РЕГИОНАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ХРОМА В ВЕРХНИХ ГОРИЗОНТАХ ПОЧВ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

С. С. Рязанов¹, И. А. Сахабиев²

¹Институт проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан ²Казанский (Приволжский) федеральный университет

Поступила в редакцию 1.04.2016 г.

Аннотация. Данное исследование представляет результаты геостатистического анализа вариабельности тяжелых металлов в верхних горизонтах почв Республики Татарстан. Цель данной работы – провести прогноз пространственного распределения Со, Сг и Ni в верхнем слое почвы Республики Татарстан с использованием методов геостатистики. На обследуемой территории отобрано 1190 почвенных образцов с глубины 0-20 см. Пространственная интерполяция содержания тяжелых металлов проведена при помощи методов ординарного и простого кригинга. Для получения стабильных вариограмм данные приводились к нормальному распределению при помощи трансформаций. При наличии зонального тренда в распределении тяжелых металлов, он моделировался при помощи линейной регрессии. Последующая интерполяция проводилась на данных с удаленным трендом. Точность пространственной интерполяции оценивалась при помощи 10-польной перекрестной проверки. Производительность методов интерполяции оценивалась при помощи нескольких показателей: средней абсолютной ошибки, среднеквадратичной ошибки, корреляции между наблюдаемыми и прогнозируемыми значениями и корреляции между наблюдаемыми значениями и прогнозными остатками. Вариограммный анализ показал наличие линейного зонального тренда в пространственном распределении концентраций никеля. Экспериментальные вариограммы Со и Ni обладали анизотропией в северо-восточном направлении. Результаты 10-польной перекрестной проверки показали что ординарный кригинг превосходит в точности простой кригинг при интерполяции всех трех элементов. Итоговые результаты представлены в виде карт распределения тяжелых металлов. Территория РТ характеризуется как незагрязненная на региональном масштабе. Среднее содержание Co, Cr и Ni в верхних почвенных горизонтах республики сравнимо с их содержанием в почвах Европы и мира. Оценка пространственного распределения выявила зона повышенного содержания Cr и Ni в восточной части Республики.

Ключевые слова: геостатистика, кригинг, тяжелые металлы, прогнозирование, пространственная изменчивость.

Республика Татарстан является регионом с развитыми нефтедобывающим, промышленным и агропроизводственным секторами. Очевидно, что в связи с этим окружающая среда республики испытывает значительные антропогенные нагрузки. В свою очередь, задачи мониторинга экологического состояния и менеджмента окружающей среды требуют наличия данных, доступных для любой точки исследуемого региона (spatial continuous data) для принятия эффективных и обоснованных решений.

Для получения непрерывной поверхности данных из набора полевых почвенных исследований широко применяют методы геостатистического моделирования [1]. Сама концепция цифрового пространственного моделирования подробно описана в работе McBratney с соавт. [2]. Li и Heap [3] дали подробный обзор методов геостатистической интерполяции и способов оценки точности их работы.

В работе представлены результаты исследования пространственной изменчивости валовых форм трех металлов: Со, Сг, Ni. Целью работы является построение прогнозных карт распределения содержания валовых форм Со, Сг, Ni в верхнем слое почв для территории Республики Татарстан с использованием геостатистического подхода.

[©] Рязанов С. С., Сахабиев И. А., 2018

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Республика Татарстан расположена в центре Европейской части России (53.974-56.675 N, 47.263-54.265E). Общая площадь Татарстана составляет 67,836 кв. км. Основные типы почв на территории республики: подзолистые (17%), серые (32.4%), чернозёмы (39.7%) (по классификации почв России 2004 г.).

Сбор почвенных образцов и их лабораторный анализ проводился Институтом проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан (http://www.ipen-anrt.ru). Всего за 2013-2014 гг. на территории Республики Татарстан было отобрано 1190 точек (Рис. 1). Определение валового содержания Со, Сг, Ni (мг/кг) проводилось атомно-абсорбционным методом после экстракции 5-ти молярной азотной кислотой [4]. Для построения карт использовались данные верхних горизонтов почв (0-20 см.).



Рис. 1. Расположение точек отбора образцов.

Разведочный анализ данных.

Геостатистические методы, в частности кригинг (для создания вероятностных карт), требуют нормального распределения данных [5]. Для нормализации распределения данные трансформировались с использованием следующих преобразований: извлечение квадратного корня, корня четвертой степени, логарифмирование или трансформация по Бокс-Коксу [6]. Результаты трансформации оценивались визуально с помощью гистограмм и по показателю асимметрии (skewness), критичному для вариограммного анализа [7]. Для нормализации распределения данных применялся тип трансформации с наименьшим значением асимметрии. Дальнейший пространственный анализ и интерполяция проводились с данными после трансформации.

Пространственная структура данных.

Основным инструментом геостатистики для оценки пространственной зависимости служит вариограмма, которая вычисляется согласно уравнению (1) [8].

$$\gamma(h) = \frac{1}{2} n \sum_{i=1}^{n} [Z(X_i + h) - Z(X_i)]^2$$
(1)

Вариограмма описывает связь между двумя случайными величинами Z(x) и Z(x+h), разделенными расстоянием h. Экспериментальная вариограмма (график зависимости значений полудисперсии (γ) от расстояния (h)) позволяет выявить пространственную структуру данных, для которой затем подбирается теоретическая модель, максимально точно описывающая эту структуру [9].

Часто значения полудисперсии зависят не только от расстояния между величинами, но и от направления, что приводит к анизотропии вариограммы. Геометрическая анизотропия наблюдается, когда по одному из направлений значения переменной коррелируют сильнее, чем по остальным направлениям. На графиках вариограмм это выражается в различных значениях радиуса пространственной автокорреляции для выбранных направлений анализа [10]. Присутствие и направление геометрической анизотропии определялось с помощью поверхностей вариограмм [11].

Наличие пространственного тренда в данных выражается в постоянном увеличении разницы между значениями точек с ростом расстояния. На графиках направленных вариограмм это приводит к эффекту внешнего дрифта – значения полудисперсии по некоторым направлениям возрастают выше значения глобальной дисперсии [12]. Требования кригинга не допускают наличия пространственного тренда в данных, поэтому поверхность тренда моделировалась с помощью линейной регрессии с координатами точек в качестве независимых переменных. После этого значения линейной модели тренда вычитались из данных, дальнейшие методы применялись к остаткам.

Степень согласия модели вариограммы с экспериментальной вариограммой оценивалась визуально по совместной поверхности экспериментальной и теоретической вариограмм [13].

Для оценки пространственной зависимости использовалось отношение параметров эффекта самородков (nugget) к порогу (sill) теоретической модели вариограммы. Значение nugget/sill ≤ 25% свидетельствует о наличии сильной пространственной зависимости, значения от 25% до 75% - о средней зависимости, значения >75% - о слабой пространственной зависимости [14].

Пространственная интерполяция.

После определения вида и параметров теоретических моделей вариограмм, они использовались для пространственной интерполяции. В этой работе использовались методы ординарного и простого кригинга. Точность интерполяторов оценивались с помощью 10-польной перекрестной проверки: из выборки, поделенной на 10 равных частей последовательно изымалось по одной точке, по оставшимся точкам проводилась оценка значения переменной, которое затем сравнивалось с известным значением [15]. Разница между измеренными и оцененными значениями, использовалась для вычисления:

средней абсолютной ошибки прогнозирования (МАЕ, Ур.(2)); это значение должно быть близко к нулю;

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} |z(x_i) - \hat{z}(x_i)| \quad (2)$$

корня среднего квадратов ошибок (RMSE, Ур.(3)); значение должно быть меньше дисперсии выборки;

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} [z(x_i) - \hat{z}(x_i)]^2}$$
(3)

корреляции между известными и прогнозируемыми значениями; чем ближе значение к 1, тем точнее модель прогнозирования.

корреляции между наблюдаемыми значениями и остатками; значение должно быть близко к нулю.

Модель с наименьшими значениями корреляции с остатками, MAE, RMSE, и наибольшей корреляцией с прогнозируемыми значениями принимали как итоговую.

Размер ячейки карты.

Для адекватного отображения пространственной изменчивости изучаемой переменной необходимо правильно выбрать размер ячейки/пикселя карты. В этой работе использовался метод оценки плотности точек [16]. Путем разделения размера выборки (n) на общую площадь изучаемой области (A), вычислялось самое грубое разрешение (4), самое высокое разрешение (5) и рекомендуемое разрешение (6):

Грубое разрешение
$$\leq 0.1 \times \sqrt{\frac{A}{n}}$$
 (4)

Высокое разрешение
$$\leq 0.05 \times \sqrt{\frac{A}{n}}$$
 (5)

Рекомендуемое разрешение ≤0.0791 ×
$$\sqrt{\frac{A}{n}}$$
 (6)

Программное обеспечение.

Геостатистический анализ проведен с помощью пакета GSTAT [17] для статистической среды R [18]. Финальное редактирование карт производилось с помощью системы QGIS [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разведочный анализ данных

Выбросы, обнаруженные с помощью графиков «ящик-с-усами», но которые можно было обосновать расположением точки отбора (например, городская территория), принимались как валидные, остальные отбрасывались (Рис. 2). Данные по всем металлам показали ненормальное распределение с высокими значениями асимметрии (табл. 1). Для нормализации распределения использовались четыре вида трансформации, наилучший результат был достигнут при извлечении

квадратного корня из исходных данных.

Вариограммный анализ и пространственная зависимость

Анализ экспериментальных вариограмм показал наличие существенного зонального тренда в данных по никелю (Рис. 3) – значения полудисперсии по направлениям 90° и 135° продолжают повышаться выше значения дисперсии данных ($\sigma^2=2,52$). Экспериментальные вариограммы для данных концентраций хрома и кобальта по всем направлениям достигают порога (sill) примерно равного значениям глобальных дисперсий, что говорит об отсутствии зонального тренда (Рис.4а,4с).

Коэффициент корреляции Пирсона показал наличие связи координат со значениями концентраций никеля (для координаты х: r=0.7, при уров-

Таблица 1.

Описательная статистика исслебуемых переменных							
Металл	Дисперсия (трансформ.)	асимметрия (skewness)					
		без трансформ.	log	\checkmark	4√	Box-Cox	
Со	0.52	1.66	-2.04	0.28	-0.65	-0.89	
Cr	1.31	0.70	-1.17	-0.11	-0.58	-0.73	
Ni	2.52	0.92	-1.65	-0.02	-0.65	-0.51	

Описательная статистика исследуемых переменных

* жирным выделены результаты трансформации данных с наименьшим значением асимметрии

не значимости 95%; для координаты у: r=-0.36, при уровне значимости 95%). Элиминация тренда осуществлялась по линейной модели (7):



Рис. 2. Графики «ящик-с-усами» и гистограммы до и после применения трансформации. а) Со (мг/кг); b) Cr (мг/кг); Ni (мг/кг).



Рис. 3. Экспериментальные вариограммы для Ni.

 $\hat{m}(x_i) = -45.9324 + 9.984 * 10^{-6} * x - 6.9949 * 10^{-6} * y + \varepsilon, (7)$

где х и у – соответствующие координаты.

Дальнейший анализ проводился по разнице экспериментальных значений переменной и результатов модели тренда (остатки) (8):

$$e_i = z_i - \hat{m}(x_i) \tag{8}$$

где zi – значения концентраций, m(xi) - результат модели, еi – остатки.

Экспериментальные вариограммы Со, Сг и Ni (после удаления тренда) представлены на рис.4. Для Со и Ni анизотропия наблюдается по направлениям 75° и 255° (Рис. 4а, 4с), значения содержания в почве Сг показывает относительно изотропную пространственную структуру (Рис. 4b).

Модели вариограмм Со и Ni подогнаны по сферической модели при добавлении модели с «эффектом дырок» по направлениям анизотропий; вариограмма Cr – по экспоненциальной модели (Рис. 5). Точность подгонки моделей оценивалась с помощью совместных поверхностей экспериментальных и теоретических вариограмм (Рис. 5): на поверхность экспериментальной вариограммы с изолиниями значений полудисперсии накладываются изолинии значений теоретической модели. Модели достаточно хорошо воспроизводят закономерности пространственной структуры на малых расстояниях.

Все металлы показали среднюю пространственную зависимость (таблица 2).

Таблица 2

Пространственная зависимость металлов.

Металл	% nugget/sill	Пространственный класс
Co	74.9	средн.
Cr	69.5	средн.
Ni	70.1	средн.



Рис. 4. Модели вариограмм, выбранные для кригинга и совместные поверхности экспериментальных и теоретических вариограмм.

Определение размера ячейки для карт.

Вычисленный на основе уравнений (4), (5) и (6) рекомендуемый размер ячейки для итоговых карт составил от 0.38 км до 0.76 км. В этой работе использовался рекомендуемый размер ячейки со сторонами 600*600 м.

Кригинг

По результатам 10-польной перекрестной проверки было принято решение для всех металлов использовать метод ординарного кригинга, показавшего более высокую точность прогнозирования (Таблица 3). Пространственное распределение концентраций тяжелых металлов в верхнем слое почвы Республики Татарстан представлены на рисунке 5. Таблица 3.

Результаты перекрестной проверки кригинга.					
Мотолл	MAE	RMSE	Набл. Vs.	Набл. Vs.	
Wietajiji			прогн.	остатки	
ordinary kriging					
Со	0.0030	0.4371	0.7986	0.1297	
Cr	0.0024	0.8351	0.6846	0.0796	
Ni	0.0020	0.8481	0.5743	0.0833	
simple kriging					
Со	-0.0021	0.4423	0.7924	0.1165	
Cr	-0.0042	0.8303	0.6892	0.0810	
Ni	-0.0066	0.8498	0.5722	0.0857	

02WILLMAMLI	nonovnocmunii	nnaanvii	vnu2uu2a
csynomanioi	перекрестной	проверки	присинси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом, территория Республики Татарстан характеризуется как незагрязненная. Значение среднего содержания кобальта в верхних 20 см. почв Республики Татарстан незначительно превышает кларки элементов в почвах мира по Виноградову [20] и по Шаклетту и Борнгенну [21]. Среднее содержание хрома для республики ниже значений, приводимых Шаклеттом и Борнгенном и значительно ниже мирового кларка по Виноградову. Концентрации никеля примерно равны значениям, приводимым Виноградовым, но выше значений Шаклетта и Борнгенна. (Таблица 4).

Содержание валовых форм Со, Сг и Ni в почвах Республики Татарстан сопоставимо со значе-

ниями, приводимыми различными авторами для европейских стран. Так по данным национального почвенного кадастра Англии и Уэльса, фоновые содержания этих металлов (экстракция царской водкой) составили 10.6 мг/кг, 41.2 мг/кг и 24.5 мг/ кг для Со, Сг и Ni соответственно [22]. Albanese и др. [23] приводят данные обследования сельскохозяйственных и пастбищных почв Европы: среднее фоновое содержание Со, Сг и Ni составило 9.0 мг/ кг, 27.8 мг/кг и 26.3 мг/кг соответственно (содержание определено методом ICP-MS и WD-XRFS после экстракции горячей водой).

Таблица 4

территории (мг/кг).	
личных авторов и содержание в почвах	исследуемой
Кларки тяжелых металлов в почвах по	данным раз-

Металл	Татарстан	Виноградов (1957)	Шаклетт и Борн- генн (1984)
Co	11.3	8.0	9.1
Cr	39.4	200.0	54.0
Ni	38.8	40.0	19.0

Для вариограмм всех трех металлов соотношение параметров эффекта «самородков» к порогу показало среднюю, близкую к слабой, пространственную зависимость. Сильный эффект «самородков» можно объяснить разреженностью точек отбора образцов и классифицировать как естественный эффект «самородков» [24]. Слабая пространственная зависимость металлов также может быть объяснена гетерогенной природой данных и малой плотностью точек обследования.

В целом, содержание Co, Cr и Ni в почвах связывают с почвообразующими породами [25]. Goovaerts [7] подтверждает, что на региональном масштабе за пространственную вариабельность исследуемых тяжелых металлов отвечают естественные геохимические источники.

Оценка пространственной изменчивости показала повышение содержания Cr и Ni в восточном направлении (Рис 5). Стоит отметить, что для Ni область повышенных концентраций совпадает



Рис. 5. Пространственное распределение концентраций валовых форм металлов в почвах Республики Татарстан.

с зоной добычи нефти в республике Татарстан [29]. Freije [26] и Osuji и Onojake [27] показали зависимость повышенных концентраций Ni в почвах от присутствия сырой нефти. Никель, связанный с сырой нефтью, закрепляется органическим веществом и глинистыми минералами [28].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сахабиев И.А., Рязанов С.С. // Российский журнал прикладной экологии. 2015. № 2. С. 32-37.

2. McBratney A.B., Mendonça Santos M.L., Minasny B. // Geoderma. 2003. No. 117. pp. 3-52. DOI: 10.1016/S0016-7061(03)00223-4

3. Li J., Heap A. A Review of Spatial Interpolation Methods for Environmental Scientists. Geoscience Australia. Australia, 2008, 154 p.

4. РД 52.18.191-89. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. М.: Государственный комитет СССР по гидрометеорологии, 1990.

5. Smith M., Goodchild M., Longley P. Geospatial Analysis: A Comprehensive Guide to Principles, Techniques and Software Tools. Troubador Publishing Ltd, 2007, 516 p.

6. Box G., Cox D.// Journal of the Royal Statistical Society. 1964. Vol. 26. No. 2. pp. 211–252.

7. Gringarten E., Deutsch C. // Mathematical Geology. 2001. Vol. 22. No. 4. pp. 507-534. DOI: 10.1023/A:1011093014141

8. Goovaerts P. // Geoderma. 1999. No. 89. pp. 1–45. DOI: 10.1016/S0016-7061(98)00078-0

9. Мешалкина Ю. Геостатистика в почвоведении и экологии. Москва, РГАУ-МСХА, 2010, 95 с.

10. Budrikaite L., Ducinskas K. // Mathematical modeling and analysis. 2005. pp. 361-366.

11. Демьянов В., Савельева Е. Геостатистика. Теория и практика. Москва, Наука, 2010, 327 с.

12. Bohling G. Introduction to Geostatistics and Variogram Analysis. Kansas Geological Survey, 2005, 20 p.

13. Савельев А. Геостатистический анализ данных в экологии и природопользовании (с применением пакета R): Учебное пособие. Казань, Казанский университет, 2012, 120 с.

14. Cambardella C., Moorman T., Novak J., Parkin T., Karlen D., Turco R., Konopka A. // Soil Sci. Soc. Am. J. 1994. No. 58. pp. 1501-1511.

15. Hengl T. A practical guide to geostatistical mapping. University of Amsterdam, 2009, 293 p.

16. Hengl T. // Computers and Geosciences. 2006. No. 32. pp. 1283–1298. DOI: 10.1016/j. cageo.2005.11.008

17. Pebesma E. // Computers & Geosciences. 2004. No. 30. pp. 683-691. DOI: 10.1016/j. cageo.2004.03.012

18. R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2016. Режим доступа: http://www.R-project.org/ (дата обращения: 05.07.2017)

19. QGIS Development Team. QGIS Geographic Information System. Open Source Geospatial Foundation, 2016. Режим доступа: http://qgis.osgeo. org (дата обращения: 05.07.2017)

20. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Москва, АН СССР, 1957, 78 с.

21. Shacklette H.T., Boerngen J.G. Element concentration in soil and other surficial materials of the conterminous United States. Washington, U.S. Geol. Surv, 1984, 105 p.

22. McGrath S.P., Zhao F. J. Ambient background metal concentrations for soils in England and Wales. Science Report: SC050054/SR. Bristol, Environment Agency, 2006, 32 p.

23. Albanese S., Sadeghi M., Lima A., Cicchella D., Dinelli E., Valera P., Falconi M., Demetriades A., De Vivo B. // Journal of Geochemical Exploration. 2015. V. 154. pp. 81-93. DOI: 10.1016/j. gexplo.2015.01.004

24. Carrasco P. // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2010. No. 110. pp. 299-305.

25. Micó C. // Chemosphere. 2006. No. 65. pp. 863-872. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.03.016

26. Freije A. // Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences. 2014. V. 17. pp. 90-100. DOI: 10.1016/j.jaubas.2014.02.001

27. Osuji L.C., Onojake C.M. // Chemistry & Biodiversity. 2004. No. 1. pp. 1708-1715. DOI: 10.1002/cbdv.200490129

28. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. Москва, Мир, 1989, 440 с.

29. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2015 году. Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан. Казань, 2015, 505 с. Региональная характеристика пространственной изменчивости

Институт проблем экологии и недропользования АН РТ

Рязанов С. С., научный сотрудник лаборатории экологии почв

E-mail: rstanislav.soil@yandex.ru

Сахабиев И. А., ассистент кафедры почвоведения Е. mail. iluagooil@uga dau mi

E-mail: ilnassoil@yandex.ru

Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use of Tatarstan Academy of Sciences Ryazanov S. S., scientific employee of the laboratory of the soil ecology

E-mail: RStanislav.soil@yandex.ru

Sahabiev I. A., assistant, Faculty of Soil Science E-mail: ilnassoil@yandex.ru

REGIONAL CHARACTERISTICS OF SPATIAL VARIABILITY OF NICKEL, COBALT AND CHROMIUM TOTAL CONTENT IN THE TOPSOIL OF THE REPUBLIC OF TATARSTAN

S. S. Ryazanov¹, I. A. Sahabiev²

¹Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use of Tatarstan Academy of Sciences ²Kazan Federal University

Abstract. This research presents the results of geospatial analysis of heavy metals variability in topsoil of the Republic of Tatarstan. The main aim of this research is to predict spatial distribution of Co, Cr and Ni in topsoils of the Republic of Tatarstan using geostatistical methods. A total of 1190 soil samples were collected from the 0-20 cm depth in the territory under investigation. The spatial interpolation of the heavy metals content was performed using simple and ordinary kriging techniques. To get the stable experimental variograms the data was transformed to normal distribution. In the presence of a zonal trend in heavy metals distribution, the trend was modeled using linear regression, and the following interpolation was executed on the detrended data. The accuracy of spatial interpolation was assessed using 10-fold cross-validation. The performance of spatial interpolation methods was assessed using four estimators: Mean Absolute Error, Root Mean Square Error, correlation between observed and predicted values, and correlation between observed values and prediction residuals. Variogram analysis revealed the presence of a linear zonal trend in the spatial distribution of the soil nickel concentrations. The experimental variograms of Co and Ni content were anisotropic in the northeast-southwest direction. The results of the 10-fold cross-validation showed that the ordinary kriging was superior than the simple kriging to interpolate all the three elements. The results were presented as the maps of heavy metals distribution. The territory under investigation was characterized as uncontaminated at the regional scale. The mean content of Co, Cr and Ni in topsoils of the Republic is comparable with those of the European and worldwide soils. The spatial distribution assessment revealed the elevation of the Cr and Ni content in the eastern part of the Republic.

Keywords: geostatistics, kriging, heavy metals, prediction, spatial variability.

REFERENCES

1. Sahabiev I.A., Ryazanov S.S. // Russian Journal of Applied Ecology, 2015, No. 2, pp. 32-37.

2. McBratney A.B., Mendonça Santos M.L., Minasny B., Geoderma, 2003, No. 117, pp. 3-52. DOI: 10.1016/S0016-7061(03)00223-4

3. Li J., Heap A. A Review of Spatial Interpolation Methods for Environmental Scientists. Geoscience Australia. Australia, 2008, 154 p.

4. RD 52.18.191-89. Metodika vypolneniya izmereniy massovoy doli kislotorastvorimykh form metallov (medi, svintsa, tsinka, nikelya, kadmiya) v

probakh pochvy atomno-absorbtsionnym analizom [Guidance Document 52.18.191-89. Methods of measurement of the mass fraction of acid-soluble forms of metals (copper, lead, zinc, nickel, cadmium) in soil samples by atomic absorption analysis]. Moscow: The USSR State Committee for Hydrometeorology.

5. Smith M., Goodchild M., Longley P. Geospatial Analysis: A Comprehensive Guide to Principles, Techniques and Software Tools. Troubador Publishing Ltd, 2007, 516 p.

6. Box G., Cox D., Journal of the Royal Statistical Society, 1964, Vol. 26, No. 2, pp. 211–252.

Рязанов С. С., Сахабиев И. А.

7. Gringarten E., Deutsch C., Mathematical Geology, 2001, Vol. 22, No. 4, pp. 507-534. DOI: 10.1023/A:1011093014141

8. Goovaerts P., Geoderma, 1999, No. 89, pp. 1–45. DOI: 10.1016/S0016-7061(98)00078-0

9. Meshalkina Y. Geostatistika v pochvovedenii i ekologii. Moscow, RGAU-MSKhA, 2010, 95 p.

10. Budrikaite L., Ducinskas K., Mathematical modeling and analysis, 2005, pp. 361-366.

11. Dem'yanov V., Savel'eva E. Geostatistika. Teoriya i praktika. Moscow, Nauka, 2010, 327 p.

12. Bohling G. Introduction to Geostatistics and Variogram Analysis. Kansas Geological Survey, 2005, 20 p.

13. Savel'ev A. Geostatisticheskiy analiz dannykh v ekologii i prirodopol'zovanii (s primeneniem paketa R): Uchebnoe posobie. Kazan, Kazan University, 2012, 120 p.

14. Cambardella C., Moorman T., Novak J., Parkin T., Karlen D., Turco R., Konopka A., Soil Sci. Soc. Am. J, 1994, No. 58, pp. 1501-1511.

15. Hengl T. A practical guide to geostatistical mapping. University of Amsterdam, 2009, 293 p.

16. Hengl T., Computers and Geosciences, 2006, No. 32, pp. 1283–1298. DOI: 10.1016/j. cageo.2005.11.008

17. Pebesma E., Computers & Geosciences, 2004, No. 30, pp. 683-691. DOI: 10.1016/j. cageo.2004.03.012

18. R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2016. Available at: http://www.R-project.org/ (accessed: 05 July 2017)

19. QGIS Development Team. QGIS Geographic Information System. Open Source Geospatial Foundation, 2016. Available at: http://qgis.osgeo.org (accessed: 05 July 2017) 20. Vinogradov A.P. Geokhimiya redkikh i rasseyannykh khimicheskikh elementov v pochvakh. Moscow, AN SSSR, 1957, 78 p.

21. Shacklette H.T., Boerngen J.G. Element concentration in soil and other surficial materials of the conterminous United States. Washington, U.S. Geol. Surv, 1984, 105 p.

22. McGrath S.P., Zhao F. J. Ambient background metal concentrations for soils in England and Wales. Science Report: SC050054/SR. Bristol, Environment Agency, 2006, 32 p.

23. Albanese S., Sadeghi M., Lima A., Cicchella D., Dinelli E., Valera P., Falconi M., Demetriades A., De Vivo B., Journal of Geochemical Exploration, 2015, V. 154, pp. 81-93. DOI: 10.1016/j. gexplo.2015.01.004

24. Carrasco P., The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2010, No. 110, pp. 299-305.

25. Micó C., Chemosphere, 2006, No. 65, pp. 863-872. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.03.016

26. Freije A., Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 2014, V. 17, pp. 90-100. DOI: 10.1016/j.jaubas.2014.02.001

27. Osuji L.C., Onojake C.M., Chemistry & Biodiversity, 2004, No. 1, pp. 1708-1715. DOI: 10.1002/cbdv.200490129

28. Kabata-Pendias A, Pendias H. Mikroelementy v pochvakh i rasteniyakh. Moscow, Mir, 1989, 440 p.

29. Gosudarstvennyy doklad o sostoyanii prirodnykh resursov i ob okhrane okruzhayushchey sredy Respubliki Tatarstan v 2015 godu [State report on the natural resources state and environmental protection in the Republic of Tatarstan in 2015]. Ministry of Ecology and Natural Resources of the Republic of Tatarstan. Kazan, 2015, 505 p.