# ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УЛК 631.423:632.122.1

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ В ПОЧВЕННЫХ КАТЕНАХ г. СЕРПУХОВА<sup>1</sup>

© 2021 г. Н. Е. Кошелева<sup>*a*, \*</sup>, Н. Ю. Кузьминская<sup>*b*</sup>, Е. В. Терская<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup>Географический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия <sup>b</sup>ООО "Газпром геотехнологии", 1-я Магистральная, 11/2, Москва, 123290 Россия \*e-mail: natalk@mail.ru

Поступила в редакцию 11.11.2020 г. После доработки 03.03.2021 г. Принята к публикации 04.03.2021 г.

Изучены особенности латерального и радиального распределения валового содержания и подвижных форм (в вытяжке ацетатно-аммонийного буфера с рН 4.8) тяжелых металлов и металлоидов (ТММ) в двух гетеролитных почвенно-геохимических катенах г. Серпухова (Московская область), заложенных в промышленной и парково-рекреационной функциональных зонах. Для валового содержания V, Co, Ni, As, Mo, Sb, W, Fe характерен срединно-аккумулятивный тип латеральной дифференциации с максимальными коэффициентами накопления L 2-2.4 относительно автономной позиции. ТММ аккумулируются на хемосорбционном, биогеохимическом и щелочном латеральных геохимических барьерах. Латеральная дифференциация подвижных форм TMM (L 0.1-7.4) в катенах более контрастна, чем валового содержания ТММ (L 0.2–2.4). Наибольшее влияние на содержание подвижных форм ТММ оказывает смена окислительно-восстановительных условий, поэтому максимальное накопление подвижных форм Mn, Zn, Cu и Cr в парково-рекреационной катене и Fe и Mn в промышленной катене приурочено к супераквальным ландшафтам. Основными типами внутрипрофильного распределения валового содержания ТММ для парково-рекреационной катены являются: равномерное (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Sb, W) и регрессивное, с максимумом в нижнем горизонте (Bi, Pb, As, Ba). Для промышленной катены характерно поверхностноаккумулятивное распределение валового содержания Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb и Bi. С ростом антропогенной нагрузки контрастность латерального и внутрипрофильного распределения ТММ усиливается в 1.3-2.2 раза.

Ключевые слова: элементарные геохимические ландшафты, подвижные формы тяжелых металлов, аккумуляция, геохимические барьеры, городские почвы

DOI: 10.31857/S0032180X21080116

### **ВВЕЛЕНИЕ**

Почвы, имеющие высокий потенциал самоочищения, в результате техногенного воздействия трансформируются и теряют его. В них меняются условия миграции элементов: утяжеляется гранулометрический состав, изменяется реакция среды, увеличивается содержание органического вещества в верхних горизонтах. Это приводит к формированию техногенных геохимических барьеров (ГХБ), на которых происходит аккумуляция поллютантов, поступающих в почвы из различных источников, в том числе тяжелых металлов и металлоидов (ТММ). Наиболее контрастно эти процессы проявляются в почвенно-геохимических катенах, где на небольших расстояниях происходит смена геохимической обстановки и условий миграции химических элементов с образованием

зон выноса и аккумуляции. В этой связи становится актуальным изучение распределения ТММ в почвах катен и диагностика в них ГХБ.

Изучение катен дает информацию о геохимической структуре исследуемой территории и таким образом обеспечивает возможность прогноза поведения поллютантов в компонентах природной среды и ее главном депонирующем компоненте – почве. Анализ латерального и радиального распределения валового содержания и подвижных форм ТММ позволяет выявить ГХБ и приуроченные к ним зоны аккумуляции элементов, а также оценить характер миграции и аккумуляции ТММ не только в конкретной катене, но и на всех аналогичных участках территории. Если закономерности миграции и аккумуляции элементов в природных катенах разных природных зон уже хорошо известны [1, 10, 18, 26, 28], то в техногенно-трансформированных катенах, располо-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> К статье имеются дополнительные материалы.

женных в городах и горнопромышленных центрах, их образование и функционирование изучены недостаточно [17, 19, 22, 38]. Это объясняется тем, что в одних и тех же природных условиях воздействие разных техногенных источников может приводить к неоднозначным изменениям геохимической обстановки и формированию ГХБ, отсутствующих в природных ландшафтах. Они могут значительно изменять состав и интенсивность геохимических потоков техногенных веществ, что вызывает необходимость изучения их особенностей и оценки их экологического эффекта положительного или отрицательного [9].

Для исследования выбран г. Серпухов, поскольку он является типичным примером большого промышленного города с измененными природными ландшафтами, изначально отличавшимися высокой способностью к самоочищению, частично утраченной в результате воздействия антропогенной деятельности. Загрязнение города ТММ изучалось ранее [29], однако за прошедшие 2 десятилетия экологическая ситуация в Серпухове изменилась в связи с увеличением транспортной нагрузки, строительством новых жилых объектов и изменениями в структуре промышленности.

Цель работы — изучение латеральной и радиальной дифференциации ТММ в почвенных катенах на территории г. Серпухова. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: определить уровни содержания ТММ в генетических горизонтах почв элементарных геохимических ландшафтов; охарактеризовать латеральную и радиальную дифференциацию ТММ в катенах; выявить ведущие почвенно- и ландшафтно-геохимические факторы аккумуляции ТММ в катенах и по их сочетанию диагностировать латеральные и радиальные ГХБ.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Серпухов расположен на Москворецко-Окской моренно-эрозионной возвышенности в районе широких плоских террас р. Оки. Площадь города 32.1 км<sup>2</sup>, население 126 тыс. чел. В Серпухове размещено 147 промышленных предприятий, в том числе 33 крупных. Основные отрасли промышленного комплекса: машиностроение и металлообработка (производящие 35% промышленной продукции), пищевая (22%) и химическая (21%), которые, как правило, являются источниками TMM – Cd, Cu, Ni, Zn, Ba, As, V, Cr [3, 8, 30, 33]. Значительный вклад в загрязнение города вносит автотранспорт. Выхлопные газы, содержащие присадки к топливу, обогащены S, Pb, Cu, Sr, Pd, Pt, Rh, моторные масла – Fe, Ca, Mg, S, Zn, Pb, Cu, Sb, Mo, истирание шин способствует поступлению в окружающую среду Cd, Fe, Mn, Zn, Ba, Pb, Co, Ni, Cr, Cu, Sb, абразия дорожного покрытия и разметки – Si, Ag, Be, As, Zn, W, Cr, V, Fe, Ti, Co, выдувание дорожной пыли и почвенных частиц – K, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Ti, Pb, Ce, Cr, Sc, Sr, Th [31, 34, 35, 39, 40].

Для изучения дифференциации ТММ в городских ландшафтах на территории Серпухова были заложены две катены на левом берегу р. Нара в разных функциональных зонах: парково-рекреационной и промышленной. Верхняя часть катен расположена на второй надпойменной террасе, нижняя – на пойме. По принадлежности к той или иной функциональной зоне и близости к основным источникам поллютантов катенам присвоены названия: парково-рекреационная и промышленная. Парково-рекреационная катена нахолится влалеке от промышленных предприятий на северной границе города, на территории, используемой для отдыха горожан. Главными источниками загрязнения для почв этой катены являются: автодорога, проходящая в верхней части катены (в условно автономной позиции) и бытовой мусор. Промышленная катена расположена в 250 м к югу от завода "Химволокно", в ее верхней части также проходит дорога. Названия почв, вскрытых в катенах, и строение их почвенных профилей приводятся в дополнительных материалах.

Протяженность парково-рекреационной катены примерно 230 м, перепад высот — 31 м. В этой катене заложено 4 полнопрофильных разреза и 2 прикопки и отобрано 18 образцов из генетических горизонтов. Протяженность промышленной катены составляет 340 м, перепад высот —15 м. Она включает 7 разрезов, из которых получено 23 образца. Фоновые почвы отобраны в Приокско-Террасном заповеднике — 4 пробы из верхних горизонтов и 5 проб из разреза. Все пробы смешанные, отобраны в трехкратной повторности.

Во всех пробах определены основные физикохимические показатели: рН<sub>H<sub>2</sub>O</sub> - потенциометрическим методом рН-метром Эксперт-рН (погрешность  $\pm 0.07$  ед. pH), удельная электропроводность водной суспензии – кондуктометром SevenEasy S30 фирмы MettlerToledo (погрешность  $\pm 0.5\%$ ), содержание гумуса – методом Тюрина с титриметрическим окончанием, гранулометрический состав - методом лазерной гранулометрии на лазерном анализаторе Analysette 22 comfort (Fritsch, Германия). Валовое содержание ТММ анализировали масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами с индуктивно-связанной плазмой на квадрупольных масс-спектрометрах Elan-6100 и Optima-4300 (Perkin Elmer, США) во ВНИИ минерального сырья им. Н.М. Федоровского. Относительное стандартное отклонение для всех элементов не превышало 0.2 при измерении содержания элементов менее 5 пределов обнаружения и не превышало 0.1 при превышении этого содержания. Для подробного анализа выбраны элементы I (Zn, As, Pb, Cd), II (Cr, Co, Ni, Cu, Mo, Sb), III (Mn, V, Sr, Ba, W) классов опасности [11], а также Fe, Sn и Bi. В вытяжке ацетатно-аммонийного буфера с pH 4.8 методом атомной абсорбции на спектрофотометре AA-240Z фирмы Varian Inc. проанализированы подвижные формы Cr, Mn, Cu, Zn, Bi и Pb в почвах, анализ проводили в Эколого-геохимическом центре МГУ.

Содержание ТММ в городских почвах  $C_r$  сравнивали с фоновыми аналогами  $C_{\phi}$  путем расчета коэффициентов накопления  $Kc = C_r/C_{\phi}$  и рассеяния  $Kp = C_{\phi}/C_r$ . Для оценки контрастности распределения ТММ в катенах рассчитывали коэффициенты латеральной дифференциации отдельных металлов:  $L = C_{noqu}/C_{aBT}$ , где  $C_{noqu}$ ,  $C_{aBT}$  – содержания металлов в верхних горизонтах подчиненных и автономного ландшафтов соответственно. Для полнопрофильных разрезов вычисляли коэффициенты радиальной дифференциации R =  $C_i/C_{n.n}$ , где  $C_i$  – содержание *i*-го элемента в генетическом горизонте почв,  $C_{n.n}$  – содержание элемента в почвообразующей породе.

Степень контрастности радиальной и латеральной дифференциации ТММ определяли по градациям, предложенным Авессаломовой [1]. Ею выделены следующие градации при L(R) > 1: слабая (L(R) 1–1.5), средняя (1.5–5.0), сильная (>5.0). При L(R) < 1 слабая контрастность соответствует значениям 1–0.5, средняя – <0.5.

Дифференциацию содержания ТММ в почвах катен в зависимости от геохимической позиции и физико-химических свойств почв анализировали методом регрессионных деревьев в пакете S-PLUS. Метод позволяет прогнозировать содержание поллютантов при разных сочетаниях влияющих факторов и оценить их значимость [21].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геохимическая специализация почв города. При сравнении уровней валового содержания ТММ в верхних горизонтах (глубина 0–10 см) городских почв с фоновыми выявлены приоритетные поллютанты Cu, Pb, Zn, Sb, Ni, Cr, W, Sn, Bi с коэффициентами накопления Kc от 8.4 до 3.2. Они отражают промышленную специализацию города и воздействие автотранспорта [23]. Умеренное накопление свойственно Cd, Mo, Sr, As, V (Kc 2.5–1.9). Как правило, W, Zn, Sb, Ni, Cr, Cu, Pb содержатся в выбросах предприятий машиностроения и металлообработки, Cd, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn – пищевой, Sb, Sn, Pb, W, Cr – легкой, W, Cd, Sb, Sn, Zn, Cu, Bi, Pb – химической промышленности [3, 8, 30, 33].

В промышленной зоне г. Серпухова накапливаются Cu (*Kc* 7.1), Ni, Pb (5.3–4.5), Sb, Cr, W, Zn (3.6–2.9), а в парково-рекреационной – Cu, Ni, Cr (5.7–3.9), Sb, W, Zn, Sn, Pb (3.6–2.8). Относи-

ПОЧВОВЕДЕНИЕ № 8 2021

тельно слабое загрязнение почв в промзоне объясняется выносом воздушными потоками выбросов в другие зоны; а в рекреационной зоне древесные растения задерживают и аккумулируют на своей поверхности часть поллютантов [23].

Уровни содержания ТММ в верхних горизонтах фоновых почв и городских почв на участках заложения катен приводятся в табл. 1. Относительно фоновых почв в верхних горизонтах почв парково-рекреационной катены накапливаются валовые Ni, Cr, Cu, Sb (Kc 11.6–4.5) и W, Sn, As, V, Bi (3.6–3.0). В промышленной катене аккумулируются Ni, Cu (Kc 7.5–7.4) и Cr, Mo, As, Sb, W (4.5–3.0). Максимальные уровни накопления Ni (Kc 16.2) в почвах промышленной катены приурочены к трансаккумулятивному ландшафту, Cu (Kc 17.4) – к элювиальному. В парково-рекреационной катене максимальное содержание Ni (Kc 13.1) наблюдается в трансэлювиальном ландшафте, a Cu (Kc 8.5) в трансаккумулятивном.

Содержание подвижных форм ТММ в верхних горизонтах почв катен также превышает фоновые значения. В промышленной катене относительно фона накапливаются подвижные формы Cu (*Kc* 10.2), Pb, Cr (4.0–3.0), Zn и Mn (1.7–1.3). В парково-рекреационной катене на первое место выходят подвижные формы Cr (Кс 6.7). Остальные ТММ - Си, Pb, Zn, Fe - накапливаются умеренно, Кс их подвижных форм варьируют в пределах 2.8-1.1. Максимальное содержание подвижных форм ТММ в промышленной катене превышает фоновые уровни у Cu в 28.1 раз, Zn – 6.7, Pb – 6.1 раза. В почвах парково-рекреационной катены максимальные концентрации подвижных форм Cr, Cu и Pb превышают фоновые в 19.4, 4.7 и 4.3 раза соответственно. Большее обогащение почв парково-рекреационной катены подвижными формами Cr связано с поступлением этого элемента от автотранспорта. В промышленной катене интенсивно аккумулируются подвижные формы Си – элемента, присутствующего в выбросах многих предприятий, размещенных на территории города, в том числе завода "Химволокно", находящегося неподалеку от катены.

Физико-химические свойства почв в катенах. Почвы в катенах развиты на разных почвообразующих породах, то есть катены являются гетеролитными (рис. 1, 2). Верхние и средние части катен слагают аллювиальные отложения среднего и позднего плейстоцена, нижние части – современный аллювий [13]. В средних частях катен на уровне первой надпойменной террасы вскрыты дочетвертичные отложения средне-каменноугольного возраста, представленные красноцветными глинами верейского горизонта [12]. Наличие такой контрастной по гранулометрическому составу и цвету породы привело к формированию не характерных для данной территории серо- и темногуму-

	Таблица	1. Содер.	жание ТМ	М в верхні	их (0–10 см)	горизонт	гах почв кате	H, ML/KL							
/	Элемент	L Dour		Парі	ково-рекреа	щионная	катена				Промы	шленная	катена		
	(ноф)	ноф	pa3pe3 1	pa3pe3 2	прикопка 3	pa3pe3 4	прикопка 5	pa3pe3 6	pa3pe3 1	paspes 2	pa3pe3 3	pa3pe3 4	paspes 5	pa3pe3 6	pa3pe3 7
1							Валовое сс	эдержания	S TMM						
F	>	23.7	54.4	98.1	86.1	84.9	70.9	55.5	44.7	56.4	109	39.9	67.2	57.5	47.4
-	Cr	9.6	40.3	63.3	75.2	65	56.9	73.7	31.3	42.2	70.4	29.4	55.2	44.2	38.1
-	Co	5.2	10.7	14.2	15	13.5	13.4	10.9	5.95	6.89	14.8	4.73	8.37	7.61	6.48
,_	ž	4.2	39.1	54.3	54.1	48.6	55.2	42	21.7	28	67.9	18.7	32.5	28.5	23.9
-	Cu	3.7	20.8	22.3	31.5	22.7	21.3	20.2	64.2	18.6	33.8	16.7	23.5	18.8	15.7
- 4	Zn	35.6	82.5	82.1	91.2	82.2	98.9	105.3	152.8	81.2	111.8	61.9	100	95.7	77.4
7	As	2.3	3.6	9.32	10.5	8.21	9.62	4.78	4.32	6.28	19.8	5.24	8.5	7.88	6.16
• 1	Sr	38.2	129.6	88.9	102.3	96	118.8	125.1	84.7	84.1	97.8	92.7	126.3	9.66	88.1
Ι	Мо	0.4	0.83	0.77	1.19	0.8	0.79	0.58	1.56	2.04	2.9	1.15	1.2	1.09	1.03
-	Cd	0.24	0.53	0.32	0.28	0.33	0.73	0.48	0.41	0.32	0.44	0.28	0.58	0.47	0.41
• 1	Sn	1.0	2.09	2.56	2.66	2.46	8.81	1.9	3.57	2.43	2.95	1.4	4.01	3.3	2.41
- 1	Sb	0.2	0.63	0.9	1.53	0.92	0.96	0.49	0.82	0.78	1.29	0.41	0.65	0.54	0.45
-	Ba	200	359.6	402.9	387.9	431.6	524.2	408.7	408.2	371.8	416.8	282	753.7	457	391.3
-	W	0.4	1	1.54	1.84	1.57	1.63	0.96	1.24	1.64	1.75	0.9	1.13	0.89	0.85
-	Pb	14.2	23.5	25.1	26.8	22.1	55.3	20.1	41	20.2	23	15	32.7	28.6	28
-	Bi	0.1	0.31	0.37	0.35	0.27	0.26	0.22	0.24	0.28	0.37	0.16	0.26	0.19	0.15
Г	Mn	931	728	612	1007	635	674	1394	542	588	852	348	728	929	774
ПОЧІ	Fe	2545	10 489	17621	19229	17411	16258	13600	10803	13600	23809	8286	15174	13 530	11503
		-	-			_	Подвижни	ые формы	TMM	- -	-	_	_	_	
-	Cu	0.08	0.32	0.16	0.14	0.11	0.23	0.38	2.25	0.13	0.27	0.30	0.75	0.52	1.52
-	Pb	1.11	1.32	1.90	0.89	0.53	4.73	1.14	6.78	2.53	3.24	3.11	5.87	4.66	5.05
F	Zn	3.28	4.62	3.19	1.75	1.60	7.82	9.79	22.02	1.85	1.80	2.84	3.63	3.35	3.64
No	Mn	21.95	20.06	13.03	11.10	7.20	13.27	52.37	9.63	19.29	33.31	23.97	37.89	24.75	46.30
, 8	Fe	38.35	27.09	18.67	21.64	151.60	22.10	11.16	14.86	10.11	15.64	12.05	109.9	13.36	26.51
202	Cr	0.16	2.02	0.20	0.17	0.19	0.74	3.10	0.49	0.54	0.52	0.32	0.50	0.53	0.48
1	Bi	0.04	0.04	0.02	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.02	0.04	0.02	0.02

1002

КОШЕЛЕВА и др.





# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ





совых краснопрофильных остаточно-карбонатных глинистых почв, или Calcaric Folic Cambisols (Clayic) по классификации WRB [37].

Гранулометрический состав почв в катенах сильно различается и унаследован от пород, на которых сформировались почвы. В обоих катенах наиболее тяжелый гранулометрический состав приурочен к выходам дочетвертичных пород. Даже верхние горизонты этих почв относятся к легким глинам, а с увеличением глубины происходит утяжеление гранулометрического состава до средней глины. Верхние горизонты почв других участков катен отличаются легко-, средне- и тяжелосуглинистым гранулометрическим составом.

В верхней части парково-рекреационной катены ТММ мигрируют в почвах в слабощелочной обстановке (рН 7.8–7.9), а в средней и нижней частях — в нейтральной (рН 6.6–7.4). Содержание гумуса в верхнем горизонте почв колеблется от 4.23 до 6.9%. Наибольшее содержание гумуса приурочено к супераквальному ландшафту, что обусловлено большим увлажнением и плотным растительным покровом. В промышленной катене почва автономного элементарного ландшафта отличается слабокислой реакцией среды (рН 6.1), а почвы остальных геохимических позиций характеризуются нейтральной обстановкой (рН 6.6–7.2). Содержание гумуса в верхнем горизонте колеблется от 2.8 до 7.6% с максимумом в трансаккумулятивном ландшафте. Различия в величине рН в катенах объясняются подкисляющим воздействием промышленных выбросов.

Среднее значение удельной электропроводности (ЕС) почвенного раствора в парково-рекреационной катене составляет 144.6 мкСм/см, в промышленной катене - 122.5 мкСм/см. Максимальное значение ЕС в парково-рекреационной катене 274 мкСм/см приурочено к нижнему горизонту разреза, заложенного в супераквальном ландшафте, минимальное 63.8 мкСм/см наблюдается в нижнем горизонте трансэлювиального ландшафта. В промышленной катене максимальное значение ЕС 231 мкСм/см обнаружено в верхнем горизонте разреза трансаккумулятивного ландшафта, минимальное 36.7 мкСм/см в почве элювиального ландшафта. Основным источником легкорастворимых солей в этих катенах являются противогололедные реагенты.

Латеральное распределение ТММ в почвах катен. В результате анализа различных классификаций распределения элементов и вещества в почвенных катенах [7, 18, 41] выделены следующие типы латерально-миграционной дифференциации ТММ: 1) равномерный — при отсутствии выраженных зон аккумуляции в пределах катены; 2) верхне-аккумулятивный — при локализации зоны аккумуляции в верхней (автономной) части катены, 3) срединно-аккумулятивный — зоны накопления приурочены к трансэлювиальным и трансаккумулятивным позициям, 4) нижне-аккумулятивный — к супераквальным ландшафтам.

В парково-рекреационной катене для большей части анализируемых элементов характерна слабая степень контрастности латерального распределения валового содержания, а для V, Cr, As, Sn, Sb, Mn, Fe и W – средняя степень. Срединно-аккумулятивный тип дифференциации свойственен V, Co, Ni, Cu, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Pb, Cr, Fe. Наибольшая аккумуляция Co, Ni, Cr, As, Mo, Sb, W, Fe и Cu наблюдается в почве трансаккумулятивного ландшафта, который расположен у подножия крутого склона. На этом участке миграция ТММ замедляется или полностью останавливается, что приводит к накоплению элементов. Аккумуляция Cr происходит также в супераквальной позиции. Максимум валового содержания Sn, Рb и Cd наблюдается в нижней части трансэлювиального ландшафта пологого склона.

Латеральное распределение Zn близко к равномерному, наибольшее значение коэффициента L = 1.3 приурочено к супераквальной позиции, что вызвано увеличением содержания гумуса и биогенной аккумуляцией. Нижнеаккумулятивный тип дифференциации присущ Mn. Его накопление в супераквальном ландшафте обусловлено характером миграции: он подвижен в глеевой обстановке и инертен в окислительной. Смена окислительно-восстановительного режима в пойменных почвах способствует осаждению Mn при межени в сухой летний период.

Распределение Ві характеризуется накоплением в верхних звеньях катены (L = 1.0-1.2) и рассеиванием в нижних (L = 0.5). Такое распределение связано с поступлением Ві с дорожной пылью в верхнюю часть катены и его слабой подвижностью, препятствующей дальнейшей миграции по звеньям катены.

В верхнем горизонте почв катены контрастность распределения подвижных форм ТММ больше, чем валового содержания. Сильная степень контрастности характерна для подвижных форм Fe, наибольшее содержание которого с L = 5.6 выявлено в трансэлювиальном ландшафте пологого склона, где смещение значений pH в кислый диапазон приводит к мобилизации Fe. Подвижные формы Mn, Zn, Cr и Cu отличаются нижнеаккумулятивным типом дифференциации с накоплением в супераквальном ландшафте (L = 2.6–1.2), для которого характерны переменные окислительно-восстановительные условия.

Максимальное содержание подвижных форм Pb (L = 3.6) наблюдается в том же элементарном ландшафте, что и наибольшее валовое содержание элемента (L = 2.4). Это свидетельствует о локальной геохимической аномалии Pb, возникшей

		Тип дифференциации почв катен по содержанию ТММ						
Катена	Форма ТММ	верхне-	срепинно-эккумулатирный	нижне-	равномерный			
		аккумулятивный	срединно-аккумулятивный	аккумулятивный	равномерный			
1	Валовая	Bi	V, Co, Ni, Cu, As, Mo, Cd, Sn, Sb,	Mn	Zn, Sr			
			Ba, <i>W</i> , Pb, Cr, <i>Fe</i>					
	Подвижная		Pb, Fe, Bi	Cu, Zn, Mn, Cr				
2	Валовая	Zn, Pb, Cu, Sn	V, Co, Ni, As, Mo, Sb, W, Bi, Fe, Cr	Cd, <i>Mn</i> , Ba, Sr				
	Подвижная	Zn, Pb, Cu		Bi, Fe, <i>Mn</i>	Cr			

**Таблица 2.** Латеральная дифференциация почв парково-рекреационной (1) и промышленной (2) катен по валовому содержанию ТММ и их подвижных форм в верхних горизонтах

Примечание. Жирным курсивом выделены элементы с одинаковым типом латеральной дифференциации в почвах парковорекреационной и промышленной катен.

в результате антропогенной деятельности. Дифференциация подвижных форм Ві отличается слабой степенью контрастности. Минимальная аккумуляция подвижных форм Ві отмечена в трансэлювиальном ландшафте крутого склона (L = 0.5), максимальная — в трансаккумулятивном ландшафте (L = 1.3), что обусловлено миграцией элемента вниз по склону и аккумуляцией у его подножья.

Срединно-аккумулятивный тип распределения в промышленной катене характерен для V, Co, Ni. As. Mo. Sb. Bi. Fe. Cr. W (рис. 2). Наибольшее валовое содержание этих элементов приурочено к трансаккумулятивному элементарному ландшафту (разрез 3), где происходит резкое утяжеление гранулометрического состава из-за выхода дочетвертичных пород. В этом ландшафте также накапливается Mn (L 1.6), однако наибольший коэффициент L = 1.7 приурочен к транссупераквальному ландшафту. Латеральная дифференциация валовых Cu, Pb и Zn относится к верхне-аккумулятивному типу со средней степенью контрастности (L = 0.2-1). Это связано с тем, что здесь проходит дорога, и большая часть этих элементов поступает от автотранспорта: в составе выбросов и результате истирания шин.

Подвижные формы Cu, Pb, Mn, Bi и Zn характеризуются средней степенью контрастности латеральной дифференциации, Fe – сильной, a Cr – слабой. Наибольшее содержание подвижных форм Fe наблюдается в транссупераквально-аккумулятивном ландшафте (L = 7.4). Это обусловлено его избыточным увлажнением, на что указывает присутствие в растительном покрове хвоща, и с частой сменой окислительно-восстановительных условий. Как и Fe, подвижные формы Mn и Bi характеризуются нижне-аккумулятивным типом дифференциации.

Латеральное распределение подвижных форм Сг равномерное — значения L колеблются от 0.7 до 1.1. Подвижные формы Cu, Pb и Zn, как и их валовое содержание, имеют верхне-аккумулятивный тип дифференциации. Это можно объяснить их поступлением от автотранспорта и закреплением в верхнем горизонте почв элювиального геохимического ландшафта, что препятствует дальнейшей миграции этих элементов в катене.

Валовое содержание большей части ТММ: V, Co, Ni, As, Mo, Sb, W, Fe, Cr – как в парково-рекреационной, так и в промышленной катенах характеризуется срединно-аккумулятивным типом латеральной дифференциации (табл. 2). Валовое содержание и подвижные формы Mn в обеих катенах распределены по нижне-аккумулятивному типу. Максимум таких приоритетных поллютантов, как Cu, Pb, Zn в промышленной катене сместился в ее верхнюю часть по сравнению с парково-рекреационной, что обусловлено бо́льшим влиянием техногенных источников. По этой причине контрастность латеральной дифференциации TMM больше в промышленной катене, чем в парково-рекреационной.

Диагностика латеральных геохимических барьеров. Путем многофакторного регрессионного анализа выявлены наиболее значимые факторы, влияющие на распределение ТММ и их подвижных форм в почвенно-геохимических катенах. При проведении анализа учитывали влияние ландшафтного фактора (элементарный геохимический ландшафт) и основных физико-химических свойств почвы: pH, содержания физической глины, гумуса, ЕС, а также содержание Fe, Al и Mn, которые в изучаемых почвах представлены преимущественно гидроксидами и оксидами [5, 6]. Значимость различий в содержании ТММ в конечных узлах дендрограмм проверяли по *t*-критерию Стьюдента при P = 95%.

Валовое содержание Mn в почвах катен наиболее сильно варьирует при смене геохимических ландшафтов (табл. 3). Максимальное содержание элемента приурочено к подчиненным позициям: трансаккумулятивной и супераквальной. Этот фактор является вторым по значимости для Cu, Co, Sr. Высокое содержание Cu в элювиальном ландшафте по сравнению с другими связано с поступлением этого элемента от автотранспорта непосредственно в данный элементарный ландшафт. Максимальное содержание Со тяготеет к трансэлювиальному и трансаккумулятивному элементарным ландшафтам, поскольку именно в этих геохимических позициях отмечено наличие дочетвертичных пород, отличающихся тяжелым гранулометрическим составом. В этих элементарных ландшафтах происходит фиксация Со глинистыми минералами на сорбционно-седиментационном ГХБ, а также гидроксидами и оксидами Fe на хемосорбционном барьере [15]. При этом содержание гидроксидов и оксидов Fe является ведущим фактором накопления Со, содержание физической глины менее значимо. Sr преимущественно аккумулируется в почвах элювиальных и подчиненных супераквальных ландшафтов. Sr – подвижный катионогенный элемент, это объясняет его накопление в нижних звеньях парково-рекреационной катены, где он осаждается на щелочном ГХБ. Высокие значения рН в элювиальном элементарном ландшафте парково-рекреационной катены способствуют закреплению Sr в этой геохимической позинии.

Положительная корреляция между щелочностью и минерализацией (значениями EC) почвенного раствора и содержанием ТММ в городских почвах маркирует щелочной ГХБ. Усиление щелочной реакции среды оказывает наибольшее влияние на накопление Sr, для Co, Mn, Pb оно является вторым по значимости фактором. Увеличение значений EC является важным фактором накопления ряда катионогенных элементов: Bi, Ni, Zn и элемента-комплексообразователя Cr. Все эти элементы в щелочном диапазоне pH аккумулируются в почве, образуя малоподвижные соединения.

Большинство элементов в почвах катен осаждается на хемосорбционном ГХБ, который диагностируется по наличию прямой зависимости между содержанием ТММ и оксидами Fe, Al и Mn. Так, рост содержания  $Al_2O_3$  сопровождается увеличением концентрации Cu, Fe, Ni, Sn, V, W, Zn; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – As, Ba, Co, Mo, Sb; MnO – Cd.

Содержание гумуса в почвах катены является наиболее важным фактором накопления Рb и вторым по значимости для Cd, Cr, Mn. Эти TMM аккумулируются на биогеохимическом барьере. Важная роль органического вещества в иммобилизации Pb отмечена ранее [16, 21].

С помощью регрессионного анализа оценено влияние вышеперечисленных факторов на латеральную дифференциацию подвижных форм TMM. Для подвижных форм Mn и Cu так же, как для их валового содержания, ведущим фактором, определяющим их накопление, является элементарный ландшафт. Наибольшее содержание подвижных форм Mn приурочено к супераквальным ландшафтам, что объясняется частой сменой окислительно-восстановительных условий в пойменных почвах, чего не происходит на других участках. Подвижные формы Си рассеиваются в трансэлювиальных ландшафтах и аккумулируются в остальных.

Утяжеление гранулометрического состава приводит к уменьшению содержания подвижных форм Cu и Zn, поскольку элементы включаются в решетку глинистых минералов [27, 36]. В результате эти металлы оказываются прочно связанными и не доступны растениям. Увеличение значений EC в почвах вызывает осаждение подвижных форм Cr, Mn и Zn на щелочном ГХБ. Однако они могут быть мобилизованы корнями растений [2].

Выявлена положительная зависимость между содержанием MnO и количеством подвижных форм Fe. В результате чередования окислительных и восстановительных условий, наличия подвижных форм Fe и Mn в почвах и почвенном растворе, присутствия гетеротрофных и автотрофных микроорганизмов в почвах формируются Fe—Mn-конкреции [14]. При их разрушении Fe вновь переходит в подвижные формы, доступные для растений.

Прямая зависимость обнаружена между содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и подвижных форм Bi, что указывает на непрочную связь Ві с гидроксидами и оксидами Al и малую миграционную способность последних в отличие от органо-минеральных соединений этого металла [20]. Отрицательная корреляция выявлена между содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и подвижных форм Рb. Исследования Чизхолм-Браузе с соавт. [32] показали, что ионы Рb связываются непосредственно с поверхностью оксида Al как внутрисферные монодентатные комплексы. Этот механизм связывания Рb подтвердился в ходе экспериментов, проведенных Левит с соавт. [24]. Таким образом, Рb осаждается на хемосорбционном ГХБ, для Zn, Cu и Mn роль этого барьера невелика, он является третьим-четвертым по значимости фактором аккумуляции.

Радиальное распределение ТММ в почвах. По характеру распределения коэффициента R в почвенном профиле выделены следующие типы радиальной дифференциации ТММ: поверхностно-аккумулятивный (максимум содержания ТММ приходится на верхний горизонт почвы), поверхностно-аккумулятивный элювиально-иллювиальный (в разрезе наблюдаются два максимума содержания элемента, первый в верхнем горизонте, второй в срединном (иллювиальном) горизонте), элювиально-иллювиальный, равномерный и регрессивный (элемент рассеивается по всему профилю, максимум содержания приходится на нижний горизонт или на почвообразующую породу) [4].

В каждой катене для более детального анализа радиальной дифференциации ТММ и их подвиж-

	Элементарный			C	войство почн	3				
ТММ	геохимический ландшафт	pН	частицы <0.01 мм, %	гумус, %	ЕС, мкСм/см	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	MnO, %		
Валовое содержание ТММ										
As		3+				4+	<b>1+</b> , 2+, 3+			
Ba			3-, 4+	2-, 3-			1+, 2–			
Bi	3		1+		2+, 3+	2+				
Cd			3+	2+	3+	2—	4+	1+		
Co	2	2+	3+				1+, 3+	4+		
Cr				2+	1+	2+, 3+				
Cu	2			4+		1+	3+			
Fe						<b>1+</b> , 2+, 3+				
Mn	1	2+	3+	2+						
Mo		2—		3+			1+			
Ni					2+	1+	3+	2+		
Pb		2+, 3+		1+, 2–	3+					
Sb	3				3+	2+	1+			
Sn		3—				<b>1+</b> , 2–, 3+	2+			
Sr	2	<b>1+</b> , 4+					2+	3—		
V				3+		1+	2+, 3+			
W						1+, 2+	2+	3—		
Zn				3+, 4–	2+	<b>1+</b> , 4+				
Подвижные формы ТММ										
Bi		2+		3+	3+	1+, 2+		3—		
Cr		2+			1+					
Cu	2		1–			4—	3—			
Fe	3	3+		4—				1+, 2+		
Mn	1	4—			2+	3—				
Pb		2-, 3-				1-, 2-, 4-				
Zn			1–	3+	2+		3—			

Таблица 3. Влияние ландшафтного фактора и основных физико-химических свойств почв на распределение валового содержания и подвижных форм ТММ в катенах г. Серпухова

Примечание. Ранги от 1 до 5 показывают уменьшение значимости фактора, знаки "+" или "–" прямую или обратную связь соответственно. Для качественных факторов характер связи не определялся.

ных форм выбрано по 2 разреза: первый в элювиальной геохимической позиции, второй — в транзитной. Данные об основных физико-химических свойствах почв и радиальной дифференциации валового содержания и подвижных форм TMM в разрезах приводятся в табл. S1—S4.

В парково-рекреационной катене первый разрез расположен в элювиальной геохимической позиции на второй надпойменной террасе р. Нара, в 3 м от асфальтированной дороги. Он вскрывает урбанозем тяжелосуглинистый (Urbic Technosols (Folic, Loamic)). Реакция среды в почве щелочная (pH 7.9). Содержание гумуса максимальное в верхнем горизонте (4.2%) и уменьшается вниз по профилю (рис. 3).

Основными типами радиального распределения ТММ являются: равномерное (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Sb, W) и регрессивное (Bi, Pb, As). Cd отличается элювиально-иллювиальным типом распределения (табл. S1). Аккумуляция этого элемента в верхнем горизонте (AY) связана с его поступлением в почву из атмосферы в составе парогазовой субмикронной и мелкодисперсной фракциях аэрозоля [25]. Закреплению Cd в верхнем почвенном горизонте способствует также щелочной ГХБ, на котором элемент осаждается, поступая в почву вместе с кислыми атмосферными осадками. Для большей части TMM характерна слабоконтрастная радиальная дифференциация. Среднеконтрастное распределение наблюдается только у Pb и As.

Почвенные горизонты верхней части профиля сильно обогащены подвижными формами Cr (R = 79 и 32). Подвижные формы Cu, Zn, Pb отличаются регрессивным типом профильного распределения, а Mn – поверхностно-аккумулятивным. Мn накапливается в верхнем горизонте на биогеохимическом барьере. Однако он остается доступным для растений, которые извлекают его из почвы с помощью кислых корневых выделе-



РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ



ний [2]. Распределение подвижных форм Fe по профилю равномерно. Радиальное распределение подвижных форм TMM в этом почвенном разрезе более контрастно, чем дифференциация валового содержания. Наибольшая контрастность характерна для подвижных форм Cr, средняя – для Cu, Zn, Pb, Bi и Mn ( $\mathbf{R} = 0.1-2.2$ ). Cr является одним из приоритетных поллютантов для почв города. Он поступает от многих антропогенных источников (автотранспорта и промышленных предприятий). Высокое содержание подвижных форм Cr в верхнем (AY) и нижележащем (UR1) почвенных горизонтах этой почвы объясняется близостью автодороги.

Разрез 4 парково-рекреационной катены расположен в трансэлювиальном ландшафте, в верхней части пологого склона, которая является первой надпойменной террасой, не выраженной в рельефе. Он вскрывает темногумусовую краснопрофильную глинистую почву (Ferralic Folic Cambisols (Claic)) на красноцветной верейской глине. Реакция среды всего разреза нейтральная (рН 6.6–7.4). По содержанию гумуса можно выделить два максимума: первый в гумусовом горизонте (6.2%), второй в переходном горизонте AUC1 (5.5%). Содержание физической глины изменяется от 34% в гумусовом горизонте до 75% в нижней части профиля. Утяжеление гранулометрического состава обусловлено почвообразуюшей породой — верейской глиной (рис. 4).

В разрезе 4 выявлены следующие типы радиального распределения ТММ: равномерный (Со, Mo, Sn, W, Pb), регрессивный (Sr, Ba), элювиально-иллювиальный (Cr, V, As, Ni, Bi) и поверхностно-аккумулятивный элювиально-иллювиальный (Cu, Cd) (табл. S2). Дифференциация валового содержания ТММ по профилю более контрастна, чем в первом разрезе, большее число элементов (Cr, Cu, Cd, Bi) отличается средней степенью контрастности. Распределение остальных элементов слабоконтрастно.

Радиальное распределение подвижных форм Zn, Pb, Bi и Cr имеет регрессивный характер, a Fe и Mn – поверхностно-аккумулятивный. В процессе минерализации растительных остатков происходит высвобождение Mn(II) и быстрое биогенное окисление совместно с Fe(II), что приводит к накоплению этих элементов в верхнем горизонте AU [5]. Подвижные формы Cu распределены по элювиально-иллювиальному типу, максимум их содержания в горизонте AUC1 совпадает с максимумами содержания оксидов Al и Fe. Радиальное распределение подвижных форм Fe отличается сильной степенью контрастности, Zn, Bi и Mn – средней, a Cu, Pb и Cr – слабой.

Разрез 1 *промышленной катены* расположен в элювиальной геохимической позиции, в средней части второй надпойменной террасы, в 20 м от автодороги. Он вскрывает серогумусовую техногенную легкосуглинисто-глинистую почву (Urbic Technosols (Folic, Loamic)). Реакция среды изменяется от слабокислой (pH 6.1) в гумусовом горизонте до нейтральной (6.5–6.9) в нижележащих горизонтах. Содержание гумуса максимальное (3.4%) в верхнем горизонте АҮ, вниз по профилю оно убывает до 0.26–0.42%. Гранулометрический состав становится более тяжелым вниз по профилю – от легкого суглинка (содержание физической глины 28%) в верхнем горизонте до легкой глины (65%) в нижнем (рис. 5).

Валовое содержание V, Cr, Co, Ni, As, Mo, Sb имеет регрессивный тип радиальной дифференциации. Cu, Zn, Cd, Sn, Pb отличаются поверхностно-аккумулятивным типом распределения – поступая в почву из антропогенных источников, они аккумулируются на биогеохимическом барьере (табл. S3). Профильное распределение Bi относится к поверхностно-аккумулятивному элювиально-иллювиальному типу. Распределение валового содержания Co, As, Ni, Ba, Sn по профилю слабоконтрастное, a V, Cr, Cu, Zn, Mo, Cd, Sb, Pb, Bi – среднеконтрастное.

Большая часть подвижных форм Cu, Pb, Zn, Mn, Cr сосредоточена в верхнем горизонте почвы. Распределение подвижных форм Bi по профилю почвы совпадает с распределением валового содержания, оно поверхностно-аккумулятивного элювиально-иллювиального типа. Подвижные формы TMM имеют более контрастное распределение по профилю почвы, чем валовое содержание TMM. Наибольшая контрастность радиальной дифференциации выявлена у Cu и Zn, средняя – у Pb, Mn, Cr и Bi. Только для подвижных форм Fe характерна слабая степень контрастности и равномерное распределение.

Разрез 6 промышленной катены расположен в транссупераквальной геохимической позиции на субгоризонтальной поверхности средней поймы р. Нары, в 3 м от грунтовой дороги, которая почти не используется (рис. 6). Он вскрывает серогумусовую (аллювиальную) среднесуглинистую почву (Folic Fluvisols (Loamic, Nechic)). Значения рН в горизонтах почвы колеблются от 6.9 до 7.1, что соответствует нейтральной реакции среды. Содержание гумуса максимальное в верхнем горизонте (2.8%) и постепенно уменьшается вниз по профилю. По гранулометрическому составу почва относится к среднему суглинку. Максимальное содержание физической глины наблюдается в верхней части почвенного профиля (38–36%).

Половина элементов (V, Cr, Co, Ni, Mo, Ba) характеризуется равномерным профильным распределением, другая половина (Cu, Zn, Sn, Sb, Pb, Bi) – поверхностно-аккумулятивным (табл. S4). Только у As и Cd радиальное распределение относится к элювиально-иллювиальному типу. Распре-











**Рис. 6.** Физико-химические свойства почвы и радиальная дифференциация валового содержания и подвижных форм ТММ в транссупераквальном элементарном ландшафте (разрез 6) промышленной катены.

деление ТММ в этом разрезе менее контрастно, чем в описанной выше почве, сформировавшейся в элювиальном ландшафте. Слабоконтрастное распределение характерно для V, Cr, Co, Ni, Mo, Cd, Sb, Ba, Bi, среднеконтрастное – для Cu, Zn, As, Sn, Pb.

Максимальное содержание подвижных форм Zn приходится на верхний (AYrz) и нижележащий (AY) горизонты и постепенно уменьшается вниз по профилю. Распределение подвижных форм этого элемента отличается сильной контрастностью. Подвижные формы Cu, Pb, Cr и Mn имеют поверхностно-аккумулятивный тип профильного распределения, Fe и Bi — элювиально-иллювиальный со средней степенью контрастности.

#### выводы

1. Для верхних горизонтов почв в городских катенах характерно увеличение валового содержания ТММ относительно фоновых почв: Ni, Cu (Kc 7.5–7.4) и Cr, Mo, As, Sb, W (4.5–3.0) в промышленной катене, Ni, Cr, Cu, Sb (Kc 11.6–4.5) и W, Sn, As, V, Bi (3.6–3.0) в парково-рекреационной катене. Высокое содержание подвижных форм ТММ указывает на техногенное происхождение Cu (средний Kc 10.3), Pb (4.0), Zn (1.7) в промышленной катене и Cr (6.7) в парково-рекреационной.

2. Анализ латеральной дифференциации валовых ТММ в почвенных катенах г. Серпухова показал, что ее контрастность усиливается с ростом антропогенной нагрузки. Большая часть ТММ (V, Co, Ni, As, Mo, Sb, W, Fe) отличается срединноаккумулятивным типом латеральной дифференциации, что связано с замедлением скорости миграции элементов в средней части катен: в трансаккумулятивном и транссупераквально-аккумулятивном элементарных ландшафтах. Причиной замедления является приуроченность к трансаккумулятивным позициям почв с наиболее тяжелым гранулометрическим составом.

3. Тип латерального распределения подвижных форм в катенах для большинства элементов не совпадает с распределением их валового содержания, за исключением Pb. Латеральная дифференциация подвижных форм TMM в катенах более контрастна (коэффициент L колеблется от 0.1 до 7.4), чем валового содержания TMM (L от 0.2 до 2.4). На содержание подвижных форм в почвах катен наибольшее влияние оказывает смена окислительно-восстановительных условий, поэтому максимальное содержание этих форм Mn, Zn, Cu и Cr в парково-рекреационной катене и Fe и Mn в промышленной приурочено к супераквальным ландшафтам.

4. Для валового содержания ТММ в почвах г. Серпухова выявлены три основных латеральных ГХБ: хемосорбционный, биогеохимический и щелочной. Аккумуляция наибольшего числа ТММ происходит на хемосорбционном ГХБ: с увеличением содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> связано накопление Cu, Fe, Ni, Sn, V, W, Zn, a c  $Fe_2O_3$  – As, Ba, Co, Mo, Sb. Гидроксилы и оксилы Al и Fe прочно связывают эти элементы. На биогеохимическом барьере осаждаются Pb, Cd, Cr, Mn. К щелочному ГХБ приурочена аккумуляция Sr, Co, Mn, Pb, Bi, Ni, Zn и Cr. Роль ГХБ для латерального распределения полвижных форм ТММ менее значима. Подвижные формы Zn и Cu аккумулируются на сорбционном барьере, что затрудняет поступление в растения сорбированных форм этих ТММ из глинистых минералов. Подвижные формы Pb прочно связываются гидроксидами и оксидами Al на хемосорбционном барьере, связь подвижных форм Ві с гидроксидами и оксидами Al, наоборот, непрочная.

5. Основным типом внутрипрофильного распределения валового содержания V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Sb, Wдля парково-рекреационной катены является равномерное, а для Bi, Pb, As, Ba – регрессивное, с максимумом в нижнем горизонте. Для разрезов промышленной катены характерно поверхностно-аккумулятивное распределение валового содержания Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb и Bi (R = 1.8 - 3.2). Это объясняется поступлением этих элементов из антропогенных источников и фиксацией на биогеохимическом барьере. Такой же тип распределения в промышленной катене характерен для подвижных форм Cu, Zn, Cr, Mn, Рь. Случаи элювиально-иллювиального распределения Cr, V, As, Ni, Bi в парково-рекреационной катене и As и Cd в промышленной катене связаны с их аккумуляцией на хемосорбционном ГХБ. Внутрипрофильное распределение большинства ТММ слабо- и среднеконтрастно, при этом контрастность подвижных форм ТММ значительно больше, чем валового содержания.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды". Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Русского географического общества (проект РФФИ № 17-05-41024 РГО а, договор № 03/2019/РГО-РФФИ).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Почвенная промышленная катена в г. Серпухове. Таблица S1. Физико-химические свойства почвы и радиальная дифференциация валового содержания и подвижных форм ТММ в элювиальном элементарном ландшафте (разрез 1) парково-рекреационной катены.

Таблица S2. Физико-химические свойства почвы и радиальная дифференциация валового содержания и подвижных форм ТММ в трансэлювиальном элементарном ландшафте пологого склона (разрез № 4) парково-рекреационной катены.

Таблица S3. Физико-химические свойства почвы и радиальная дифференциация валового содержания и подвижных форм ТММ в элювиальном элементарном ландшафте (разрез 1) промышленной катены.

Таблица S4. Физико-химические свойства почвы и радиальная дифференциация валового содержания и подвижных формх ТММ в транссупераквальном элементарном ландшафте (разрез 6) промышленной катены.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авессаломова И.А. Катенарная геохимическая организация таежных ландшафтов Восточно-Европейской равнины // Геохимия ландшафтов и география почв. 100 лет со дня рождения М.А. Глазовской. М.: АПР, 2012. С. 97–117.
- 2. *Баргальи Р*. Биогеохимия наземных растений. Пер. с англ. М.: ГЕОС, 2005. 457 с.
- 3. Безуглая Э.Ю., Смирнова И.В. Воздух городов и его изменения. СПб: Астерион, 2008. 254 с.
- Богатырев Л.Г. Почвоведение. Почва и почвообразование / Под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. М.: Высшая школа, 1988. Ч. 1. 400 с.
- 5. Водяницкий Ю.Н. Минералогия и геохимия марганца (обзор литературы) // Почвоведение. 2009. № 10. С. 1256–1265.
- Водяницкий Ю.Н. Роль соединений железа в закреплении тяжелых металлов и металлоидов в почвах (обзор литературы) // Почвоведение. 2010. № 5. С. 558–572.
- 7. Геннадиев А.Н., Жидкин А.П. Типизация склоновых сопряжений почв по количественным проявлениям смыва-намыва вещества // Почвоведение. 2012. № 1. С. 21–31.
- Геохимия окружающей среды / Под ред. Ю.Е. Саета и др. М.: Недра, 1990. 335 с.
- Глазовская М.А. Геохимические барьеры в почвах: типология, функциональные особенности и экологическое значение // Геохимия ландшафтов и география почв. 100 лет М.А. Глазовской. М.: АПР, 2012. С. 26–44.
- Глазовская М.А., Касимов Н.С., Перельман А.И. Основные понятия геохимии ландшафтов, существенные для фонового мониторинга // Ландшафтногеохимические основы фонового мониторинга природной среды. М.: Наука, 1989. С. 8–25.
- ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы (ССОП). Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.
- Государственная геологическая карта СССР. Карта дочетвертичных отложений масштаба 1 : 200000. М., 1967.

- Государственная геологическая карта СССР. Карта четвертичных отложений масштаба 1 : 200000. М., 1967.
- 14. Зайдельман Ф.Р., Никифорова А.С. Генезис и диагностическое значение новообразований почв лесной и лесостепной зон. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 220 с.
- 15. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 437 с.
- 16. Карпухин М.М., Ладонин Д.В. Влияние компонентов почвы на поглощение тяжелых металлов в условиях техногенного загрязнения // Почвоведение. 2008. № 11. С. 1388–1398.
- Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. Геохимия ландшафтов Восточной Москвы. М.: АПР, 2016. 276 с.
- Касимов Н.С., Самонова О.А. Катенарная ландшафтно-геохимическая дифференциация // География, общество, окружающая среда. Функционирование и современное состояние ландшафтов. М.: Городец, 2004. Т. II. С. 479–489.
- Кошелева Н.Е., Кузьминская Н.Ю., Терская Е.В. Засоление и осолонцевание городских почв из-за применения противогололедных реагентов (на примере Западного административного округа Москвы) // Инженерные изыскания. 2017. № 6–7. С. 64–77.
- 20. Кошелева Н.Е., Власов Д.В. Природные и техногенные факторы аккумуляции висмута и кадмия в почвах Восточного округа Москвы // Сб. научных трудов по мат-лам 6-ой Всеросс. научно-практ. конф. "Экологические проблемы промышленных городов". Саратов, 10–12 апреля 2013 г. Саратов: Взд-во СГТУ, 2013. Т. 1. С. 212–216.
- 21. Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Власов Д.В. Факторы накопления тяжелых металлов и металлоидов на геохимических барьерах в городских почвах // Почвоведение. 2015. № 5. С. 536–553.
- Кузьменкова Н.В., Кошелева Н.Е., Асадулин Э.Э. Тяжелые металлы в почвах и лишайниках тундровой и лесотундровой зон на северо-западе Кольского полуострова // Почвоведение. 2015. № 2. С. 244–256.
- Кузьминская Н.Ю., Кошелева Н.Е., Капустина И.С., Терская Е.В. Механизмы формирования и параметры техногенных геохимических аномалий в почвах г. Серпухова // Доклады МНТОРЭС им. А.С. Попова. Проблемы экоинформатики. 2018. Вып. XIII. С. 217–222.
- 24. Левит Р.Л., Кудрявцева В.А., Шигаева Т.Д. Влияние основных катионов природных вод на сорбцию цинка(II), кадмия(II), свинца(II) и меди(II) оксидом алюминия и каолином // Биосфера, 2014. Т. 6. № 4. С. 382–387.
- 25. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. М.: Астрея-2000, 1999. 768 с.
- 26. Самонова О.А., Асеева Е.Н. Латеральное распределение металлов в составе гранулометрических фракций почв лесных катен (Смоленско-Московская возвышенность) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2009. № 3. С. 58–65.
- 27. Самонова О.А., Шахпендерян Е.А. Дифференциация валовых и подвижных форм тяжелых металлов в илистой фракции дерново-подзолистой почвы //

ПОЧВОВЕДЕНИЕ № 8 2021

Тяжелые металлы в окружающей среде. Пущино, 1997. С. 69–78.

- Семенков И.Н., Касимов Н.С., Терская Е.В. Латеральная дифференциация форм соединений металлов в почвенных суглинистых катенах центра Западно-Сибирской равнины // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2019. № 3. С. 25–37.
- Экологическая ситуация в городе Серпухове и перспективы ее улучшения. М.: ПОЛТЕКС, 2000, 228 с.
- Экология города / Под ред. А.С. Курбатовой, В.Н. Башкина, Н.С. Касимова. М.: Научный мир, 2004. 624 с.
- Charlesworth S.M., De Miguel E., Ordoñez A. A review of the distribution of particulate trace elements in urban terrestrial environments and its application to considerations of risk // Environ. Geochem. Health. 2011. V. 33. P. 103–123. https://doi.org/10.1007/o10652.010.0225.7
  - https://doi.org/10.1007/s10653-010-9325-7
- Chisholm-Brause C.J., Hayes K.F., Roe A.L. et al. Spectroscopic investigation of Pb(II) complexes at the γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / water interface // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. P. 1897–1909.
- 33. *Demetriades A., Birke M.* Urban geochemical mapping manual: Sampling, Sample preparation, Laboratory analysis, Quality control check, Statistical processing and Map plotting. Brussels: EuroGeoSurveys, 2015. 162 p.

http://www.eurogeosurveys.org/wp-content/uploads/2015/10/Urban\_Geochemical\_Mapping\_Manual.pdf

34. Gietl J.K., Lawrence R., Thorpe A.J., Harrison R.M. Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road // Atmos. Environ. 2010. V. 44. P. 141–146. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.016

- 35. Grigoratos T., Martini G. Brake wear particle emissions: a review // Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. V. 22. P. 2491–2504. https://doi.org/10.1007/s11356-014-3696-8
- 36. Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability / Ed. B.J. Alloway. Dordrecht: Springer Science+Buiness Media, 2013. 613 p.
- 37. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome. 2014. 181 p.
- Kosheleva N.E., Kasimov N.S., Timofeev I.V. Potentially toxic elements in urban soil catenas of W-Mo (Zakamensk, Russia) and Cu-Mo (Erdenet, Mongolia) mining areas // J. Soils & Sedim. 2018. V. 18. P. 318– 2334.

https://doi.org/10.1007/s11368-017-1897-8

- Limbeck A., Puls C. Particulate Emissions from On-Road Vehicles / Urban Airborne Particulate Matter. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2010. P. 63–79. https://doi.org/10.1007/978-3-642-12278-1\_4
- 40. Pant P, Harrison R.M. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review // Atmos. Environ. 2013. V. 77. P. 78–97. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.028
- Sommer M., Schlichting E. Archetypes of catenas in respect to matter A concept for structuring and grouping catenas // Geoderma. 1997. V. 76. P. 1–33. https://doi.org/10.1016/S0016-7061(96)00095

# Distribution of Heavy Metals and Metalloids in Soil Catenas of the City of Serpukhov

N. E. Kosheleva<sup>1, \*</sup>, N. Yu. Kuzminskaya<sup>2</sup>, and E. V. Terskaya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia <sup>2</sup>LLC Gazprom Geotechnologies, Moscow, 123290 Russia \*e-mail: natalk@mail.ru

The features of the lateral and vertical distribution of the total contents and and concentrations of mobile (AAB extract at pH 4.8) forms of heavy metals and metalloids (**HMMs**) in two heterogeneous soil-geochemical catenas of the city of Serpukhov (Moscow region) located in the industrial and park-recreational land-use zones, were studied. The total content of V, Co, Ni, As, Mo, Sb, W, Fe is characterized by the median-accumulative type of lateral differentiation with maximum accumulation coefficients L of 2-2.4. HMMs accumulate at chemisorptive, biogeochemical, and alkaline lateral geochemical barriers. Lateral differentiation of mobile HMMs (L 0.1-7.4) in the catenas is more contrasting than that of total HMMs (L 0.2-2.4). The change in redox conditions has the greatest effect on the content of mobile HMMs; therefore, maximum concentrations of mobile forms of Mn, Zn, Cu, and Cr in the "park-recreational" catena and Fe and Mn in the "industrial" catena are confined to super-aquatic landscapes. The main types of vertical differentiation of the total HMMs content for the "park-recreational" catena are: uniform (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Sb, W) and regressive, with a maximum in the lower horizon (Bi, Pb, As, Ba). The "industrial" catena is characterized by the surface-accumulative distribution of the total content of Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, and Bi. With an increase in anthropogenic load, the contrast of lateral and vertical distribution of HMMs increases by 1.3-2.2 times.

*Keywords:* elementary geochemical landscapes, mobile forms, accumulation, geochemical barriers, urban soils