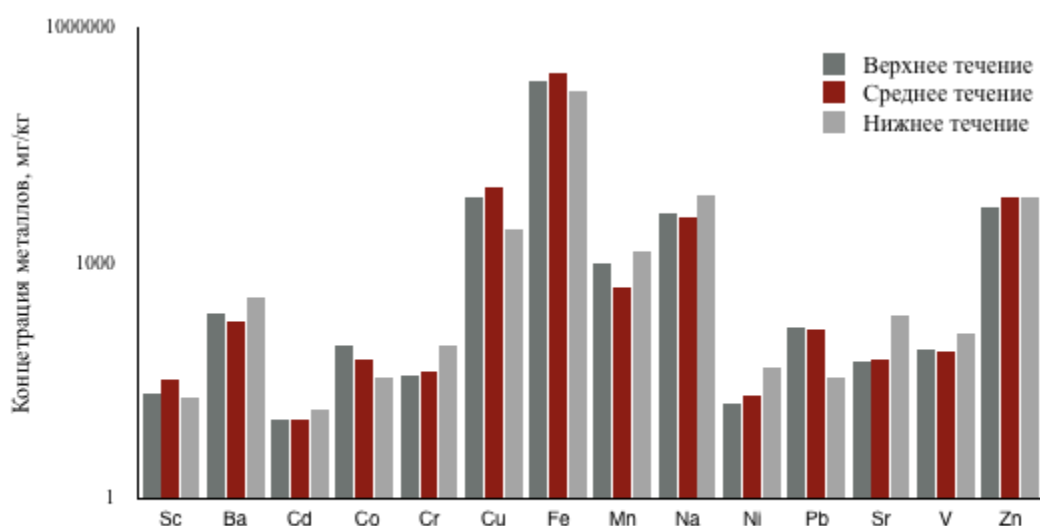


Рисунок 2. Распределение валового содержания металлов в верхнем, нижнем и среднем течениях р. Карагайлы

В реке Камышлы-Узьяк существенно уменьшается доля железа, увеличивается доля марганца в сравнении с цинком и медью, накопление которых характерно для р. Карагайлы. Ряд валового содержания тяжелых металлов выглядит следующим образом: Fe(31500)>Mn(1665)>Zn(350)>Cu(150)>Cr(101)>Ni(63)>Co(42)>Pb(27)>Cd(1мг/кг). Выше кларка концентрации в земной коре Mn, Zn, Cu, Co, Pb, Cd. Также как и в р. Карагайлы наблюдается большое количество Na (9188 мг/кг) и Ba (385 мг/кг).

Для оз.Талкас и оз.Култубан также характерно высокое содержание Mn (5861 и 3636 мг/кг соответственно), Fe (31500 и 38570 мг/кг), Zn (102 и 164 мг/кг), Cu (87 и 102 мг/кг), Ba (234 и 392 мг/кг) и Na (5861 и 3636 мг/кг). В озере Култубан наблюдается высокое содержание Sr (630 мг/кг).

Одним из основных индикаторов антропогенного воздействия на окружающую среду является доля подвижных форм тяжелых металлов относительно их валового содержания.

Для реки Карагайлы (рис. 3) характерно низкое процентное отношение подвижных форм для всех элементов, кроме Sr, доля подвижных форм которого составляет 17% в верхнем течении, 28% в среднем и 21%. Также заметно увеличение доли подвижных форм Ba (11%) в нижнем течении реки по сравнению с верхним и средним (2 и 1%). Наибольшая доля подвижных форм Cu и Zn характерна для зон их аккумуляции в валовом содержании, т.е. в верхнем и среднем течении реки. Co и Pb обнаруживаются только в среднем течении реки (5 и 2 % соответственно).

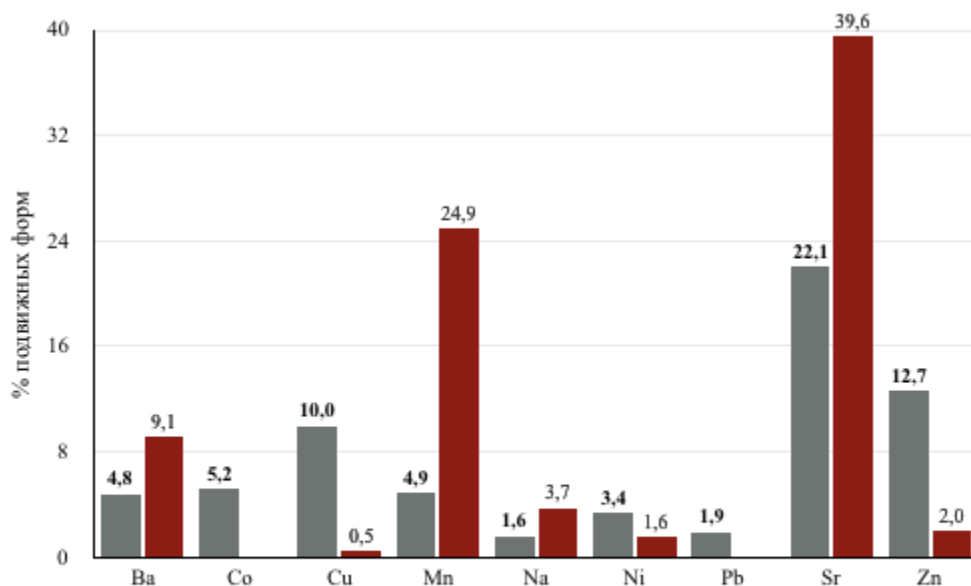


Рисунок 3. Доля подвижных форм металлов относительно валового содержания в р. Карагайлы (серый) и фоновые значения оз.Талкас (красный), %

В реке Камышлы-Узьяк (рис.4) с более низкой аккумуляцией связанных форм металлов наблюдается увеличение доли подвижных форм. Сохраняется высокое процентное соотношение для Sr и Ba, максимум которых приходится на зону у Камаганского карьера (77, 31 и 13%). Возрастает доля подвижных форм Mn (25) и Pb (6 %) в черте города. Кобальт во всех пробах ниже порога определения метода. Доли подвижных форм меди и цинка составляют около 2% и 6 % соответственно.

Результаты химического анализа проб оз. Култубан показали низкое процентное отношение подвижных форм к их валовому содержанию следующих элементов: Fe, Ni,

Cu, Pb, Cd, Zn. Большое процентное отношение подвижных форм характерно для Mn (82%) и Co (10%).

В пробах из озера Талкас ниже порога обнаружения метода были Co, Cr, Pb. Небольшой выход металлов в подвижные формы характерен для Cu, Fe, Ni, V, Zn. Наибольшее процентное отношение подвижных форм наблюдается у Mn (25%) и у Sr (39%).

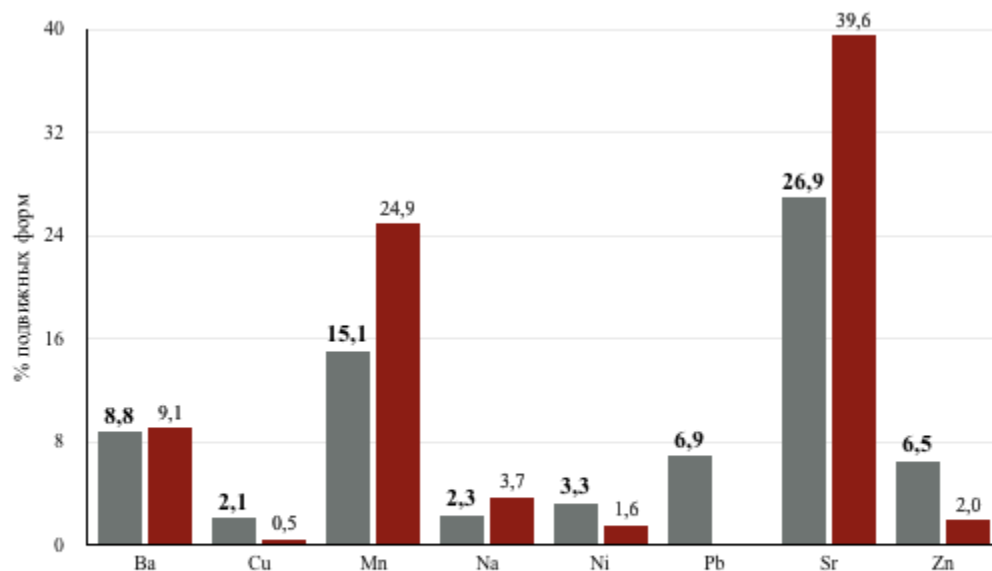


Рисунок 4. Доля подвижных форм металлов относительно валового содержания в р. Камышлы-Узьяк (серый) и фоновые значения оз.Талкас (красный), %

Сравнение полученных результатов с данными 2017 года показало, что валовое содержание металлов в р. Карагайлы практически не изменилось (рис. 5). Заметно незначительное увеличение концентрации Fe и Pb, уменьшение Zn Mn, Ni и Cd.

В р. Камышлы-Узьяк также отсутствуют резкие изменения концентрации валовых форм металлов за год (рис.6). Наблюдается небольшое увеличение концентрации Cu, Zn, Sr и Co. Концентрации железа, никеля и бария остались на прежнем уровне. Это может свидетельствовать об отсутствии увеличения уровня антропогенной нагрузки на исследуемой территории.

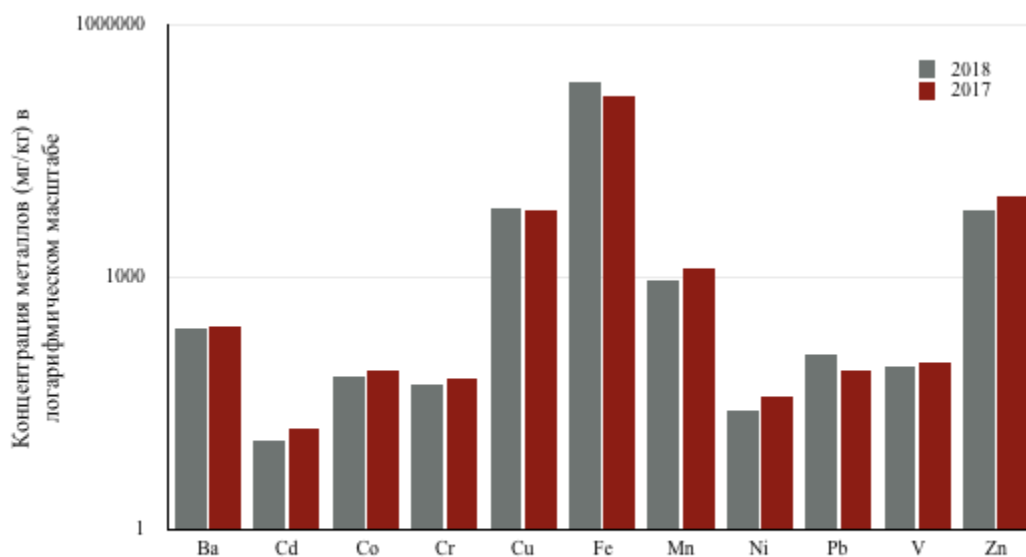


Рисунок 5. Сравнение валового содержания металлов р. Карагайлы в 2017 и 2018 году

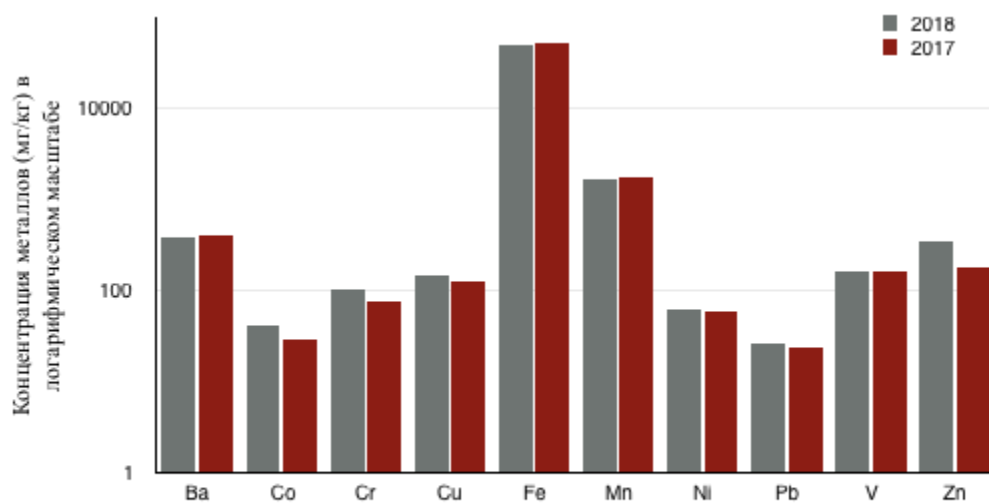


Рисунок 6. Сравнение валового содержания металлов р. Камышлы-Узьяк в 2017 и 2018 году

Заметно значительное уменьшение степени подвижности металлов по сравнению с 2017 годом. В 2017 году доля подвижных форм металлов в р. Карагайлы была значительно выше, чем в 2018 по всем элементам (рис. 7).

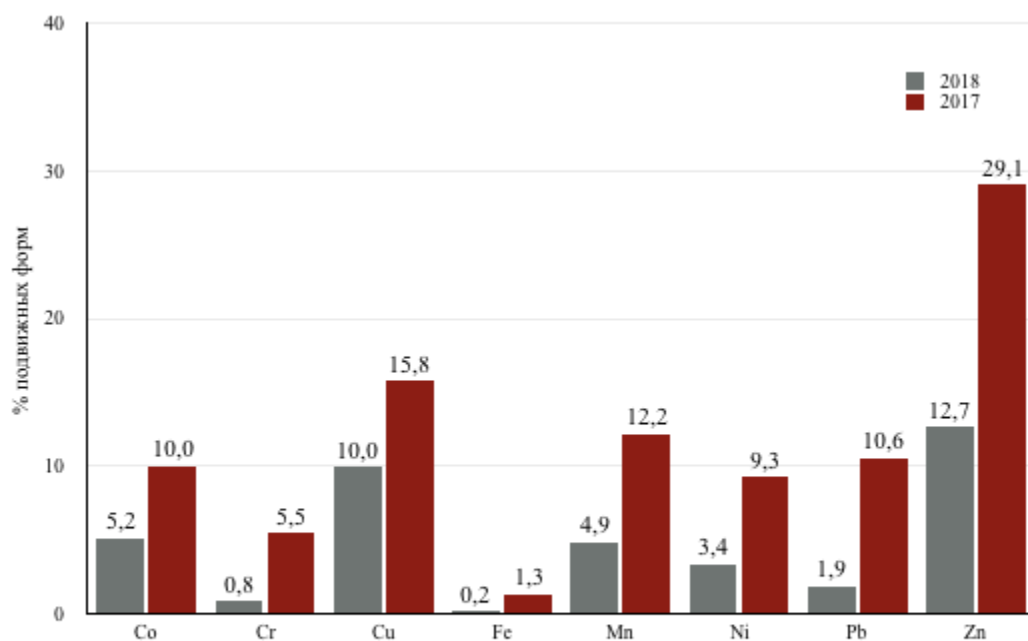


Рисунок 7. Сравнение доли подвижных форм металлов относительно валового содержания р. Карагайлы в 2017 и 2018 г.

Для р. Камышлы-Узьяк также характерно уменьшение доли подвижных форм металлов в 2018 году в сравнении с 2019. Из графика (рис. 8) видно, что доля подвижных форм уменьшается для всех элементов, как и в р. Карагайлы. Подвижные формы кобальта в 2018 году оказались ниже порога определения метода.

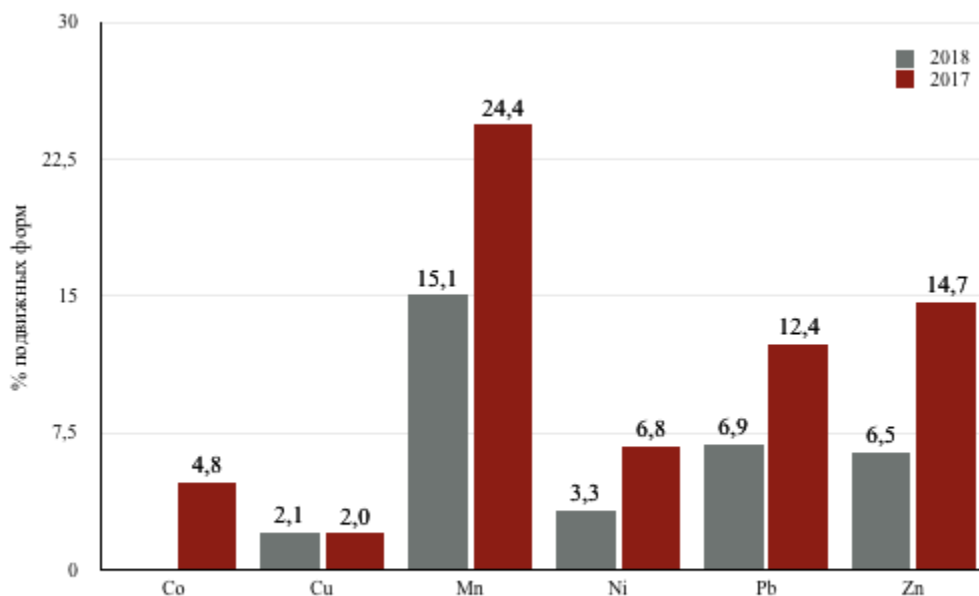


Рисунок 8. Сравнение доли подвижных форм металлов относительно валового содержания р. Камышлы-Узьяк в 2017 и 2018 г.

В геохимии часто используется уточненный коэффициент обогащенности (УКО) тяжелых металлов, который может служить мерой их техногенности.

Наиболее подходящим фоном для оценки техногенности является оз.Талкас, которое находится на большом расстоянии от источников загрязнения. В качестве нормирующего консервативного элемента был выбран Sc, поскольку его содержание в донных осадках не зависит от внешнего антропогенного воздействия. Формула расчета, согласно методике [3], выглядит следующим образом: $УКО = (Me_A : Sc_A) : (Me_C : Sc_C)$, где Me_A и Me_C — валовое содержание металла в речной геосистеме и в фоновых пробах, а Sc_A и Sc_C — концентрация Sc в исследуемом объекте и в фоновых пробах.

Это позволяет рассчитать долю техногенности металла в процентах от его валового содержания по формуле: $Tg = 100 * (УКО - 1) / УКО$

Наибольшая доля техногенных металлов наблюдается в р. Карагайлы. Техногенность Cd варьируется от 86 до 98%, Cu — от 77 до 98%, Pb — от 53 до 87%, Fe — от 55 до 79%, причем процент техногенности возрастает в месте впадения ручья, обогащенного за счет отвалов вскрышных пород. Максимальный процент техногенности характерен для Zn — от 91 до 99%. Если рассматривать коэффициент техногенности отдельно по верхнему, среднему и нижнему течению реки, то наибольшее значение Tg в верхнем течении наблюдается у следующих металлов: Cd (86-94%), Co (20-54%), Cu (77-98%), Pb (≈86%) и Zn (91-96%). В среднем течении реки

ситуация кардинально не меняется. Коэффициенты техногенности сохраняются приблизительно на том же уровне: Cd (88-92%), Cu (\approx 97%), Pb (58-82%), Zn (\approx 95%). Со в среднем течении техногенным не является. В нижнем течении реки рядом с поселком Калининское также сохраняется высокий Tg для Cd (98%), Cu (97%), Pb (53%) и Zn (99%).

В р. Камышлы-Узьяк доля техногенности металлов существенно снижается. Для Cd — от 42-72%, максимум для Pb — 44%, Zn — от 45 до 78%. Остальные металлы, согласно методике, не являются техногенными.

В озере Култубан отмечается высокая доля техногенности Cd (45%), Ba (40%), Pb (50%), Sr (55%), Mn и Zn — по 34%.

5.3. Результаты биотестирования *Avena Sativa*

Для определения качества объектов окружающей среды и степени их деградации при антропогенном воздействии широко используются методы биоиндикации и биотестирования, позволяющие оценить степень общего загрязнения и общей токсичности объектов окружающей среды и целесообразность их дальнейшего детального исследования. Токсические эффекты, регистрируемые методами биотестирования, включают комбинированное и комплексное воздействие всех химических, физических и биологических факторов, содержащихся в исследуемом объекте и неблагоприятно влияющих на физиологические, биохимические и генетические функции тест-объектов. Токсичность, устанавливаемая методами биотестирования, является интегральным показателем загрязнения природных сред.

Объектом исследования послужили воды и донные осадки рек Карагайлы, Камышлы-Узьяк, оз. Талкас, оз. Култубан.

Поскольку использование загрязненных вод для орошения сельскохозяйственных земель является распространенной практикой, возникает необходимость в изучении их воздействия на культурные растения путем определения фитотоксичности вод. В качестве показателей используются степень ингибирования прорастания семян, процент всхожести, скорость прироста [16].

Для проведения биотестирования были использованы семена овса посевного *Avena sativa* нового урожая, собранные непосредственно в районе исследований (Баймакский

р-н, респ. Башкортостан). В чашки Петри в двукратной повторности высаживались по 50 заранее отобранных семян при комнатной температуре, время экспозиции – 10 суток.

Проведенные анализы показывают, что вытяжки из донных осадков в целом оказывают более токсичное действие на семена овса (всхожесть 12 - 60%), чем образцы воды (50 - 100%). Ряд процентного отношения всхожести семян, пророщенных на водных вытяжках из донных осадков, выглядит следующим образом: Талкас (60%) > Карагайлы, верхнее течение (54%) > Карагайлы, нижнее течение (42%) > Камышлы-Узяк, верхнее течение (40%) > Култубан (38%) > Камышлы-Узяк, нижнее течение (24%), когда как на воде: Камышлы-Узяк, верхнее течение (100%) > Камышлы-Узяк, нижнее течение (96%) > Карагайлы, нижнее течение (90%) > Карагайлы, верхнее течение (82%) > Талкас (60%)

Анализ биотестирования проб воды показывает следующее: на фоновом участке (оз. Талкас) наблюдается самая низкая всхожесть семян, что может быть обусловлено меньшим количеством биогенных элементов по сравнению с реками. В пробах донных осадков напротив, процент всхожести самый высокий (60%).

В пробах воды верхнего течения реки Карагайлы низкая всхожесть семян, в верхнем течении наблюдаются низкий средний прирост проростков овса, что позволяет делать выводы о токсичном воздействии. В нижнем течении реки наблюдается самый низкий прирост, при относительно высокой всхожести семян. Вероятно, токсическое действие ослабляется наличием геохимических барьеров. Для проб донных осадков характерны средние значения относительно других точек отбора, с небольшим уменьшением всхожести вниз по течению (54% - в верхнем течении, до 42 % - в нижнем).

Самая высокая всхожесть наблюдается в пробах воды из реки Камышлы-Узяк (94-100% семян), скорость прироста относительно других проб уменьшается. В пробах донных осадков всхожесть самая низкая (в верхнем течении – 40%, в нижнем – 24%).

Сравнительный анализ реакции проростков на водопроводную воду Санкт-Петербурга показал, что количество проросших семян оказалось меньше и не превысило 31%, что еще раз говорит о необходимости отбора семян для биотестирования непосредственно в регионе исследования.

5.4. Результаты биотестирования по методике с *Daphnia magna*

Методика с использованием рачков *Daphnia magna Straus* основана на определении выживаемости дафний при воздействии поллютантов, содержащихся в

водной вытяжке, по сравнению с контролем. Острая токсичность определяется по выживаемости дафний за 48 часов экспонирования. Критерий токсичности — гибель 50 % и более дафний за период времени до 48 часов в тестируемой воде по сравнению с контролем при условии, что в контроле гибель не превышает 10 %.

Пресноводные рачки *Daphnia magna* Straus в настоящее время считаются наиболее чувствительными и универсальными тест-объектами, поэтому применяются при биотестировании сточных и природных вод, донных осадков, почв и промышленных отходов.

Биотестирование на водных вытяжках из донных осадков во влажном состоянии показало отсутствие токсичности осадков в оз. Талкас и оз. Култубан. Смертность дафний относительно контроля составила 10% через 48 часов от начала биотестирования.

Острая токсичность наблюдалась практически на всем протяжении реки Карагайлы, смертность дафний варьировалась от 80 до 100% уже через 24 часа после начала эксперимента. Только в нижнем течении реки смертность дафний снизилась до 20% по отношению к контролю.

В р. Камышлы-Узяк острая токсичность проявилась в пробах, отобранных в 100 метрах от Камаганского карьера (от 50 до 60%). В черте города токсичность снижается до 20% и возрастает до 60% в месте впадения реки в озеро.

Водные вытяжки на пробах в воздушно-сухом состоянии показали более низкий процент смертности. В оз. Талкас и оз. Култубан гибель дафний не наблюдалась. В р. Карагайлы смертность дафний в среднем снизилась на 10% и ее диапазон составил от 80 до 90% через 48 часов от начала эксперимента.

В р. Камышлы-Узяк тоже наблюдается тенденция к снижению уровня смертности дафний примерно на 10%. В пробах, взятых у Камаганского карьера, смертность варьируется от 30 до 50 %. Уровень смертности дафний в пробах, отобранных в черте города, снизился до 10%.

Также был выполнен анализ токсичности осадков по методике Лонга [29].

Методика заключается в установлении для металлов (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) пороговой концентрации (*ERL*), ниже которой отсутствует проявление токсических эффектов, и медианной (*ERM*), выше которой эффекты проявляются часто или всегда. Для установления порогов был использован аддитивный показатель. Значения *ERL* и *ERM* нормировались по локальному фону содержания металлов (оз. Талкас), а полученные величины суммировались. Аддитивная пороговая концентрация суммы

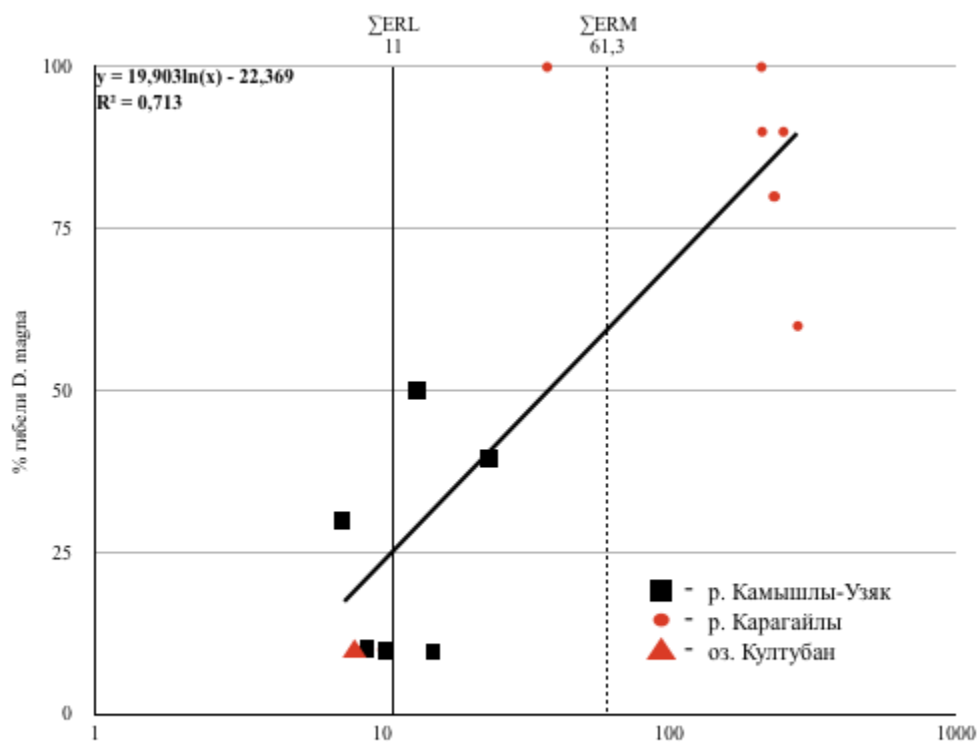


Рисунок 10. Смертность *D. magna* и величина аддитивной концентрации металлов (ΣERL – пороговая; ΣERM – медианная) в тесте на пробах в воздушно-сухом состоянии

Также по методике Лонга были рассмотрены пороговые и медианные концентрации отдельно по каждому металлу (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb). Для Cr (рис.11) характерно отсутствие проб за пределами медианной ($ERM=370$) концентрации. Пробы р. Карагайлы и оз. Култубан попадают в пределы до пороговой концентрации ($ERL=81$). Пробы р. Камышлы-Узяк — в диапазон между пороговой и медианной концентрацией. Таким образом, согласно методике, концентрации хрома в исследуемых водных объектах не несут потенциальной токсикологической опасности для живых организмов и тест-объектов.

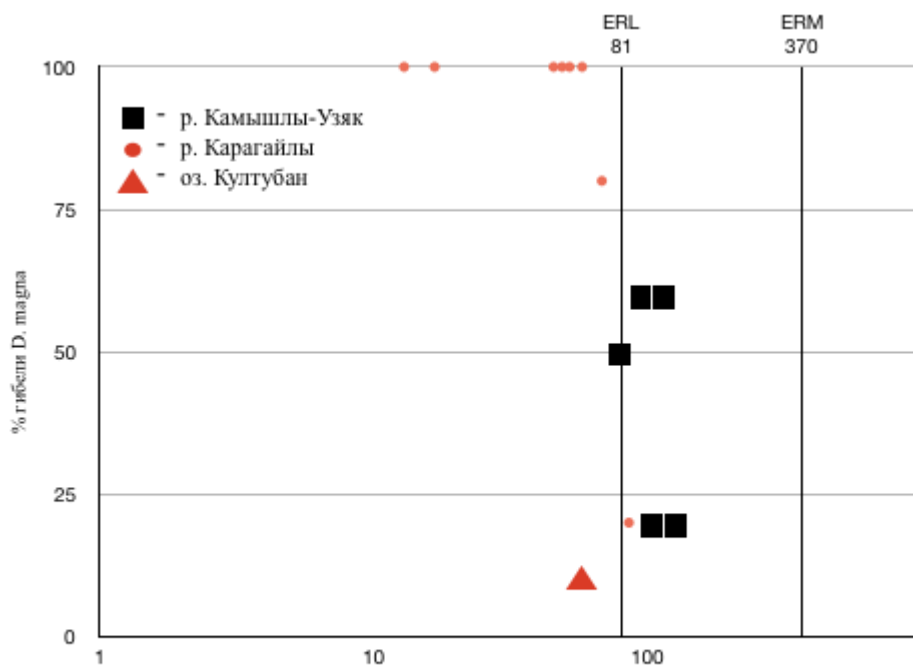


Рисунок 11. Смертность *D. magna* и величина концентрации металлов (ERL – пороговая; ERM – медианная) по Cr

В исследованиях с Ni (рис.12) видно, что практически все пробы р. Камышлы-Узьяк имеют концентрацию выше медианной ($ERM=51,6$). Пробы оз. Култубан и часть проб р. Карагайлы попадают в диапазон между пороговой и медианной концентрацией. Оставшаяся часть проб р. Карагайлы имеют концентрацию никеля ниже пороговой ($ERL=20,9$). Результаты проведенного анализа позволяют сделать выводы о том, что высокие концентрации никеля в пробах реки Камышлы-Узьяк оказывают токсическое действие на живые организмы. В пробах реки Карагайлы и оз. Култубан никель не является определяющим металлом, несущим потенциальную токсикологическую опасность для живых организмов.

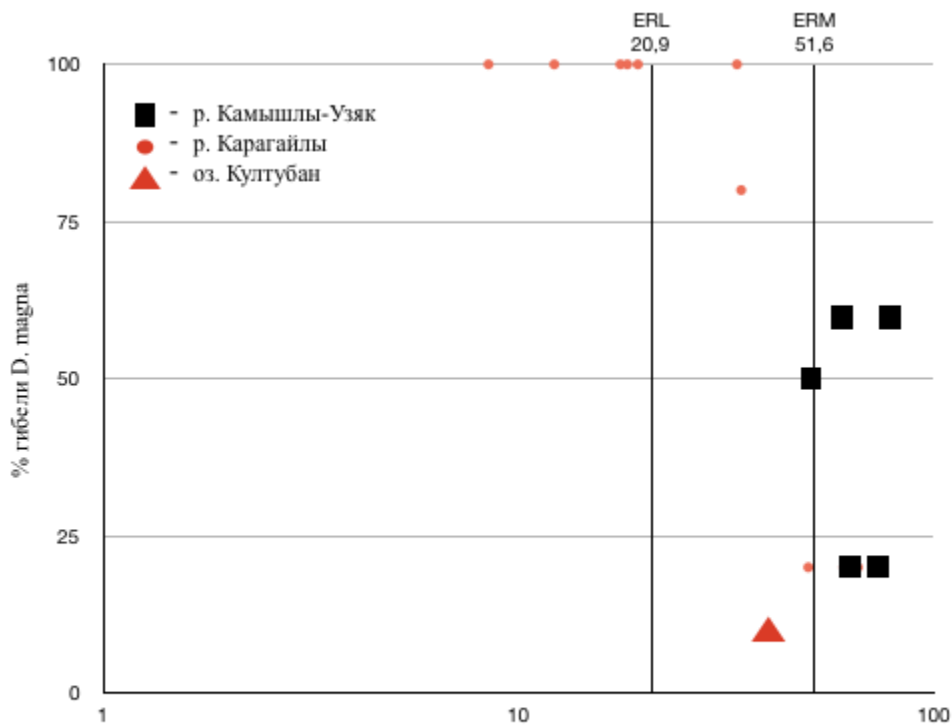


Рисунок 12. Смертность *D. magna* и величина концентрации металлов (ERL – пороговая; ERM – медианная) по Ni

Результаты проведенного анализа по Cu (рис.13) показывают, что пробы реки Карагайлы находятся на графике за пределами медианной концентрации ($ERM=270$), и, соответственно, высокие концентрации меди несут потенциальную токсикологическую опасность для живых организмов в данном водном объекте. Пробы реки Камышлы-Узьяк и озера Култубан находятся в диапазоне между пороговой ($ERL=34$) и медианной концентрацией. Это свидетельствует о том, что медь в данных концентрациях в большей или меньшей степени оказывает воздействие на живые организмы в исследуемых водных объектах.

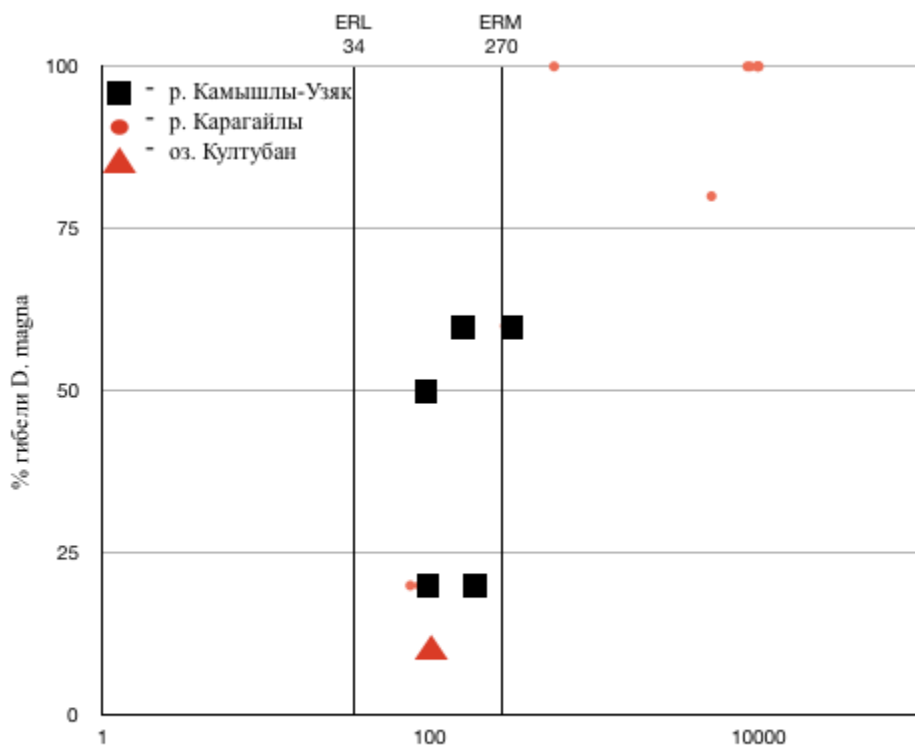


Рисунок 13. Смертность *D. magna* и величина концентрации металлов (ERL – пороговая; ERM – медианная) по Cu

Пороговая концентрация цинка (*ERL*), до которой не наблюдается токсикологический эффект, составила 150 мг/кг, медианная (*ERM*), после которой наступает высокая вероятность проявления данного эффекта и угнетение живых организмов, — 410 мг/кг. Из графика (рис.14) видно, что концентрации цинка в пробах из реки Карагайлы и части проб из реки Камышлы-Узьяк имеют концентрацию выше медианной, что говорит о высокой вероятности проявления токсикологического эффекта. Остальные пробы р. Камышлы-Узьяк и пробы оз. Култубан находятся либо на границе порогового значения, либо в диапазоне между пороговой или медианной концентрациями. Это позволяет сделать вывод о том, что концентрации цинка оказывают воздействие на живые организмы во всех исследуемых водных объектах.

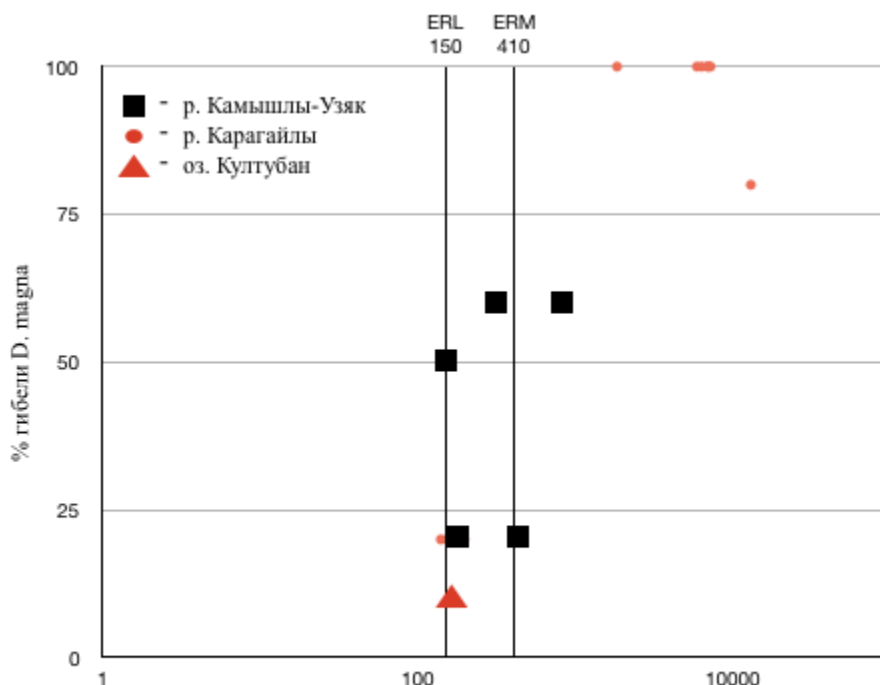


Рисунок 14. Смертность *D. magna* и величина концентрации металлов (ERL – пороговая; ERM – медианная) по Zn

Исследования, проведенные с Cd, показывают, что наибольшее токсическое действие концентрации кадмия оказывают на пробы из реки Карагайлы (рис.15). Большая часть проб находится за пределами медианной концентрации ($ERM=9,6$). Пробы оз. Култубан попадают в диапазон до пороговой концентрации металла ($ERL=1,2$). Практически все пробы р. Камышлы-Узьяк также расположены в диапазоне до пороговой концентрации металла, кроме проб, отобранных в черте города. Они расположены в диапазоне между пороговой и медианной концентрациями. Таким образом, можно сделать вывод о том, что наиболее токсичными являются концентрации кадмия в пробах из р. Карагайлы и пробах р. Камышлы-Узьяк, отобранных в черте города. Концентрации кадмия в оз. Култубан не оказывают токсикологическое действие на тест-объекты.

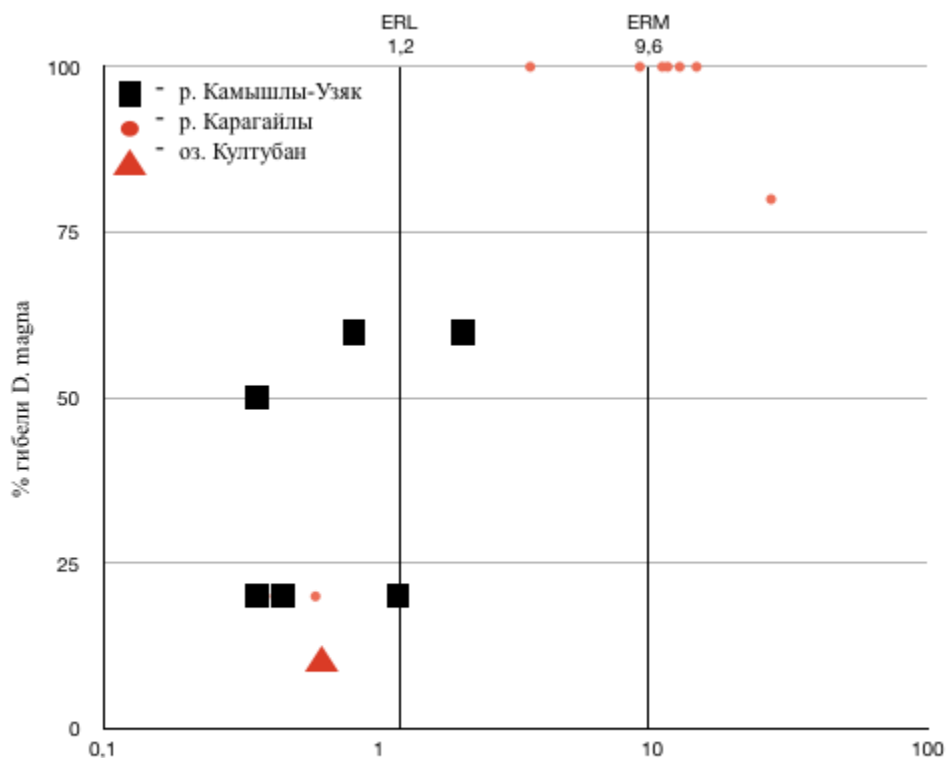


Рисунок 15. Смертность *D. magna* и величина концентрации металлов (ERL – пороговая; ERM – медианная) по Cd

Изучение токсичности свинца (рис.16) показало, что его пороговая концентрация (ERL) составляет 46,7 мг/кг, медианная (ERM) — 218. Пробы р. Карагайлы частично попадают на границу медианной концентрации. Пробы реки Камышлы-Узьяк и оз. Култубан находятся в диапазоне до пороговой концентрации. Таким образом, можно сделать вывод о том, что концентрации свинца вносят свой вклад в проявление токсикологического эффекта только в р. Карагайлы. Концентрации свинца в реке Камышлы-Узьяк и в озере Култубан токсичными для живых организмов не являются.

Исходя из исследования, проведенного отдельно по токсичности каждого металла для рек Карагайлы, Камышлы-Узьяк и озера Култубан, можно предположить, что наибольший вклад в проявление токсикологического эффекта в пробах из реки Карагайлы вносят Cu, Zn, Cd и Pb. Их концентрации приводят к смертности 100% тест-объектов в большинстве проб. Для р. Камышлы-Узьяк — Ni, Cu, Zn, Cr. В озере Култубан, смертность дафний в котором была наименьшей и составила 10%, вклад в токсичность вносят Ni, Cu и Zn. Однако следует учитывать, что исследование показывает исключительно степень вклада металлов в токсичность, когда как сама токсичность складывается исходя из суммарного действия всех металлов.

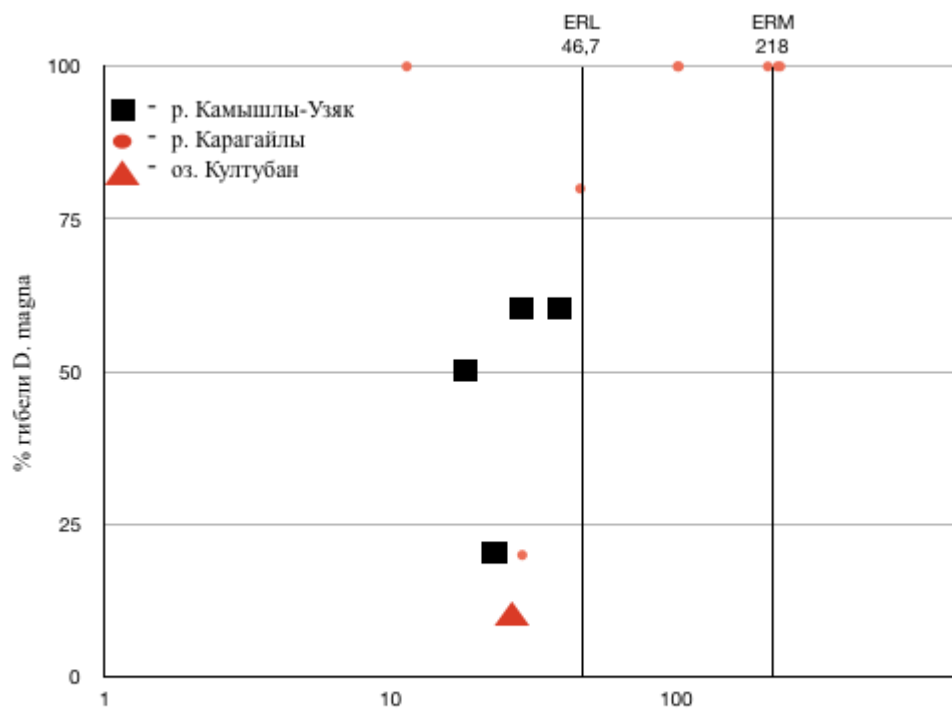


Рисунок 16. Смертность *D. magna* и величина концентрации металлов (ERL – пороговая; ERM – медианная) по Pb

Заключение

Определение особенностей химического состава проб донных осадков показало, что наибольшие концентрации металлов характерны для р. Карагайлы, протекающей вдоль основных источников антропогенного воздействия. Наблюдается превышение кларков по Fe, Cu, Zn, Co, Pb. Концентрация валовых форм железа в реке в пять раз выше, чем кларк концентрации в земной коре, что является следствием проведения дноочистных работ и разрушения геохимических барьеров верхнего и среднего течений в 2014 году. Вторичное загрязнение привело к тому, что возросла концентрация железа в воде и взвеси, река приобрела охристый оттенок на всем своем протяжении.

В реке Камышлы-Узяк существенно уменьшается доля железа. Выше кларка концентрации в земной коре Mn, Zn, Cu, Co, Pb. Также как и в р. Карагайлы наблюдается большое количество Na и Ba. Для обеих рек характерная низкая доля подвижных форм металлов, обусловленная наличием в составе гидроксидов железа.

Наибольшая доля техногенных металлов наблюдается в р. Карагайлы. Максимальный процент техногенности характерен для Zn, высокий — для Cd, Cu, Pb, Fe, причем процент техногенности возрастает в месте впадения ручья, обогащенного за счет отвалов вскрышных пород. В р. Камышлы-Узяк доля техногенности и количество техногенных металлов существенно снижаются. Все металлы, кроме Cd, Pb, Zn, согласно методике, не являются техногенными. В озере Култубан отмечается высокая доля техногенности Cd, Ba, Pb, Sr, Mn и Zn. Озеро Талкас было выбрано фоном в связи с удаленностью от источников антропогенного воздействия.

Определение токсичности донных осадков по методике с *Daphnia magna* показало отсутствие токсичности осадков в оз. Талкас и оз. Култубан. Острая токсичность наблюдалась практически на всем протяжении реки Карагайлы. В р. Камышлы-Узяк острая токсичность проявилась в пробах, отобранных в 100 метрах от Камаганского карьера. Водные вытяжки на пробах в воздушно-сухом состоянии показали более низкий процент смертности. В оз. Талкас и оз. Култубан гибель дафний не наблюдалась. В р. Карагайлы смертность дафний в среднем снизилась на 10%, но по-прежнему фиксировалась острая токсичность.

Биотестирование с *Avena Sativa* позволяет сделать вывод о том, что вытяжки из донных осадков в целом оказывают более токсичное действие на семена овса, чем

образцы воды, отобранные в районе исследования. Самая высокая всхожесть наблюдается в пробах воды из реки Камышлы-Узьяк, в пробах донных осадков самая высокая всхожесть характерна для оз. Талкас. Реакция проростков на водопроводную воду Санкт-Петербурга показала, что количество проросших семян оказалось меньше, чем в токсичных относительно проб воды пробах донных осадков, что говорит об адаптированности местных видов к геохимическим особенностям территории и необходимости отбора семян для биотестирования непосредственно в регионе исследования.

Ранжированный список водных объектов по степени токсичности выглядит следующим образом: р. Карагайлы > р. Камышлы-Узьяк > оз. Култубан > оз. Талкас.

Наибольшему антропогенному воздействию, исходя из оценки химического состава, подвергается р. Карагайлы.

Сравнение результатов исследования с данными, полученными в 2017 году, показало отсутствие резких изменений концентраций металлов в валовом содержании. Характерно уменьшение доли подвижных форм по всем металлам, кроме кадмия, для р. Карагайлы и р. Камышлы-Узьяк. Это может свидетельствовать об отсутствии увеличения уровня антропогенного воздействия на исследуемой территории.

Список литературы

1. Аламбиева Е. В., Е. Г. Панова Поведение токсикантов в хвостах горнообогатительного производства на медноколчеданном месторождении
1. Бактыбаева З.Б., Сулейманов Р.А., Валеев Т.К., Рахматуллин Н.Р., Ямалов С.М., Кулагин А.А. Техногенное загрязнение малых рек в черте г. Сибая. Медицина труда и экология человека - 2016 - No 2(6), С.53-60
2. Водяницкий Ю. Н., Плеханова И. О., Прокопович Е. В., Савичев А. Т. Загрязнение почв выбросами предприятий цветной металлургии
3. Григорьев Ю.С., Шашкова Т. Л. ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»
4. Жмур, Н. С. Государственный и производственный контроль токсичности вод методами биотестирования в России / Н. С. Жмур. – М. : Междунар. дом сотрудничества, 1997. – 117 с. – ISBN 5-86986-043-1.
5. Обзор о состоянии окружающей природной среды в юго-восточном регионе республики Башкортостан в 1998 году, г. Сибай, 1999
6. Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г. Геохимия техногенеза в районе разработки Сибайского медно-колчеданного месторождения // Записки Горного института // – 2013, С.196-20
7. Опекунова М.Г., Сенькин О.В., Арестова И.Ю. К оценке экологического состояния в г. Сибайе и Баймакском районе Башкортостана // Труды Сибайского института Башкирского государственного университета: Сборник статей Издание Сибайского института БГУ. – Сибай, 2001. – 152 с.
8. Опекунов А.Ю. Особенности миграции и аккумуляции тяжелых металлов в геосистеме оз. Култубан (Южный Урал) / А. Ю. Опекунов, М. Г. Опекунова, В.В. Сомов // Международный научно- исследовательский журнал. – 2017. – выпуск 2(56).
9. 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 // Вестник Московского университета. Серия 5. География. 2018. № 1. С. 14-24.
10. Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю., Папян Э.Э., Сомов В.В. Использование биоиндикационных свойств растительности при оценке трансформации ландшафтов в районе разработки Сибайского медноколчеданного

- месторождения (Южный Урал) // Сибирский экологический журнал, 2017, № 3. С. 350-366.
11. Опекунов А.Ю., Холмянский М.А., Куриленко В.В. Введение в экогеологию шельфа. Учебн. пособ. СПб, Изд-во С-Петербургского университета, 2000. 176 с.
 12. Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г., Кукушкин С.Ю., Спасский В.В., Яськевич Е.В., Аржанцева З. Ю., Сомов В.В. Анализ накопленного экологического ущерба в речных системах на территории Сибайского медноколчеданного месторождения
 13. Папаян Э.Э. Оценка воздействия горнорудного производства на природно – территориальные комплексы Башкирского Зауралья методами биоиндикации: Диссертация на соискание ученой степени кандидата географических наук. – СПб.: Изд-во С- Петерб. ун-та, 2016, 200с.
 14. Питулько В.М., Дэн Вэй, Опекунов А.Ю. Динамика накопленного прошлого экологического ущерба в ходе технологической эволюции разработки вольфрамового месторождения Яоган (южный Китай)// Региональная экология. № 2 (44) - № 3 (45), 2016. С. 31-37.
 15. Привалова Н.М., Процай А.А., Литвиненко Ю.Ф., Марченко Л.А, Паньков В.А. Определение фитотоксичности методом проростков // Успехи современного естествознания. – 2006. – № 10. – С. 45
 16. Прокин В.А., Серавкин И.Б. и др. Медноколчеданные месторождения Урала: условия формирования. Екатеринбург, 1992.
 17. Прокин В. А. Закономерности размещения колчеданных месторождений на Южном Урале. – М., 1977. – 176 с
 18. Роде А.А. Система методов исследования в почвоведении. Новосибирск: Наука СО, 1971. 92 с.
 19. Федорова, А. И. Практикум по экологии и охране окружающей среды : учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений / А. И. Федорова, А. Н. Никольская. – М. : Владос, 2001. – 288 с. – ISBN 5-691-00309-7.
 20. Хазиев Ф.Х. «Экология Башкортостана» - Уфа: Гилем, 2012 г.
 21. Чеснокова, С. М. Биологические методы оценки качества объектов окружающей среды : учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 2. Методы биотестирования / С. М.

- Чеснокова, Н. В. Чугай; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2008. – 92 с
22. Экологическая токсикология / Под ред. В.С. Безеля. Екатеринбург: Изд. Урал. унта, 2001. 136 с.
23. Яковлев А.С., Плеханова И.О., Кудряшов С.В., Аймаков летдинов Р.А. Оценка и нормирование экологического состояния почв в зоне деятельности предприятий металлургической компании “Норильский никель” // Почвоведение. 2008. № 6. С. 737– 750.
24. Метео-тв. Информация о климате. Г. Сибай, [Электронный ресурс]
25. Почвенная классификация России, [Электронный ресурс] 2004 г.
26. Свободная энциклопедия, [Электронный ресурс]
27. Старикова А.Ю. Оценка воздействия выбросов Сибайской обогатительной фабрики на качество атмосферного воздуха на границе СЗЗ и за ее пределами, [Электронный ресурс] 2014 г.
28. Edward R. Long, Donald D. Macdonald, Sherri L. Smith, Fred D. Calder Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentration of marine and estuarine sediments

Приложение

Ведомость отбора проб донных осадков

Точка (профиль)	Координаты	pH	Eh (мВ)	Минерализация (мг/л)	Описание осадка
18-С и 18-С-1 (ПР 4 ПК 1) подотвальные воды		7,35	213	1750	Сульфатный осадок белого цвета
18-01 (ПР 4 ПК 2)	52°40' 58'' N 58° 38' 04'' E	7,60	206	1810	Коричневый песчано-илистый разнозернистый осадок
18-02 (ПР 4 ПК 3)	52°41'11'' N 58°38'41'' E	7,43	203	1870	Зеленовато- коричневые илистые осадки однородной структуры. Место распространения макрофитов
18-03 (ПР 4 ПК 4) ручей карьерный	52°41'14'' N 58°38'51'' E	4,75	158	3000	Серо-коричневые илистые осадки с мелкими сгустками, присутствует железистая поверхность
18-04 (ПР 4 ПК 5) 400 метров от шахтоуправления	52°41'49,5'' N 58°39'6,2'' E	4,92	150	2870	Тёмно-серый ил с охристой окисленной плёнкой. Полубоводнённый Вода мутная, но не охристая
18-05 (ПР 4 ПК 6) у моста перед промзоной	52°41'54'' N 58°39'54'' E	5,24	123	2760	Охристый ил с примесью песка. Структура комковатая. За мостом цвет изменяется на более яркий

18-06 (ПР 4 ПК 7) 300 м от пруда Строителей	52°42'20'' N 58°40'50'' E	5,39	119	2460	Вода охристого цвета. Осаждение аналогично сульфатам. Илистый осадок, менее плотный, чем пелит, жидкий. Без включений и комковатости. Без запаха. Рыжевато-зеленоватый. рН должен быть более щелочной, но из-за отсутствия очистки-кислый. Возможно, железо выносится с пруда.
18-07 (ПР 4 ПК 8) у пос. Калининское В Калининском	52°42'48'' N 58°43'54'' E	5,75 5,85	122 128	1880 1920	Оттенок ила ярко-охристый. Река ржавого цвета. Илистый осадок, менее плотный, чем пелит, жидкий. Без включений и комковатости. Без запаха.
18-08 (ПР 6 ПК 0)	52°42'41'' N 58°36'16'' E	7,78	161	260	Тёмно-серый илисто-песчаный осадок с коричневым оттенком, присутствуют растительные остатки. Запаха нет
Место впадения Камышлы-Узьяк в Карагайлы (точку не ставили)		7,78	164	466	

18-09 (ПР 6 ПК 1) в 100 м от Камаганского карьера (р. Камышлы- Узяк)	52°43'27'' N 58°37'43'' E	7,97	157	310	Тёмно-серые илистые отложения с зеленоватым оттенком. Быстро оxygenяются, имеют включения алевритовой фракции, имеют сильный запах органики. Вода прозрачная
18-10 (ПР 6 ПК 2) у ж/д моста	52°43'34'' N 58°38'58'' E	7,62	168	1180	Тёмно-серые илистые отложения с зеленовато-серой коркой (2 мм). Сильный запах органики. Вода прозрачная
18-11 (ПР 6 ПК 3) ул. Крупской	52°43'50'' N 58°39'31'' E	8,20	144	1850	Серо-коричневый мелко/среднезерни- стый осадок с большим количеством корней. Быстро оxygenяется, запаха нет. Вода мутная. Головастики
18-12 (ПР 6 ПК 4) частная застройка, ул. Кольцевая	52°44'36'' N 58°40'16'' E	8,19	136	1450	Коричневато- зелёный илистый осадок с включениями алевролитовых, песчаных и обломочных (0,5-1,5 см) частиц. Запах органики. Вода прозрачная. Головастики

18-13 (ПР 6 ПК 5) Озеро. Дом рыбака	52°44'56'' N 58°40'36'' E	8,44	152	1380	Тёмно-серый пелит без включений органики. Слабый запах. Мутная вода. Осадки комковатые, но комки легко разминаются
18-14 (ПР 6 ПК -1) Старый Сибай	52°42'07'' N 58°34'44'' E	7,76	166	240	Тёмно-коричневый илистый осадок с включением алевритовых частиц, быстро окисляется. Большое количество корней. Запаха нет
18-К оз. Култубан	52°37'43'' N 58°39'22'' E	8,8	100	500	Пелит с запахом органики. Коричневато- зеленоватый. Пробы отбирались с верхнего горизонта
18-Т оз. Талкас	52°51'01'' N 58°15'11'' E	8,7	153	224	Пелит коричневого цвета, запах органики