

СТАНИСЛАВ СЕРГЕЕВИЧ РЯЗАНОВ

научный сотрудник лаборатории экологии почв, Институт проблем экологии и недропользования АН РТ (Казань, Российская Федерация)

RStanislav.soil@yandex.ru

ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ИВАНОВ

кандидат биологических наук, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией биогеохимии, Институт проблем экологии и недропользования АН РТ (Казань, Российская Федерация)

water-1f@mail.ru

ВАЛЕНТИНА ИВАНОВНА КУЛАГИНА

кандидат биологических наук, заведующий лабораторией экологии почв, Институт проблем экологии и недропользования АН РТ (Казань, Российская Федерация)

viksoil@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ И ПОДВИЖНОСТЬ МЕДИ, ХРОМА И НИКЕЛЯ В ГУМУСОВЫХ ГОРИЗОНТАХ ПОЧВ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

Проведено геохимическое обследование и выполнена оценка уровня загрязнения гумусовых горизонтов естественных, пахотных и городских почв Республики Татарстан соединениями меди, хрома и никеля. С помощью метода регрессионных деревьев изучена структура зависимости содержания и подвижности тяжелых металлов от содержания органического вещества, физической глины, Fe, Mn и актуальной кислотности. Региональный фоновый уровень металлов в гумусовых горизонтах почв составляет: Cu – $16,4 \pm 7,8$ мг/кг, Cr – $23,3 \pm 12,7$ мг/кг, Ni – $29,8 \pm 18,8$ мг/кг. Зоны повышенного содержания Cu и Ni приурочены к Бугульминской и Восточно-Закамской климато-географическим зонам, Cr – к восточной части Предкамской, северо-западу Предволжской и Бугульминской зонам. Отмечено повышение валового содержания Cr в сельскохозяйственных почвах по сравнению с естественными почвами. Установлено значительное загрязнение медью почв в городах Альметьевск, Казань и Набережные Челны. Структура почвенно-геохимических связей Ni и Cu отличается незначительно – их концентрация зависит от содержания марганца, а подвижность ограничивается соединениями железа. Поведение и содержание в гумусовых горизонтах хрома определяется его сродством с соединениями железа.

Ключевые слова: тяжелые металлы, почвы, оценка загрязнения, Татарстан

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение почв тяжелыми металлами – постоянно возрастающая угроза безопасности продуктов питания и, как следствие, здоровью животных и человека [26]. В современных условиях существуют два источника тяжелых металлов в почвах: естественный привнос в результате выветривания почвообразующих пород и антропогенные источники, такие как транспорт, промышленные предприятия, сельскохозяйственное использование земель [9], [12]. Антропогенными источниками хрома и меди служат объекты химической и металлургической промышленности, причем установлено, что 78 % использованного хрома в итоге поступает в окружающую среду [17]. Масштабы поступления хрома в окружающую среду оцениваются в $2630 * 10^3$ т/год [3]. Опасность никелевого загрязнения обуславливается нефтедобывающей специализацией юго-восточных районов Татарстана, поскольку данный металл является попутным поллютантом при добыче и переработке нефти [6].

Попадая в почву, тяжелые металлы закрепляются в верхнем почвенном слое гумусовыми веществами, глинистыми минералами и пр. [25]. Почвенно-геохимические зависимости, однако, могут быть нелинейными и включать взаимодействия высокого порядка, что усложняет применение статистических методов для выявления значимых моделей концентрации и поведения металлов в почвах [11]. Дополнительным эффектом накладывается антропогенный фактор почвообразования: сельскохозяйственная деятельность вследствие изменения почвенных свойств влияет на аккумуляцию и мобильность тяжелых металлов и вместе с тем является дополнительным их источником [2].

Цель работы – дать геохимическую оценку территории Республики Татарстан (РТ) в отношении фонового содержания и уровня загрязнения почв медью, хромом и никелем с учетом почвенно-геохимических взаимодействий в условиях различных типов землепользования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Область исследования

Исследование проводилось в пределах РТ, расположенной на территории Среднего Поволжья ($55^{\circ}20'36.1''$ N; $50^{\circ}47'31.7''$ E) на площади 67 847 кв. км. Климат региона умеренно континентальный с небольшими различиями в пределах отдельных климато-географических районов (рис. 1б). Средняя годовая температура воздуха составляет $2-3,1^{\circ}\text{C}$, годовая сумма осадков – 460–540 мм. Рельеф – возвышенная ступенчатая равнина, расчлененная густой сетью речных долин¹. Почвенный покров, согласно классификации 1977 года, представлен следующими типами: подзолистые (17 %), серые лесные (32,4 %), черноземы (39,7 %), дерново-карбонатные (3,1 %) [5]. В пределах республики выделяются несколько основных типов землепользования: земли сельскохозяйственного назначения (67 %), населенных пунктов (5,2 %), водного фонда (6,5 %), особо охраняемых территорий (0,5 %) и лесного фонда (18,0 %) [1].

Промышленный профиль республики определяют нефтегазохимический комплекс, машиностроительные предприятия, предприятия радио- и электроприборостроения. Главные промышленные центры республики – города Казань, Набережные Челны, Нижнекамск, Зеленодольск, Елабуга².

Почвенные данные

На территории РТ было исследовано 1170 точек (рис. 1а). В каждой точке отбиралась одна смешанная проба из поверхностного горизонта почв методом конверта: на пашне – из горизонта Апах, в естественных ландшафтах (лес, луг) – из горизонта А1, в урбанизированных ландшафтах – с глубины 0–20 см. В почвенных образцах по стандартным методикам определялись следующие показатели: гранулометрический состав, pH водной вытяжки, содержание гумуса по Тюрину. Для анализа содержания и подвижности тяжелых металлов (Cu, Cr и Ni) в работе использовались измерения двух почвенных вытяжек. Первая – экстракция с помощью ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4,8³, которая позволяет оценить содержание подвижных форм тяжелых металлов. Вторая – экстракция 5-молярной азотной кислотой с кипячением, которая использовалась для оценки валового содержания Cu, Cr, Ni, а также Fe и Mn⁴. Стоит отметить, что при использовании данной вытяжки корректнее говорить о «псевдоваловом» содержании, поскольку доля извлекаемых металлов в зависимости от геохимических свойств элемента и характера органо-минеральной матрицы может составлять менее 75 % от их фактического содержания. Тем не менее использование данной вытяжки применяется природоохранными службами РФ при оценке уровня общего загрязнения почв и донных отложений,

что сохраняет актуальность полученных значений с практической точки зрения. Далее в работе эта форма металлов обозначается как «валовая».

Конечное определение металлов в растворе проводилось атомно-абсорбционным методом на приборе AAnalyst-400 «Perkin Elmer» (США).

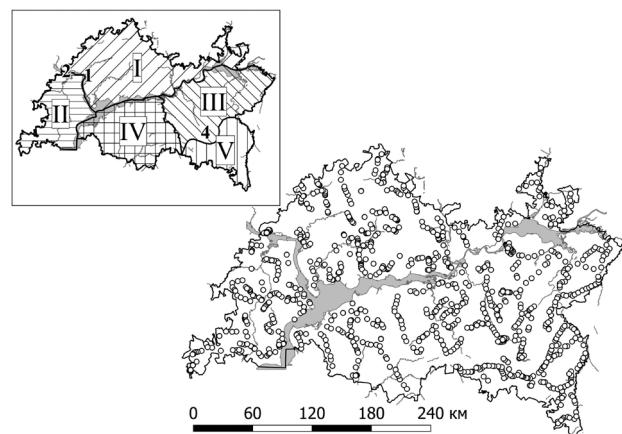


Рис. 1. Расположение точек отбора образцов и климато-географическое районирование РТ: I – Предкамье, II – Предволжье, III – Восточное Закамье, IV – Западное Закамье, V – Бугульминский р-н. Арабскими цифрами на карте обозначено расположение городов: 1 – Казань, 2 – Зеленодольск, 3 – Набережные Челны, 4 – Альметьевск

Тип землепользования (ТЗ) устанавливается в зависимости от места отбора почвенных образцов: с/х – почвы сельскохозяйственного использования, естественный – почвы, не используемые в с/х деятельности (целинные, луговые и лесные), урбанизированный – образцы отобраны на территории городов. Распределение образцов по почвенным типам и условиям землепользования представлено в табл. 1. Подзолистые (П), аллювиальные дерновые насыщенные (Адн) и аллювиальные луговые насыщенные (Алн) почвы представлены в основном естественным типом землепользования (см. табл. 1). Большинство черноземов (Ч), серых лесных (Л) и дерново-карбонатных почв (Дк) представлено пахотными горизонтами земель с/х назначения. Городские почвы объединены в тип урбанизованных (Урб).

Таблица 1
Количество образцов по типам землепользования

| Типы почв | Типы землепользования | | |
|---------------------|-----------------------|-----|----------------------|
| | естествен- ный | с/х | урбаниз- рованный |
| Подзолистые | 38 | 8 | 0 |
| Серые лесные | 155 | 367 | 0 |
| Черноземы | 31 | 217 | 0 |
| Дерново-карб. | 55 | 110 | 0 |
| Аллюв. дерн. насыщ. | 61 | 4 | 0 |
| Аллюв. луг. насыщ. | 29 | 7 | 0 |
| Урбанизованные | 0 | 0 | 74 |

Оценка регионального геохимического фона и оценка загрязнения

Оценка фонового уровня – необходимый этап в изучении загрязнения природных сред, включая почвы, тяжелыми металлами. Эта задача может вызывать определенные трудности, связанные с выбором значения, которое можно считать фоном. К тому же геохимический фоновый уровень является скорее диапазоном значений, а не неким абсолютным числом [13]. В нашей работе использовался статистический (непрямой) метод медианного абсолютного отклонения (median absolute deviation, MAD), устойчивый к нарушениям нормальности распределения значений [12]. В этом случае диапазон фоновых значений оценивается как $Me \pm 2MAD$ ($MAD = Me(|X_i - Me(X)|)$), где Me – медиана содержания элемента в почвах.

Для оценки степени загрязнения в работе использовался однофакторный коэффициент концентрации, который вычисляется как соотношение содержания элемента в почвенном образце (C_i , мг/кг) к фоновому уровню ($C_{i\phi}$, мг/кг) [18]:

$$Kk_i = C_i / C_{i\phi}. \quad (1)$$

Деревья регрессии

Количественная оценка влияния почвенных свойств на содержание и подвижность тяжелых металлов необходима как для задач мониторинга, так и экологического моделирования. В то же время подобный анализ значительно ограничен сложностью взаимодействий в почвенной системе [17]. Деревья регрессии хорошо подходят для моделирования сложных, в том числе нелинейных, взаимодействий между исследуемым параметром и независимыми переменными [15]. Результатом применения метода деревьев регрессии являются легко интерпретируемые модели, представляющие собой набор правил вида «если..., то...». Недостатком метода деревьев регрессии является то, что они обладают высоким параметром дисперсии, то есть существует множество реализаций дерева регрессии, дающих одинаковый результат, а добавление или удаление дополнительных данных способно коренным образом изменить структуру дерева [15].

Использованное ПО

Статистический анализ данных проводился с помощью пакета R [21]. Вариограммный анализ и пространственная интерполяция выполнены при помощи пакета «gstat» [19], метод деревьев регрессии – при помощи пакета «tree» [24]. Финальное оформление карт реализовано в геоинформационной системе QGIS [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Cu, Cr и Ni в почвах

В табл. 2 представлены основные статистические показатели свойств обследованных почв. Из-за выраженной кластеризованности в схеме

пробоотбора (особенно плотно точки отбора сгруппированы на территории городов (см. рис. 1)) для получения несмешанных оценок среднего, дисперсии и коэффициента вариации проведена полигональная декластеризация значений [14]. Распределение показателей не подчиняется закону нормального распределения, и для дальнейшего анализа использовались непараметрические критерии (см. табл. 2). Неоднородность почвенно-климатических условий территории отразилась на высоких значениях коэффициентов вариации почвенных параметров.

Таблица 2

Описательная статистика почвенных свойств

| Показатели | min | max | Me | M | sd | Cv, % |
|-------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Гумус (%) | 0,2 | 16,2 | 5,5 | 5,4 | 2,75 | 50,1 |
| Физ. глина (%) | 3,4 | 73,6 | 41,3 | 41,2 | 13,32 | 30,8 |
| pH водн. | 4,8 | 8,8 | 7,0 | 7,0 | 0,75 | 10,2 |
| Fe (мг/кг) | 775 | 89830 | 17980 | 20312 | 9120 | 44,9 |
| Mn (мг/кг) | 49,8 | 3344,4 | 601,2 | 678,5 | 348 | 51,3 |
| Cu вал. (мг/кг) | 0,3 | 143,2 | 19,0 | 19,6 | 9,4 | 47,8 |
| Cu подв. (мг/кг) | 0,0 | 20,3 | 0,2 | 0,2 | 0,5 | 245,3 |
| Cu подв. /Cu вал. | 0,000 | 0,500 | 0,008 | 0,014 | 0,023 | 170,4 |
| Cr вал. (мг/кг) | 1,8 | 93,1 | 28,7 | 29,8 | 11,9 | 39,9 |
| Cr подв. (мг/кг) | 0,0 | 11,3 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 132,3 |
| Cr подв. /Cr вал. | 0,000 | 0,288 | 0,006 | 0,010 | 0,015 | 151,7 |
| Ni вал. (мг/кг) | 0,8 | 142,4 | 36,0 | 37,8 | 18,1 | 47,9 |
| Ni подв. (мг/кг) | 0,0 | 5,6 | 0,7 | 0,8 | 0,5 | 65,4 |
| Ni подв. /Ni вал. | 0,001 | 0,429 | 0,019 | 0,026 | 0,022 | 86,6 |

Примечание. min – минимальное значение выборки; max – максимальное значение; Me – медиана выборки; M – выборочное среднее; sd – стандартное отклонение; cv – коэффициент вариации.

Среднее содержание Cu в почвах Татарстана слабо отличается от общемировых оценок для почв – 20 мг/кг, по А. П. Виноградову, и 25 мг/кг, по данным Riemann и Caritat [4], [22]. Мировые оценки содержания в почвах Cr значительно превышают среднее содержание в почвах РТ: по данным Riemann и Caritat, кларк хрома в почвах составляет 80 мг/кг [22]; Виноградов дает оценку в 200 мг/кг, в более поздних работах эта цифра признана завышенной и приводится значение в 70 мг/кг [3], [4], [22]. Содержание Ni в почвах РТ совпадает с оценкой Виноградова (40 мг/кг) и несколько превышает кларк, приведенный у Riemann и Caritat (20 мг/кг) [4], [22].

Для оценки пространственного распределения концентраций рассматриваемых металлов в верхнем почвенном горизонте проведена интерполяция значений методом ординарного кrigинга с корректировкой сглаживающего эффекта [23].

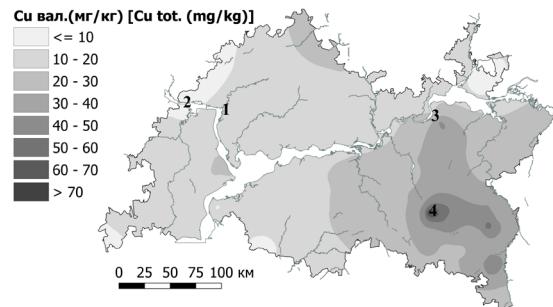
Пространственная структура валового содержания меди, хрома и никеля описывается изотропными вариограммами с наличием регионального тренда. Параметры моделей вариограмм представлены в табл. 3.

Таблица 3

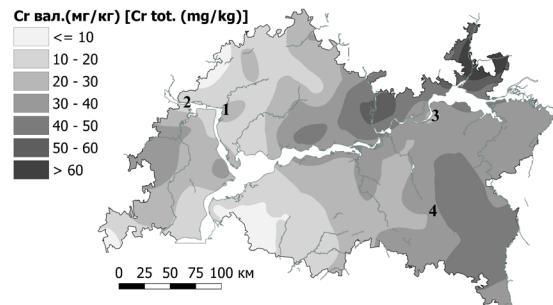
Параметры вариограмм для пространственной интерполяции

| Элементы | Модели | Ошибки подгонки | Размах (км) | nugget | sill | nugget/sill |
|----------|--------|-----------------|-------------|--------|------|-------------|
| Cu | Sph | 2,06E-07 | 270,9 | 0,45 | 6,60 | 0,06 |
| Cr | Sph | 7,24E-08 | 136,8 | 0,59 | 0,34 | 0,63 |
| Ni | Lin | 1,17E-07 | 201,3 | 0,27 | 0,67 | 0,29 |

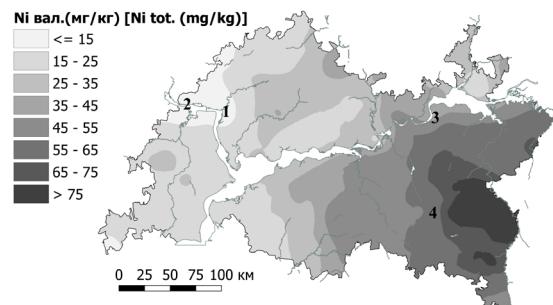
Содержание меди обладает сильной пространственной зависимостью – соотношение наггет-к-порогу меньше 0,25 [10]. Содержание хрома и никеля обладает средней пространственной зависимостью (см. табл. 3). Высокая вариабельность на малых расстояниях (сильный наггет-эффект) объясняется малой плотностью точек отбора образцов – среднее расстояние между соседними точками составляет 1800 м. Итоговые карты пространственной вариабельности содержания Cu, Cr и Ni представлены на рис. 2.



a)



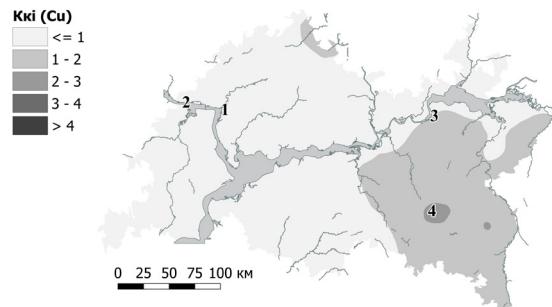
b)



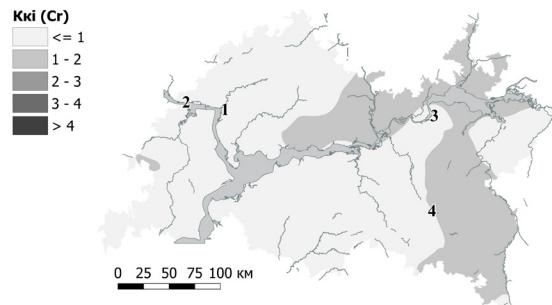
d)

На территории РТ зона повышенного содержания Ni и Cu в почвах приурочена к Восточно-Закамской и Бугульминской климато-географическим зонам (рис. 2а, 2д). Области наибольшего содержания меди также совпадают с расположением крупных промышленных городов республики: Альметьевск и Набережные Челны. Распределение Cr более неоднородно, максимальные концентрации в гумусовых горизонтах наблюдаются для восточной части Предкамья, северо-запада Предволжья и Бугульминской климато-географической зоны (рис. 2в).

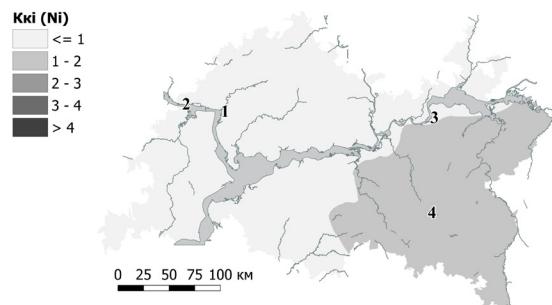
Будучи интегральным показателем условий окружающей среды, тип почвы определяет общее содержание и подвижность тяжелых металлов в почвах [7]. Непараметрический дисперсионный анализ по Краскелу – Уоллису показал наличие значимых различий между типами почв как по валовому содержанию, так и по коэффициенту подвижности всех рассматриваемых металлов (табл. 4).



a)



b)



e)

Рис. 2. Пространственное распределение валового содержания и коэффициента концентрации металлов (Кci) в почвах РТ. Цифрами на карте обозначено расположение городов:
1 – Казань, 2 – Зеленодольск, 3 – Набережные Челны, 4 – Альметьевск

Таблица 4
Содержание и подвижность Cu, Cr и Ni
по типам почв

| Тип почвы | min | Ме | max | min | Ме | max |
|---------------------|---------|------|-------|------------------|-------|-------|
| | Cu вал. | | | Cu подв./Cu вал. | | |
| Подзолистые | 0,3 | 8,1 | 17,9 | 0,004 | 0,025 | 0,500 |
| Серые лесные | 4,0 | 16,9 | 74,4 | 0,000 | 0,009 | 0,170 |
| Черноземы | 4,0 | 21,4 | 89,3 | 0,000 | 0,004 | 0,036 |
| Дерново-карб. | 5,3 | 24,0 | 123,8 | 0,000 | 0,006 | 0,051 |
| Аллюв. дерн. насыщ. | 0,6 | 15,6 | 40,0 | 0,003 | 0,020 | 0,228 |
| Аллюв. луг. насыщ. | 6,2 | 19,6 | 31,0 | 0,005 | 0,016 | 0,049 |
| Урбаноземы | 2,1 | 29,1 | 143,2 | 0,000 | 0,012 | 0,222 |
| | Cr вал. | | | Cr подв./Cr вал. | | |
| Подзолистые | 1,8 | 19,6 | 61,6 | 0,001 | 0,012 | 0,270 |
| Серые лесные | 6,1 | 26,7 | 89,2 | 0,000 | 0,006 | 0,288 |
| Черноземы | 5,6 | 29,8 | 67,5 | 0,000 | 0,004 | 0,041 |
| Дерново-карб. | 8,0 | 34,9 | 93,1 | 0,000 | 0,006 | 0,052 |
| Аллюв. дерн. насыщ. | 4,9 | 23,8 | 53,3 | 0,000 | 0,009 | 0,077 |
| Аллюв. луг. насыщ. | 6,2 | 29,6 | 84,0 | 0,001 | 0,008 | 0,122 |
| Урбаноземы | 6,7 | 26,7 | 65,6 | 0,000 | 0,014 | 0,126 |
| | Ni вал. | | | Ni подв./Ni вал. | | |
| Подзолистые | 2,0 | 16,7 | 37,3 | 0,001 | 0,045 | 0,259 |
| Серые лесные | 8,3 | 30,6 | 139,6 | 0,003 | 0,024 | 0,146 |
| Черноземы | 6,2 | 47,8 | 142,4 | 0,004 | 0,012 | 0,066 |
| Дерново-карб. | 11,8 | 51,0 | 131,4 | 0,002 | 0,013 | 0,130 |
| Аллюв. дерн. насыщ. | 3,8 | 31,5 | 77,3 | 0,002 | 0,025 | 0,143 |
| Аллюв. луг. насыщ. | 9,4 | 34,7 | 78,1 | 0,004 | 0,027 | 0,070 |
| Урбаноземы | 0,8 | 41,5 | 90,8 | 0,004 | 0,017 | 0,429 |

Валовое содержание Cu в гумусовых горизонтах возрастает в ряду почв $\Pi <<_{(p < 0,01)} \text{Адн} = =_{(p = 0,45)} \text{Л} =_{(p = 0,29)} \text{Алн} =_{(p = 0,45)} \text{Ч} <<_{(p < 0,01)} \text{Дк} = =_{(p = 0,45)} \text{Урб}$, где в скобках указан уровень значимости между соседними сравниваемыми типами согласно критерию Данна. Медь наименее подвижна в черноземах и дерново-карбонатных почвах: $\text{Ч} <<_{(p < 0,01)} \text{Дк} <<_{(p < 0,01)} \text{Л} =_{(p = 0,14)} \text{Урб} = =_{(p = 0,14)} \text{Алн} =_{(p = 0,67)} \text{Адн} =_{(p = 0,67)} \text{П}$.

Валовое содержание Cr слабо варьирует в зависимости от почвенного типа (см. табл. 4). Исключением является дерново-карбонатная почва, где наблюдается наибольшая концентрация хрома, значимо превышающая остальные типы почв ($p < 0,01$). Коэффициент подвижности Cr подв./Cr вал. также плавно изменяется от типа к типу с минимумом в черноземах ($\text{Ч} =_{(p = 0,06)} \text{Дк}$ и $\text{Ч} <<_{(p < 0,01)} \text{Л} =_{(p = 1,0)} \text{Алн}$) и максимумом в подзолистых и городских почвах ($\text{П} =_{(p = 1,0)} \text{Урб}$ и $\text{Алн} <<_{(p < 0,01)} \text{Урб}$).

Ряд типов почв, ранжированный по содержанию Ni, имеет вид: $\text{П} <<_{(p < 0,01)} \text{Л} =_{(p = 1,0)} \text{Адн} = =_{(p = 1,0)} \text{Алн} =_{(p = 1,0)} \text{Урб} <<_{(p < 0,01)} \text{Ч} <<_{(p < 0,01)} \text{Дк}$. Ряд почв, ранжированный по увеличению подвижности никеля, схож с рядом подвижности меди и имеет вид: $\text{Ч} <_{(p = 0,02)} \text{Дк} =_{(p = 0,06)} \text{Урб} <_{(p = 0,02)} \text{Л} =_{(p = 1,0)} \text{Адн} =_{(p = 1,0)} \text{Алн} =_{(p = 0,08)} \text{П}$.

Влияние сельскохозяйственной деятельности на содержание и подвижность меди в почвах практически не проявляется: значимые различия между гумусовыми горизонтами естественных почв и пахотными горизонтами сельскохозяйственных почв согласно критерию Уилкоксона наблюдается только для подзолистых почв ($W = 64$, $p = 0,01$) (рис. 3а).

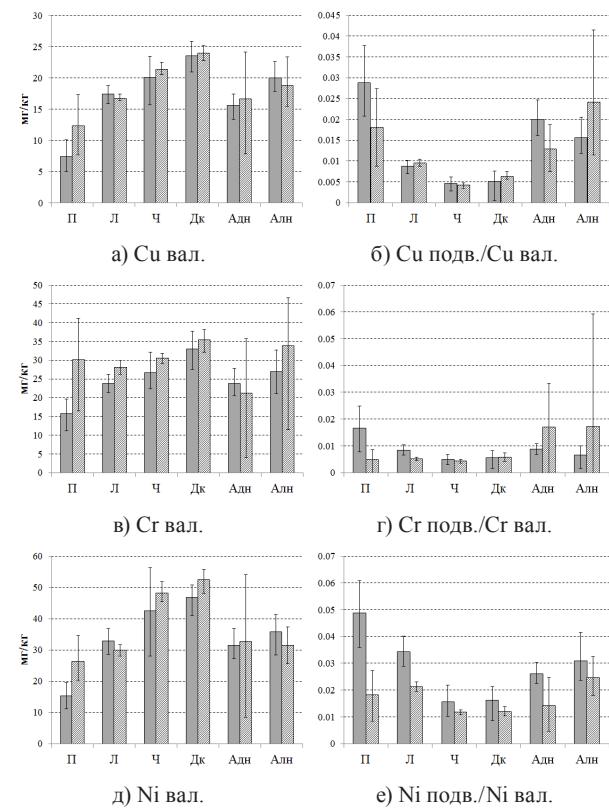


Рис. 3. Валовое содержание и подвижность Cu, Cr и Ni в почвах при различных типах землепользования: сплошной заливкой обозначен естественный ТЗ, штриховкой – с/х ТЗ. Усами на графиках обозначены 95 % доверительные интервалы

Содержание хрома выше при сельскохозяйственном использовании для подзолистых ($W = 60$, $p < 0,01$), серых лесных ($W = 20895$, $p < 0,01$), черноземов ($W = 2447$, $p = 0,01$) и дерново-карбонатных ($W = 2379$, $p = 0,03$) почв, что может быть свидетельством его привноса с основными и микроудобрениями (рис. 3в). Коэффициент подвижности хрома значимо снижается в результате сельскохозяйственной деятельности в подзолистых ($W = 241$, $p < 0,01$) и серых лесных ($W = 34154$, $p < 0,01$) почвах (рис. 3г).

Значимые различия между двумя типами землепользования по содержанию никеля в верхнем почвенном слое, как и в случае меди, характерны только для подзолистых почв ($W = 76$, $p = 0,03$) (рис. 3д). Снижение коэффициента подвижности никеля при активном сельскохозяйственном использовании наблюдается для большинства типов почв: подзолистые ($W = 251$, $p < 0,01$), серые

лесные ($W = 38628$, $p < 0,01$), чернозем ($W = 4189$, $p = 0,03$), дерново-карбонатные ($W = 3756$, $p = 0,01$) и аллювиальные дерновые насыщенные ($W = 202$, $p = 0,03$) почвы (рис. 3е).

Региональный геохимический фон и оценка загрязнения почв

Для расчета региональных фоновых уровней тяжелых металлов использованы образцы зональных типов почв (подзолистые, серые лесные, черноземы), не затронутых сельскохозяйственной деятельностью. Незональные типы почв (дерново-карбонатные, аллювиальные) исключены для устранения влияния аномальных зон, связанных с выходом карбонатных пород и привносом с аллювиальными отложениями.

Региональные фоновые уровни тяжелых металлов в почвах, рассчитанные по образцам гумусовых горизонтов, составляют: $Cu = 16,4 \pm 7,8$ мг/кг, $Cr = 23,3 \pm 12,7$ мг/кг, $Ni = 29,8 \pm 18,8$ мг/кг.

На основе верхнего порога фоновых значений рассчитаны коэффициенты концентрации металлов в почвах, численные значения которых характеризуют тот или иной уровень загрязнения (см. рис. 2б, г, е). Большая часть территории РТ характеризуется как чистая – площадь территории с коэффициентом концентрации $K_{K_i} \leq 1$ занимает 71,5 % для меди, 71,4 % для хрома и 66,1 % в случае никеля. Область с коэффициентом концентрации $1 < K_{K_i} \leq 2$, характеризуемая как потенциально загрязненная, составляет 27,8, 28,6 и 33,9 % для Cu , Cr и Ni соответственно. Площадь территорий с $K_{K_i} > 2$ занимает менее 1 % для всех исследуемых металлов. Распределение значений K_{K_i} по типам землепользования (в процентах от количества проб) представлено в табл. 5.

Таблица 5

Распределение значений K_{K_i} по типам землепользования в %

| Типы ЗП | $0 < P_i \leq 1$ | $1 < P_i \leq 2$ | $2 < P_i \leq 3$ | $3 < P_i \leq 4$ | $4 < P_i \leq 5$ | $5 < P_i$ |
|------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------|
| | Cu | | | | | |
| Все типы | 75,6 | 22,5 | 1,1 | 0,5 | 0,2 | 0,2 |
| естествен. | 79,0 | 20,2 | 0,5 | 0,3 | 0,0 | 0,0 |
| с/х | 78,1 | 20,1 | 1,0 | 0,6 | 0,1 | 0,1 |
| урбн. | 38,6 | 53,0 | 4,8 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| Cr | | | | | | |
| Все типы | 73,8 | 25,8 | 0,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| естествен. | 78,5 | 21,2 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| с/х | 71,5 | 28,0 | 0,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| урбн. | 72,3 | 27,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ni | | | | | | |
| Все типы | 69,9 | 29,1 | 1,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| естествен. | 74,8 | 24,4 | 0,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| с/х | 68,0 | 30,8 | 1,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| урбн. | 64,6 | 35,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

Схожие пропорции распределения значений коэффициента концентрации в естественных и сельскохозяйственных почвах подтверждает отсутствие значимого регионального антропогенного привноса рассматриваемых металлов, непосредственно связанного с сельскохозяйственной деятельностью. При относительно низких средних значениях коэффициентов концентрации меди в пробах урбанизированных, отобранных на территории городов Альметьевск ($K_{K_i} \text{max} = 5,92$; $K_{K_i} = 1,63$), Казань ($K_{K_i} \text{max} = 4,8$; $K_{K_i} = 1,21$) и Набережные Челны ($K_{K_i} \text{max} = 3,4$; $K_{K_i} = 1,12$), отдельные образцы показывают наличие значительного загрязнения, что указывает на локальный характер загрязнения.

В случае хрома и никеля коэффициент концентрации для городских почв не превышает 1,9 единицы.

Структура геохимических связей

Взаимодействие тяжелых металлов с почвенными компонентами имеет сложную структуру, на которую к тому же накладывается воздействие внешних факторов почвообразования, в том числе типа землепользования. С помощью метода деревьев регрессии была оценена структура почвенно-геохимических связей, определяющих содержание и подвижность тяжелых металлов в гумусовом горизонте почв рассматриваемой территории.

Валовое содержание меди в гумусовых горизонтах возрастает вместе с содержанием марганца и физической глины, причем гранулометрический состав играет более важную роль в нейтральных и кислых почвах (рис. 4а). Подвижность меди в первую очередь ограничивается содержанием соединений железа и гранулометрическим составом почвы: коэффициент подвижности нелинейно снижается, достигая минимума в легкосуглинистых и более тяжелых почвах (рис. 4б). Несмотря на подтверждение биофильности меди многими авторами, в почвах РТ не наблюдается значимой зависимости содержания и подвижности меди от содержания гумуса [7]. Ряд авторов отмечают противоречивость данных о влиянии почвообразовательных процессов на распределение меди и отсутствие четкой связи между количеством меди и содержанием в почве гумуса [8].

В гумусовых горизонтах хром проявляет сильное сродство с железом независимо от типа почвы. Аддитивно на валовое содержание хрома влияет содержание марганца и гранулометрический состав (рис. 4в). Коэффициент подвижности хрома снижается с увеличением содержания соединений железа и физической глины; органическое вещество играет минорную роль в закреплении хрома в верхних горизонтах (рис. 4г).

Структура геохимических связей никеля в почвах схожа с таковой для меди (рис. 4д).

Содержание никеля в гумусовых горизонтах повышается с увеличением содержания марганца. Никель, как и медь, проявляет сидерофильные свойства в гумусовых горизонтах – его подвиж-

ность падает с увеличением содержания железа. Также коэффициент подвижности никеля падает с увеличением актуальной кислотности и утяжелением гранулометрического состава (рис. 4е).

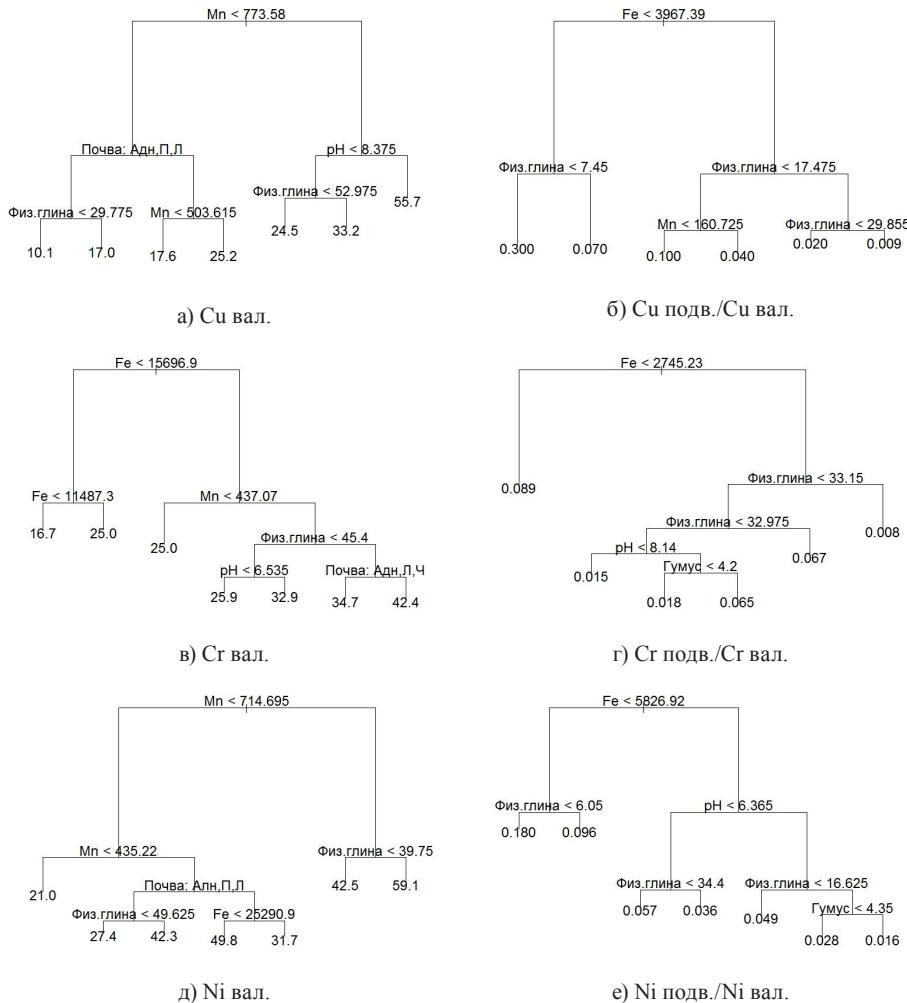


Рис. 4. Структура почвенно-геохимических взаимодействий тяжелых металлов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Почвенный покров естественных и измененных деятельностью человека сельскохозяйственных и урбанизированных территорий РТ в целом характеризуется фоновыми показателями содержания меди и никеля. Превышение их геохимического фона характерно для Восточно-Закамской и Бугульминской климато-географических зон. Для обоих металлов наблюдаются общие черты почвенно-геохимических связей в гумусовых горизонтах почв, где обнаруживается тесное сродство с соединениями марганца. В почвах промышленных центров республики отмечено значимое превышение валового содержания меди по сравнению с почвами природных территорий.

В отношении хрома обследованная территория также характеризуется как незагрязненная. Тем не менее наблюдается статистически значимое повышение содержания хрома в сельскохозяйственных почвах, что требует дополнительного анализа для выявления источников и объемов экзогенного поступления. Пространственное распределение хрома отличается большей неоднородностью – геохимические зоны повышенного содержания наблюдаются в восточной части Предкамья, на северо-западе Предволжья и в Бугульминской климато-географической зоне. В гумусовых горизонтах хром ведет себя преимущественно как сидерофил.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ Атлас Республики Татарстан / Под ред. Г. В. Поздняка СПб.: ОАО «Иван Федоров», 2004. 216 с.

² Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2015 году / Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан; Под ред. Ф. С. Абдулганиева. Казань, 2015. 505 с.

³ Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом: РД 52.18.289-90: утв. ГК СССР по гидрометеорологии. М., 1991.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александрова А. Б., Бережная Н. А., Григорьян Б. Р., Иванов Д. В., Кулагина В. И. Красная книга почв Республики Татарстан / Под ред. Д. В. Иванова. Казань: Фолиант, 2012. 192 с.
- Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в агроландшафте. СПб.: ПИЯФ РАН, 2008. 216 с.
- Водяницкий Ю. Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М.: ГНУ Почвенный институт им. В. В. Докучаева РАСХН, 2008. 86 с.
- Добровольский В. В. Основы биогеохимии. М.: ACADEMIA, 2003. 397 с.
- Егоров В. В., Фридланд В. М., Иванова Е. Н., Розов Н. Н., Носин В. А., Фраев Т. А. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 221 с.
- Кабата-Пендяк А., Пендяк Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 440 с.
- Кауричев И. С., Панов Н. П., Розов Н. Н., Стратонович М. В., Фокин А. Д. Почвоведение. М.: Агропромиздат, 1989. 719 с.
- Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / Под ред. Н. Г. Зырина, Л. К. Садовниковой. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
- Albanese S., De Vivo B., Lima A., Cicchella D., Civitillo D., Cosenza A. Geochemical baseline and risk assessment of the Bagnoli brownfield site coastal sea sediments (Naples, Italy) // J. Geochem. Explor. 2010. № 105. P. 19–33. DOI: 10.1016/j.gexplo.2010.01.007.
- Cambardella C., Moorman T., Novak J., Parkin T., Karlen D., Turco R., Konopka A. Field-Scale Variability of Soil Properties in Central Iowa Soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1994. № 58. P. 1501–1511. DOI: 10.2136/sssaj1994.03615995005800050033x.
- De'ath G., Fabricius K. Classification and regression trees: A powerful yet simple technique for ecological data analysis // Ecology. 2000. № 81 (11). P. 3178–3192. DOI: 10.1890/0012-9658(2000)081.
- Esmaeili A., Moore F., Keshavarzi B., Jafarzadeh N., Kermani M. A geochemical survey of heavy metals in agricultural and background soils of the Isfahan industrial zone, Iran // Catena. 2014. № 12. P. 88–98. DOI: 10.1016/j.catena.2014.05.003.
- Hawkes H., Webb J. Geochemistry in mineral exploration. New York: Harper & Row, 1962. 415 p.
- Isaaks E., Srivastava R. Applied Geostatistics. New York: Oxford University Press, 1989. 589 p.
- James G., Witten D., Hastie T., Tibshirani R. An introduction to Statistical Learning with Applications in R. New York: Springer-Verlag, 2013. 440 p.
- Johnson J., Schewel L., Graedel T. E. The contemporary anthropogenic chromium cycle // Environ. Sci. Technol. 2006. № 40. P. 7060–7069. DOI: 10.1021/es060061i.
- Kheir R., Shomar B., Greve M., Greve M. On the quantitative relationships between environmental parameters and heavy metals pollution in Mediterranean soils using GIS regression-trees: The case study of Lebanon // J. Geochem. Explor. 2014. № 147. P. 250–259. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.05.015.
- Li W., Zhang X., Wu B., Sun S., Chen Y., Pan W., Zhao D., Cheng S. A Comparative Analysis of Environmental Quality Assessment Methods for Heavy Metal-Contaminated Soils // Pedosphere. 2008. № 18 (3). P. 344–352. DOI: 10.1016/S1002-0160(08)60024-7.
- Pebesma E. J. Multivariable geostatistics in S: the gstat package // Computers & Geosciences. 2004. № 30. P. 683–691. DOI: 10.1016/j.cageo.2004.03.012.
- QGIS Development Team. QGIS Geographic Information System. Open Source Geospatial Foundation, 2016 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://qgis.osgeo.org> (дата обращения 28.12.2017).
- R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2016 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.R-project.org/> (дата обращения 28.12.2017).
- Reimann C., De Caritat P. Chemical elements in the environment. Berlin: Springer-Verlag, 1998. 398 p.
- Rezaee H., Asghari O., Yamamoto J. K. On the reduction of the ordinary kriging smoothing effect // Journal of Mining & Environment. 2011. № 2 (2). P. 102–117. DOI: 10.22044/jme.2011.538.
- Ripley B. tree: Classification and Regression Trees. R package version 1.0-37. 2016 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://CRAN.R-project.org/package=tree> (дата обращения 28.12.2017).
- Violante A., Cozzolino V., Peremolov L., Caporale A. G., Pigna M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments // J. Soil. Sci. Plant Nutr. 2010. № 10 (3). P. 268–292. DOI: 10.4067/s0718-95162010000100005.
- Zhong B., Liang T., Wang L., Li K. Application of stochastic models and geostatistical analyses to study sources and spatial patterns of soil heavy metals in a metalliferous industrial district of China // Science of the Total Environment. 2014. № 490. P. 422–434. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.04.127.

Ryazanov S. S., Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use,
Tatarstan Academy of Science (Kazan, Russian Federation)
Ivanov D. V., Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use,
Tatarstan Academy of Science (Kazan, Russian Federation)
Kulagina V. I., Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use,
Tatarstan Academy of Science (Kazan, Russian Federation)

CONTENT AND MOBILITY OF COPPER, CHROME AND NICKEL IN HUMUS HORIZONS OF SOILS IN THE REPUBLIC OF TATARSTAN

A geochemical survey and contamination levels assessment of humus horizons for different land use types (natural, agricultural and urban) was carried out in the territory of the Republic of Tatarstan. The regression trees method was used to evaluate the dependencies of heavy metals content and mobility on the content of organic matter, physical clay, Fe, Mn, and soil pH. The regional

background level of metals was estimated using the samples of natural zonal soils and amounted to 16.4 ± 7.8 mg/kg for Cu, 23.3 ± 12.7 mg/kg for Cr and 29.8 ± 18.8 mg/kg for Ni. The geochemical zones of elevated Ni and Cu content were observed in the eastern Zakamskaya and Bugulminskaya soil-climatic zones of the Republic of Tatarstan. Elevated Cr content was observed in the eastern part of the Predkamskaya, north-western part of the Predvolzhskaya and the Bugulminskaya soil-climatic zones. Cr content in agricultural soils was elevated comparing to natural soils. Significant copper pollution was observed in the soil samples collected in the cities of Kazan, Naberezhnye Chelny and Almeteyevsk. Copper and nickel showed similar structures of geochemical interactions. The total content of Cu and Ni increases with increasing Mn content. The mobility of Cu and Ni in the topsoil was controlled by Fe content. The content and mobility of Cr was determined by its siderophilic properties.

Key words: heavy metals, soils, contamination assessment, geoecology, Tatarstan

REFERENCES

1. Aleksandrova A. B., Berejnaya N. A., Grigoryan B. R., Ivanov D. V., Kulagina V. I. The Red Book of Soils of the Republic of Tatarstan. Kazan, Foliant Publ., 2012. 192 p. (In Russ.)
2. Alekseev Yu. V. Heavy metals in agrolandscape. St. Petersburg, PNPI RAS Publ., 2008. 216 p. (In Russ.)
3. Vodyanitskiy Yu. N. Heavy metals and metalloids in soils. Moscow, RAAS Dokuchaev Soil Science Institute Publ., 2008. 86 p. (In Russ.)
4. Dobrovolskiy V. V. Biogeochemistry basics. Moscow, ACADEMIA Publ., 2003. 397 p. (In Russ.)
5. Egorov V. V., Fridland V. M., Ivanova E. N., Rozov N. N., Nosin V. A., Fraev T. A. Classification and diagnostics of the USSR soils. Moscow, Kolos Publ., 1977. 221 p. (In Russ.)
6. Kabata-Pendias A., Pendias H. Microelements in soils and plants. Moscow, Mir Publ., 1989. 440 p. (In Russ.)
7. Kaurichev I. S., Panov N. P., Rozov N. N., Stratovich M. V., Fokin A. D. Soil science. Moscow, Agropromizdat Publ., 1989. 719 p. (In Russ.)
8. Chemistry of heavy metals, arsenic and molybdenum in soils (N. G. Zyrin, L. K. Sadovnikova, Eds.). Moscow, Moscow State University Publ., 1985. 208 p. (In Russ.)
9. Albane S., De Vivo B., Lima A., Cicchella D., Civitillo D., Cosenza A. Geochemical baseline and risk assessment of the Bagnoli brownfield site coastal sea sediments (Naples, Italy). *J. Geochem. Explor.* 2010. No 105. P. 19–33. DOI: 10.1016/j.gexplo.2010.01.007.
10. Cambardella C., Moorman T., Novak J., Parkin T., Karlen D., Turco R., Konopka A. Field-Scale Variability of Soil Properties in Central Iowa Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1994. No 58. P. 1501–1511. DOI: 10.2136/sssaj1994.03615995005800050033x.
11. De'ath G., Fabricius K. Classification and regression trees: A powerful yet simple technique for ecological data analysis. *Ecology*. 2000. No 81 (11). P. 3178–3192. DOI: 10.1890/0012-9658(2000)081.
12. Esmaeili A., Moore F., Keshavarzi B., Jafarzadeh N., Kermani M. A geochemical survey of heavy metals in agricultural and background soils of the Isfahan industrial zone, Iran. *Catena*. 2014. No 12. P. 88–98. DOI: 10.1016/j.catena.2014.05.003.
13. Hawkes H., Webb J. Geochemistry in mineral exploration. New York, Harper & Row, 1962. 415 p.
14. Isaaks E., Srivastava R. Applied Geostatistics. New York, Oxford University Press, 1989. 589 p.
15. James G., Witten D., Hastie T., Tibshirani R. An introduction to Statistical Learning with Applications in R. New York, Springer-Verlag, 2013. 440 p.
16. Johnson J., Schewel L., Graedel T. E. The contemporary anthropogenic chromium cycle. *Environ. Sci. Technol.* 2006. No 40. P. 7060–7069. DOI: 10.1021/es060061i.
17. Kheir R., Shomar B., Greve M., Greve M. On the quantitative relationships between environmental parameters and heavy metals pollution in Mediterranean soils using GIS regression-trees: The case study of Lebanon. *J. Geochem. Explor.* 2014. No 147. P. 250–259. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.05.015.
18. Li W., Zhang X., Wu B., Sun S., Chen Y., Pan W., Zhao D., Cheng S. A Comparative Analysis of Environmental Quality Assessment Methods for Heavy Metal-Contaminated Soils. *Pedosphere*. 2008. No 18 (3). P. 344–352. DOI: 10.1016/S1002-0160(08)60024-7.
19. Pebesma E. J. Multivariable geostatistics in S: the gstat package. *Computers & Geosciences*. 2004. No 30. P. 683–691. DOI: 10.1016/j.cageo.2004.03.012.
20. QGIS Development Team. QGIS Geographic Information System. Open Source Geospatial Foundation (2016). Available at: <http://qgis.osgeo.org> (accessed 28.12.2017).
21. 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 28.12.2017).
22. Reimann C., De Caritat P. Chemical elements in the environment. Berlin, Springer-Verlag, 1998. 398 p.
23. Rezaee H., Asghari O., Yamamoto J. K. On the reduction of the ordinary kriging smoothing effect. *Journal of Mining & Environment*. 2011. No 2 (2). P. 102–117. DOI: 10.22044/jme.2011.538.
24. Ripley B. Tree: Classification and Regression Trees. R package version 1.0-37. (2016). Available at: <https://CRAN.R-project.org/package=tree> (accessed 28.12.2017).
25. Violante A., Cozzolino V., Peremolov L., Caporale A. G., Pigna M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *J. Soil. Sci. Plant Nutr.* 2010. No 10 (3). P. 268–292. DOI: 10.4067/s0718-95162010000100005.
26. Zhong B., Liang T., Wang L., Li K. Application of stochastic models and geostatistical analyses to study sources and spatial patterns of soil heavy metals in a metalliferous industrial district of China. *Science of the Total Environment*. 2014. No 490. P. 422–434. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.04.127.

Поступила в редакцию 29.12.2017