

Васильев А.А., Власов М.Н.

Оценка эколого-геохимического состояния аллювиальных почв пойм малых рек города Пермь

Электронный научно-производственный журнал
«АгроЭкоИнфо»

УДК 631.482.1:502.521 (470.53).

Оценка эколого-геохимического состояния аллювиальных почв пойм малых рек города Пермь

Васильев А.А., Власов М.Н.

Пермский государственный аграрно-технологический университет

Аннотация

В условиях города Пермь, многопрофильного промышленного центра России, выявлены закономерности и количественные характеристики окислительно-восстановительного и эколого-геохимического состояния почв пойм малых рек – притоков реки Камы в пределах Воткинского водохранилища. Установлены закономерности содержания, распределения и взаимосвязи потенциально токсичных химических элементов, определены приоритетные элементы-загрязнители и их подвижность в почвах пойм. Обнаружено, что под влиянием неоднородности окислительно-восстановительных условий в профиле почв образуются сорбционный, глеевый и сероводородный геохимические барьеры. Выяснено, что при гидрогенном загрязнении городских аллювиальных почв в их профиле формируются природно-техногенные ассоциации химических элементов, отличные от природных ассоциаций в фоновой почве. Охарактеризованы элементные геохимические ассоциации при разном уровне техногенной нагрузки на поймы малых рек. Определена взаимосвязь концентрации химических элементов с величиной удельной магнитной восприимчивости в почвах пойм.

Ключевые слова: ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ, ТЯЖЁЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ, УРБО-АЛЛЮВИАЛЬНЫЕ ПОЧВЫ, ХЕМОЗЁМЫ ПО УРБО-АЛЛЮВИАЛЬНЫМ ПОЧВАМ

Введение

Во многих городах мира почвы загрязнены потенциально токсичными элементами [1]. Загрязнение урболандшафтов прямо отражается на эколого-геохимическом состоянии почв пойм [2, 3]. Поллютанты, поступая в поймы, определяют возникновение стрессовых условий [4], которые изменяют функционирование почв [5, 6]. Ведущим фактором

почвообразования, определяющим трансформацию химического, минералогического составов и морфологии почв в поймах промышленных центров, является урбопедогенез [6]. Загрязнение почв пойм тяжёлыми металлами (ТМ) происходит из естественных и антропогенных источников. Естественными источниками потенциальных токсикантов служат минералы-носители коренных почвообразующих пород и почв водосборных территорий, а также грунтовые воды [5]. Природные минералы-носители определяют фоновое региональное содержание ТМ в почве. Площадными источниками антропогенного материала в почвах пойм городских рек являются: промышленная, автотранспортная и уличная пыль, которая сорбируется снегом и частицами городских почв. Антропогенный материал поступает с водосборных пространств в почвы пойм в составе вод поверхностного стока. Локально в реки городов часто сбрасываются сточные промышленные и коммунальные воды [7, 8]. Таким образом, ТМ в почвы пойм поступают гидрогенным, твердофазным и аэральным образом, причём первые два пути являются наиболее опасными [9, 10]. В прирусловой пойме формируются лёгкие по гранулометрическому составу почвы с коротким гумусовым горизонтом и малым содержанием гумуса [10, 11]. Поэтому в почвах прирусловой поймы органическое вещество и глинистые минералы в меньшей степени влияют на поглощение ТМ, а наибольшее значение в их фиксации имеют минералы железа и марганца. Подвижность металлов в почвах пойм контролируется реакцией среды (рН), а также окислительно-восстановительными процессами, такими как окисление и восстановление оксидов Mn и Fe и циклами S [7, 12]. В периоды весеннего паводка и летних ливневых половодий восстановительные условия способствуют растворению оксидов железа и марганца, которые могут высвобождать адсорбированные на их поверхности или входящие в их структуру ТМ [7, 8, 13]. При этом оксиды Fe и Mn растворяются лишь частично и обнажают новые поверхности, которые могут повторно адсорбировать ТМ. Преобладание в почвах восстановительных условий способствует снижению доли хорошо окристаллизованных оксидов Fe и Mn и увеличению содержания их аморфных фаз. Аморфные формы Fe более восприимчивы к восстановительному растворению, чем хорошо окристаллизованные минералы и, следовательно, являются более склонными к высвобождению металлов при анаэробных условиях [1]. Легкоподвижные формы ТМ мигрируют по профилю почвы и могут переходить в сопредельные среды: в грунтовые,

Васильев А.А., Власов М.Н.

Оценка эколого-геохимического состояния аллювиальных почв пойм малых рек города Пермь

**Электронный научно-производственный журнал
«АгроЭкоИнфо»**

речные воды, в биоту. Потенциально подвижные ТМ, связанные с оксидами Fe и Mn, при смене кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий, вновь могут стать мобильными [13]. Они являются ближайшим резервом в подпитке ионного потока ТМ из почвы в сопредельные среды [14]. Оценка экологического риска по общему содержанию ТМ в почве затруднена, так как валовое содержание металлов не отражает их мобильность и биодоступность [7]. Более полное представление о риске загрязнения почв дают данные о химическом фракционировании легко- и потенциально подвижных форм ТМ [1, 15, 16]. К легко мобилизуемым и биодоступным формам относят обменные фракции ТМ, извлекаемые 1 н. аммонийно-ацетатным буфером с рН 4,8 [16]. Для определения содержания потенциально подвижных форм ТМ, связанных с несиликатными соединениями Fe, используют вытяжку Тамма (оксалатная) и вытяжку Мера-Джексона (дитионит-цитрат-бикарбонатная) [11, 17].

Урбанизированные почвы пойм малых рек г. Пермь изучены недостаточно. Комплексная оценка их эколого-геохимического состояния ранее не проводилась. Поэтому эти вопросы актуальны и рассматриваются в данной работе. Оценка эколого-геохимического состояния почв пойм необходима для планирования управления стратегией достижения оптимального качества окружающей среды г. Пермь.

Цель исследования – оценить окислительно-восстановительные условия элементного загрязнения и эколого-геохимическое состояние почв пойм малых рек г. Пермь.

Материалы и методы

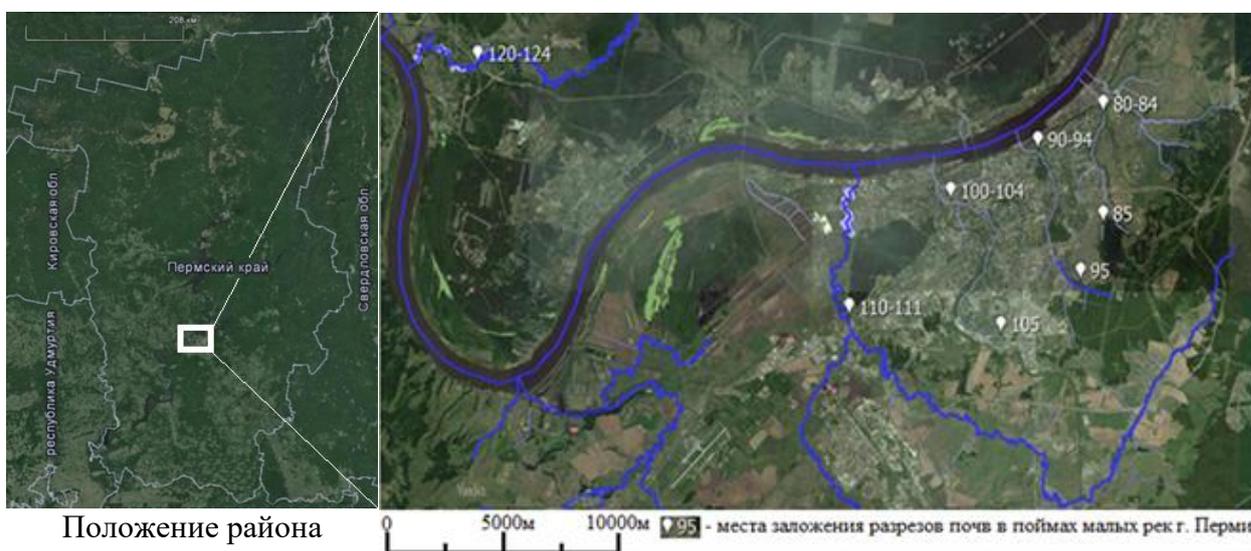
На территории г. Пермь изучены почвы низких пойм малых рек Ива, Егошиха, Данилиха, Верхняя Мулянка (левобережные притоки р. Камы) и Ласьва (правобережный приток р. Камы). где было заложено 25 разрезов (рис. 1). Образцы почв отбирали из каждого генетического горизонта. На пяти стационарных наблюдательных площадках-трансектах размером 3 × 30 м – в пойме каждой реки проводили наблюдения за режимами окислительно-восстановительного потенциала, кислотно-щелочных условий и температуры. Один раз в декаду с мая по сентябрь на наблюдательных площадках закладывались свежие почвенные разрезы. В средней части поверхностных и

Васильев А.А., Власов М.Н.

Оценка эколого-геохимического состояния аллювиальных почв пойм малых рек города Пермь

**Электронный научно-производственный журнал
«АгроЭкоИнфо»**

подповерхностных горизонтов определяли E_H , рН и $t^{\circ}C$ потенциометрическим методом с помощью переносного рН метра HI-9025 (Hanna Instruments, Германия), оснащённого редокс-электродом HI 3230, рН-электродом HI 1230 и термокомпенсатором. Для значений окислительно-восстановительного потенциала E_H вели пересчёт на водородный электрод, а также вычисляли gH – величину отрицательного логарифма парциального давления водорода в почвенном растворе [18]. Диагностика почв пойм проведена по Классификации и диагностике почв России [19], рекомендациям Герасимовой [20] и Прокофьевой [21, 22].



Положение района исследований
58°01' с.ш. 56°15' в.д.

Рис. 1. Положение района исследований в Пермском крае и схема закладки разрезов почв в поймах малых рек г. Пермь

Примечание: Река Ива: разрезы № 80, 81, 82, 83, 84, 85 (верхнее и нижнее течение); река Егошиха: разрезы № 90, 91, 92, 93, 94, 95 (верхнее и нижнее течение); река Данилиха: разрезы № 100, 101, 102, 103, 104, 105 (верхнее и нижнее течение); река Верхняя Мулянка: разрезы № 110, 111 (нижнее течение); река Ласьва: разрезы № 120, 121, 122, 123, 124 (нижнее течение).

Почвы пойм нижних течений рек сформировались в промышленно-коммунальной зоне города. В пойме р. Ива исследована урбо-аллювиальная серогумусовая глеевая среднесуглинистая почва, вскрытая разрезом 80 (58°01'50,51"N, 56°18'54,09"E). В пойме р. Ласьва изучена урбо-аллювиальная серогумусовая глееватая легкоглинистая почва (разрез 120: 58°02'51,25"N, 55°51'41,89"E). В поймах рек Егошиха, Данилиха и Верхняя Мулянка изучены хемозёмы по урбо-аллювиальным серогумусовым глеевым, супесчано-

среднесуглинистым почвам, вскрытые, соответственно, разрезом 90 (58°01'06,20"N, 56°16'04,25"E), разрезом 100 (58°00'03,98"N, 56°12'15,39"E) и разрезом 110 (57°57'42,00"N, 56°07'50,06"E) (рис. 1).

В верхних течениях рек Егошиха и Данилиха в пределах промышленно-коммунальной зоны г. Пермь изучены, соответственно, хемозём по аллювиальной серогумусовой глееватой легкосуглинистой почве (разрез 95: 57°58'26,13"N, 56°17'53,77"E) и хемозём по аллювиальной серогумусовой глееватой тяжелосуглинистой почве (разрез 105: 57°57'20,64"N, 56°14'25,70"E). В пойме верхнего течения р. Малая Ива изучена условно фоновая аллювиальная серогумусовая глееватая среднесуглинистая почва (разрез 85: 57°59'35,68"N, 56°18'52,98"E) (рис. 1).

Определено валовое содержание 21 химического элемента. Для проведения эколого-геохимической оценки они были разделены на три условные группы. Первая группа включает ТМ и мышьяк с высокой (Zn, Pb, As), умеренной (Cr, Ni, Cu) и малой (Mn, Sr) степенью опасности. На территории г. Пермь элементы первой условной группы являются техногенными, их валовые концентрации превышают региональный фон, ПДК, негативно влияют на состояние здоровья жителей г. Пермь [23–25]. Вторая условная группа объединяет элементы с неизвестной степенью опасности: Al, Si, K, Y, Rb, Ga, Ti и Zr. В почвах водораздельных территорий г. Пермь Ga, Y, Rb и Zr также являются техногенными [24]. Третья условная группа включает элементы, входящие в состав фаз-носителей ТМ: Fe, P, S, Ca и Mg.

Валовое содержание химических элементов определено в пробах почв рентген-флуоресцентным методом (РФА) на приборе ORTEC-6111-TEFA (ORTEC Incorporated, США). Легкоподвижные формы Fe, Mn, Zn, Pb, Cr, Cu и Ni были извлечены из образцов почв с помощью 1 н ацетатно-аммонийного буфера с pH 4,8. Концентрация элементов в вытяжках была определена методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе iCAP-6000 (Thermo Fisher Scientific, США). Содержание потенциально подвижных форм Fe, Mn, Ni, Cu и Zn в вытяжках Тамма и Мера-Джексона определено атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре AAS-3 (VEB Carl Zeiss JENA, ГДР). Удельная магнитная восприимчивость определена на каппа-бридже KLY-2 (Чехословакия). Железосодержащие минералы идентифицировали методом мессбауэровской спектроскопии на спектрометре Ms-1104Em (Россия), и электронно-

микронзондовым и энергодисперсионным анализом на комплексе Tescan Vega II (Tescan, Чехия).

Оценку эколого-геохимического состояния почв пойм проводили с использованием ранжированных рядов, представляющих собой геохимические ассоциации, средних и усреднённых максимальных значений геохимических показателей. Коэффициент концентрации / рассеивания (K_K) вычисляется как отношение содержания элемента в образце почвы или наилка (C_i , мг/кг) к уровню кларка для почв мира по Виноградову [26] (C_{iK} , мг/кг). Индекс загрязнения ($K_{УФ}$) рассчитывается как отношение содержания элемента в почвенном образце или наилке (C_i , мг/кг) к фоновому уровню ($C_{iУФ}$, мг/кг) [27]. Для рек техногенно нагруженных территорий условно фоновые концентрации определяют на участках, расположенных выше по течению от источников загрязнения [28]. В качестве условного фона принято содержание элементов в аллювиальной серогумусовой глееватой среднесуглинистой почве (разрез 85) и в наилках поймы верхнего течения р. Малая Ива. Коэффициент опасности элемента относительно его валового содержания ($K_{ОВ}$) подсчитывается как отношение содержания элемента в почвенном образце или наилке (C_i , мг/кг) к его ПДК (ОДК) для валового содержания ($C_{iПДК(ОДК) \text{ вал.}}$, мг/кг). ПДК (ОДК) для валового содержания оценивались по следующим значениям: Pb 32, As 2, Mn 1500, S 160 мг/кг (ГН 2.1.7.2041-06) [29]; Zn 100, Ni 85, Cu 55 мг/кг [30], Cr 100 мг/кг [31]. Коэффициент опасности элемента относительно содержания его легко подвижной формы ($K_{Оп}$) высчитывается как отношение содержания легко подвижной формы элемента, экстрагированной из образца почвы или наилка с помощью 1 н ацетатно-аммонийного буфера (C_i , мг/кг), к его ПДК (ОДК) для подвижных форм ($C_{iПДК(ОДК) \text{ подв.}}$, мг/кг). ПДК (ОДК) для подвижных форм оценивались по следующим значениям: Zn – 23; Pb и Cr – 6; Ni – 4; Cu – 3; Mn – 100 мг/кг (ГН 2.1.7.2041-06) [29].

$$K_K; K_{УФ}; K_{ОВ}; K_{Оп} = \frac{C_i}{C_{iK; УФ; ПДК(ОДК) \text{ вал.} / \text{ подв.}}} \quad (1)$$

Фактор обогащения (EF) [3, 4]. EF рассчитывали по следующему уравнению:

$$EF = \frac{(C_i / C_{Fe})}{(C_{iУФ} / C_{FeУФ})} \quad (2)$$

где: (C_i / C_{Fe}) – это отношение между фактическими концентрациями (мг/кг) элемента C_i и

железом C_{Fe} в образце почвы или наилка, а $(C_{i \text{ уф}} / C_{Fe \text{ уф}})$ – это отношение их условного фонового содержания.

Железо использовали в качестве эталонного фонового элемента, так как оно имеет, преимущественно, литогенное происхождение, и его антропогенные источники минимальны. Железо как опорный фоновый элемент было выбрано по низким значениям коэффициента вариации концентрации [32], а также по высоким значениям коэффициента парной корреляции с содержанием изучаемых ТМ: Zn, Pb, As, Ni, Cu и Cr. Значения коэффициентов обогащения оценивали по шкале [33], которая включает пять категорий загрязнения: $EF < 2$ – минимальное; $EF 2-5$ – умеренное; $EF 5-20$ – значительное; $EF 20-40$ – очень высокое и $EF > 40$ – чрезвычайно высокое загрязнение.

Категорию загрязнения почв по валовому содержанию и по подвижным формам ТМ устанавливали в соответствии с СанПиН 2.1.7.1287-03 [34]; МУ 2.1.7.730-99 [35]. Подвижность ТМ оценивали по показателю K_M – доле легкоподвижных и потенциально подвижных форм от валового содержания, %. Интегральные значения суммарного показателя загрязнения Z относительно фона рассчитывали по МУ 2.1.7.730-99 [35]. Полиэлементные техногенные геохимические аномалии почв выявляли и оценивали с помощью коэффициентов N_x (число присутствующих элементов) и R_x (среднее арифметическое суммы значений K_K) по методике Янина [36]. Обработка результатов исследований выполнена с помощью стандартных статистических методов. Связи между содержанием валовых химических элементов, их легко- и потенциально подвижными формами и удельной магнитной восприимчивостью в почвах оценивали, используя ранговый коэффициент корреляции Спирмена, а также многомерный кластерный анализ. Обработку данных вели в пакете StatSoft STATISTICA 10. Рассматривались статистически значимые значения ($p < 0,05$).

Результаты исследований

Окислительно-восстановительное состояние почв пойм

Морфология почв пойм в нижнем течении рек свидетельствует о микро- и макролокальной неоднородности окислительно-восстановительных условий. Микролокальность проявляется в формировании трубчатых железомарганцевых

новообразований – роренштейнов. Оглеение в глееватых горизонтах представлено сизой окраской, охристыми примазками, потёками и пятнами. Глеевые горизонты G[~] отражают анаэробные условия почвообразования (рис. 2).

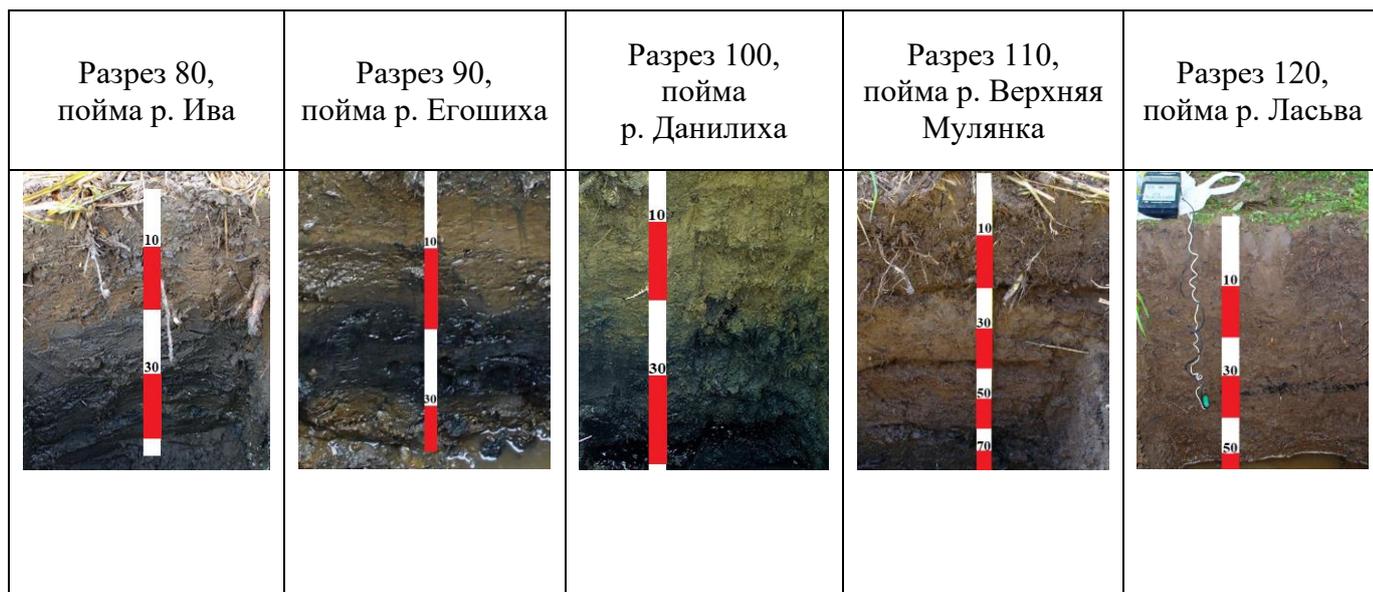


Рис. 2. Стрoение профилей почв пойм нижних течений малых рек: Ива, Егошиха, Данилиха, Верхняя Мулянка и Ласьва г. Пермь (автор фото М.Н. Власов)

В почвах пойм малых рек г. Пермь периодически формируются устойчивые восстановительные условия. Периоды с окислительными процессами, при гН более 28 единиц, были кратковременны. В гумусовых горизонтах величина гН изменяется в интервале от интенсивно-восстановительных условий (7,3 единиц в почве поймы р. Ива) до окислительных (32,8 единиц в почве поймы р. Данилиха), а в глеевых горизонтах величина гН характеризует интенсивно-восстановительные условия. В то же время в глееватой почве поймы р. Ласьва в подповерхностном слое аллювия C1g[~],X преобладали умеренно восстановительные условия (рис. 3).

Относительно стабильное окислительно-восстановительное состояние в интервале от интенсивно-восстановительных до умеренно восстановительных условий и нейтральная реакция среды способствуют закреплению в почвах пойм катионогенных потенциально токсичных элементов (Pb, Ni, Zn и др.).

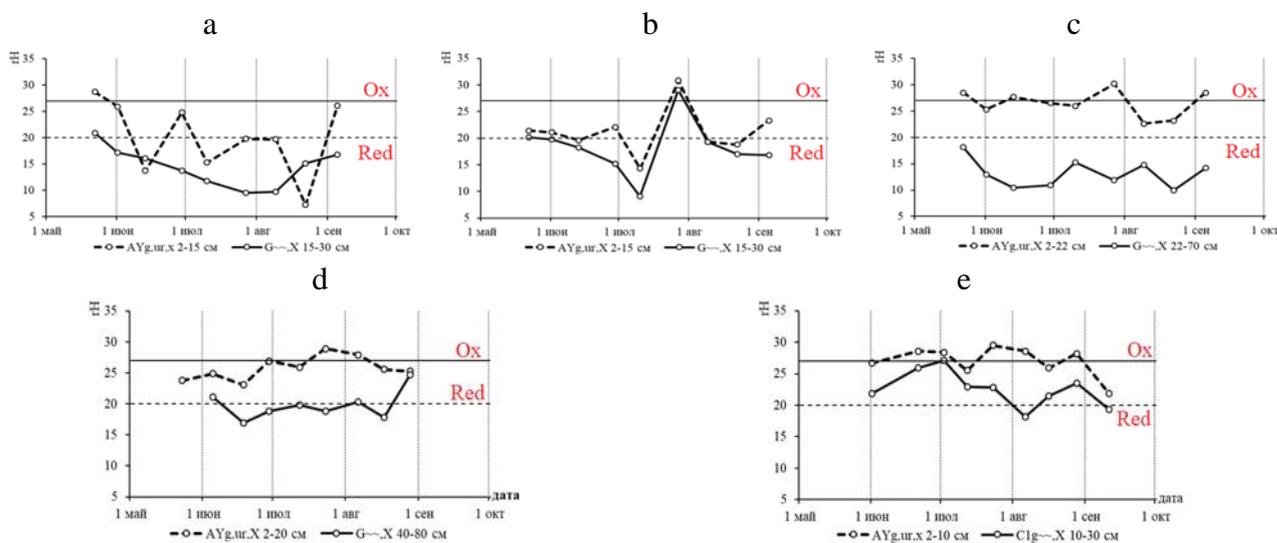


Рис. 3. Динамика парциального давления водорода гН в почвах пойм малых рек: а) Ива, б) Егошиха, с) Данилиха, д) Верхняя Мулянка и е) Ласьва; г. Пермь, 2006-2014 гг. По оси х – даты проведения режимных наблюдений; по оси у – значения показателя гН

Концентрация химических элементов в почвах пойм

Почвы пойм рек г. Пермь, по сравнению с условно фоновой почвой поймы в верхнем течении р. Малая Ива, имеют более высокую концентрацию ТМ и других химических элементов (табл. 1). В этом проявляется особенность урбопедогенеза в почвах пойм малых рек г. Пермь.

В пространственном распределении потенциальных токсикантов в наилках и почвах пойм г. Пермь выявлено не только значительное увеличение их общих концентраций в нижнем течении рек, но и высокий уровень их варьирования (V, %) (табл. 2).

Было установлено, что высокое варьирование концентраций характерно для техногенных элементов: S, Cr, Pb, Ni, P, Zn, Mg, Mn, Cu, As, Ca, среднее – у Ga и Zr и незначительное – у Rb, Y, Fe, Al, Si, Ti, Sr и K. Сильное варьирование содержания химических элементов в техногенных аномалиях по сравнению с фоновыми территориями отмечено Саеом [32].

Доли легкоподвижных (NH_4Ac с pH 4,8) и потенциально подвижных (оксалато- и дитиониторастворимых) форм ТМ от их валового содержания (%) в наилках и почвах пойм приведены в таблице 3.

Васильев А.А., Власов М.Н.

Оценка эколого-геохимического состояния аллювиальных почв пойм малых рек города Пермь

**Электронный научно-производственный журнал
«АгроЭкоИнфо»**

Таблица 1. Валовой химический состав почв пойм малых рек г. Пермь

Горизонт	мг/кг																%					
	Zn	Pb	Cr	As	Ni	Cu	Sr	Mn	Fe	Y	Rb	Ga	Ti	Zr	S	P	Ca	Mg	Al	Si	K	
разрез 85. Аллювиальная серогумусовая глееватая почва поймы верхнего течения р. Малая Ива, условный фон																						
наилки	98	27	157	3	75	152	281	1238	35894	22	48	14	4391	286	792	454	2.21	0.90	6.30	29.66	1.36	
AУ _{г,х}	115	21	150	5	53	85	251	1440	37613	22	55	16	5229	292	624	480	1.15	1.18	6.53	30.24	1.40	
С1 _{г[~],х}	67	11	192	6	70	70	309	828	38536	22	46	13	5331	246	496	275	1.33	0.45	7.04	30.57	1.43	
разрезы 80-84. Урбо-аллювиальные серогумусовые глеевые химически загрязнённые почвы поймы нижнего течения р. Ива, n = 5																						
наилки	х	144	30	162	8	103	78	296	1816	41170	26	60	15	4739	260	1034	504	3.45	0.75	5.97	28.93	1.47
	max	165	43	233	11	120	104	311	2051	43967	28	62	19	4942	279	1200	785	3.71	1.10	6.32	29.91	1.51
AУ _{г, ур,х}	х	152	31	146	7	87	80	278	1296	40777	26	61	15	4751	274	688	520	2.76	0.93	6.27	29.60	1.48
	max	179	43	219	11	109	95	294	1509	44184	28	66	22	4906	298	996	720	3,04	1,24	6,74	31,17	1,54
G [~] , X	х	85	22	119	6	64	55	314	622	35051	23	54	17	4345	265	770	359	2.17	0.75	6.50	30.89	1.43
	max	91	44	192	13	85	62	326	751	36956	25	60	29	4690	283	1928	619	2,28	0,96	7,10	33,29	1,44
разрез 95. Хемозём по аллювиальной серогумусовой глееватой почве поймы верхнего течения р. Егошиха																						
наилки	288	57	424	9	167	89	287	4466	54145	27	60	3	4858	221	1104	2041	4.39	0.38	5.40	24.39	1.29	
AУ _{г,X}	86	17	75	3	65	56	298	1927	40402	26	54	12	4433	215	1084	929	2.01	0.56	6.03	27.90	1.38	
С1 _{г[~],х}	82	12	130	9	53	29	317	1533	39682	23	52	23	4768	243	568	-	1.92	0.33	6.08	27.75	1.25	
разрезы 90-94. Хемозёмы по урбо-аллювиальным серогумусовым глеевым почвам поймы нижнего течения р. Егошиха, n = 5																						
наилки	х	240	42	271	5	229	112	271	992	38284	19	41	15	3521	181	2293	1223	4.81	1.47	5.00	27.08	1.10
	max	318	53	513	9	291	129	284	1207	41017	20	46	24	3786	204	4168	2616	5.40	3.51	6.79	28.34	1.13
AУ _{г, ур,X}	х	299	50	296	6	220	120	274	1183	41143	19	43	11	3944	197	1106	919	4.03	0.96	5.27	28.00	1.25
	max	458	60	527	9	338	143	286	1540	45274	20	47	18	4223	230	1200	1980	4,63	1,68	6,19	32,69	1,34
G [~] , X	х	315	47	280	9	249	103	277	491	38772	23	47	14	4126	224	6330	954	3.60	0.97	5.76	28.29	1.29
	max	376	62	417	14	312	146	285	635	41192	24	52	19	4600	263	9652	1352	4,13	1,22	6,80	31,35	1,45

Васильев А.А., Власов М.Н.

Оценка эколого-геохимического состояния аллювиальных почв пойм малых рек города Пермь

**Электронный научно-производственный журнал
«АгроЭкоИнфо»**

Горизонт	мг/кг																%					
	Zn	Pb	Cr	As	Ni	Cu	Sr	Mn	Fe	Y	Rb	Ga	Ti	Zr	S	P	Ca	Mg	Al	Si	K	
разрез 105. Хемозём по аллювиальной серогумусовой глееватой почве поймы верхнего течения р. Данилиха																						
наилки	469	87	424	8	515	361	214	1734	53145	18	30	12	3055	81	1688	297	7.82	4.60	3.10	20.34	0.74	
AYg,X	138	31	144	4	115	54	214	782	34964	25	62	26	4696	286	868	406	1,54	0,87	6,00	30,24	1,49	
Clg [~] ,x	67	15	109	4	52	34	216	472	33412	25	65	8	5145	323	396	92	1,03	0,86	6,61	32,97	1,61	
разрезы 100-104. Хемозёмы по урбо-аллювиальным серогумусовым глеевым почвам поймы нижнего течения р. Данилиха, n = 5																						
наилки	x	365	59	216	8	240	177	257	1339	44659	20	47	11	3623	155	2100	1115	6.20	0.97	4.61	26.51	1.16
	max	436	68	253	13	280	220	275	1687	51195	24	53	15	4241	174	2424	2106	7.52	1.56	5.22	35.74	1.30
AYg, ur,X	x	168	38	200	6	95	73	253	752	27741	16	43	13	3450	161	1298	809	3.09	0.50	4.82	28.53	1.17
	max	349	90	629	7	262	121	267	851	36027	17	55	17	4510	241	1516	1596	3,88	0,95	6,48	31,20	1,39
G [~] , X	x	176	39	367	7	132	83	257	825	27791	17	45	11	3481	184	4158	1120	2.05	0.57	5.35	24.68	1.27
	max	401	57	1436	13	480	245	278	1022	33769	19	49	16	4200	229	10672	3104	3,23	0,86	5,83	30,52	1,34
разрезы 110-111. Хемозёмы по урбо-аллювиальным серогумусовым глеевым почвам поймы р. Верхняя Мулянка, n = 2																						
AYg, ur,X	x	106	24	69	4	80	55	310	1552	41496	23	57	6	4418	268	916	1574	3.26	1.13	6.44	30.65	1.30
	max	109	25	82	4	81	56	325	2276	43498	24	61	7	4576	299	1104	2206	3,60	1,18	6,76	31,27	1,36
Clg [~] , X	x	143	18	69	6	70	59	279	937	38477	24	56	14	4172	256	2560	1550	3.37	0.98	6.81	31.03	1.35
	max	144	20	75	9	77	65	282	1068	40871	25	56	16	4307	282	3452	2406	3,48	0,98	6,86	31,77	1,36
G [~] , X	x	125	18	175	6	94	62	284	867	36980	23	55	13	4577	264	1114	730	2.23	0.82	6.71	31.04	1.42
	max	114	21	75	8	79	70	298	1146	39885	26	54	18	4199	301	1616	1666	3,63	1,29	6,90	31,92	1,37

Васильев А.А., Власов М.Н.

Оценка эколого-геохимического состояния аллювиальных почв пойм малых рек города Пермь

**Электронный научно-производственный журнал
«АгроЭкоИнфо»**

Горизонт	мг/кг																%					
	Zn	Pb	Cr	As	Ni	Cu	Sr	Mn	Fe	Y	Rb	Ga	Ti	Zr	S	P	Ca	Mg	Al	Si	K	
разрезы 120-124. Урбо-аллювиальные серогумусовые глееватые химически загрязнённые почвы поймы р. Ласьва, n = 5																						
наилки	х	538	19	78	7	66	47	318	3415	44705	24	72	13	4424	176	1210	1491	6,24	0,54	5,11	23,22	1,36
	max	814	20	96	10	70	60	407	4420	47623	29	76	28	4882	288	1428	3423	9,43	0,93	6,75	29,88	1,56
AYg, ur,x	х	174	15	94	5	69	53	256	1427	42502	27	68	13	4853	246	750	605	2,53	0,64	6,58	28,87	1,48
	max	549	20	116	7	85	68	335	3947	45281	29	72	17	5289	286	1332	1033	7,36	0,96	7,18	31,84	1,59
C1g ⁺ , X	х	127	94	91	10	56	41	283	1051	40991	29	60	15	4905	302	544	1163	2,34	0,56	6,42	30,29	1,41
	max	183	196	109	23	97	53	337	1393	44687	32	65	21	5613	295	732	1936	3,71	0,94	7,03	31,35	1,51

Примечание: х – среднее; max – максимальное значение

Таблица 2. Ряды средних значений коэффициентов вариации (V, %) потенциальных токсикантов в почвах пойм малых рек г. Пермь

наилки	Mg ₉₆ P ₇₉ Cu ₆₆ Ni ₆₄ Mn ₆₃ Zn ₆₂ Cr ₅₈ (Pb,Ga) ₄₈ S ₄₇ As ₄₆ Ca ₄₁ Zr ₃₀ Rb ₂₄ (Y,Al) ₁₈ (Fe,Ti) ₁₇ K ₁₆ (Si,Sr) ₁₄
поверхностные горизонты	Ca ₁₀₇ Mn ₉₉ Zn ₆₇ P ₄₈ S ₄₄ Ga ₄₁ As ₃₄ (Mg,Cu) ₃₃ Pb ₂₃ (Ni,Zr) ₂₀ Sr ₁₈ Cr ₁₇ (Al,Si) ₁₄ Ti ₈ (K,Y) ₆ (Fe,Rb) ₅
глеевые горизонты	Cr ₁₃₉ S ₉₄ Ni ₉₂ P ₈₅ Cu ₆₅ Zn ₆₁ As ₅₃ Pb ₅₂ Ga ₃₇ (Mg,Ca,Mn) ₃₂ Si ₂₄ Zr ₁₈ (Fe,Y) ₁₅ (Al,Ti) ₁₂ Rb ₁₁ Sr ₉ K ₇
слои аллювия	Pb ₁₁₃ Cr ₈₁ Ni ₈₀ S ₇₁ As ₇₀ P ₆₀ Zn ₅₉ Mg ₄₉ Cu ₄₇ Ca ₄₁ Mn ₃₄ Ga ₃₂ Zr ₂₁ Y ₁₄ Sr ₁₃ Rb ₁₁ (Fe,Si,Ti) ₁₀ Al ₉ K ₇
среднее	S ₁₁₅ Cr ₁₀₀ Pb ₈₅ Ni ₇₉ P ₇₅ (Zn,Mg) ₇₃ Mn ₇₂ Cu ₆₆ As ₅₆ Ca ₅₄ Ga ₄₀ Zr ₂₇ (Rb,Y) ₁₉ Fe ₁₇ Al ₁₆ (Si,Ti) ₁₅ (Sr,K) ₁₂

Васильев А.А., Власов М.Н.

Оценка эколого-геохимического состояния аллювиальных почв пойм малых рек города Пермь

**Электронный научно-производственный журнал
«АгроЭкоИнфо»**

Таблица 3. Содержание легко- и потенциально подвижных форм тяжелых металлов в почвах пойм нижних течений малых рек г. Пермь, % от общей концентрации

Горизонт	Fe			Mn			Ni			Cu			Zn			Pb	Cr
	А	О	Д	А	О	Д	А	О	Д	А	О	Д	А	О	Д	А	А
разрез 80. Урбо-аллювиальная серогумусовая глеевая химически загрязнённая почва поймы р. Ива																	
наилок	0,8	9	42	27	37	59	3	16	27	7	37	93	14	34	46	15	0,6
AУg,ur	1,0	9	41	20	35	62	3	24	29	7	37	50	9	29	50	6	0,5
G [~]	0,9	6	37	30	24	55	3	15	51	9	29	56	10	23	73	34	0,5
разрез 90. Хемозём по урбо-аллювиальной серогумусовой глеевой почве поймы р. Егошиха																	
Наилок	1,8	15	32	24	24	46	6	27	9	11	24	22	24	49	11	9	3,0
AУg,ur	0,6	10	35	24	24	44	7	37	12	8	34	83	12	38	12	8	3,6
G [~]	1,0	9	36	27	28	65	4	28	13	8	29	82	6	25	16	16	5,2
Clg [~]	–	11	37	–	27	55	–	34	15	–	44	43	–	37	16	–	–
разрез 100. Хемозём по урбо-аллювиальной серогумусовой глеевой почве поймы р. Данилиха																	
Наилок	2,2	15	44	23	25	68	7	19	21	17	51	97	31	71	32	25	2,6
AУg,ur	1,2	10	39	21	21	53	5	20	13	14	44	97	9	25	17	31	4,3
G [~]	1,3	16	38	32	26	61	15	47	11	23	37	34	27	46	6	8	5,6
x	1	11	38	25	27	57	6	27	20	11	37	66	16	38	28	17	3
max	2	16	44	32	37	68	15	47	51	23	51	97	31	72	73	34	6
разрез 120. Урбо-аллювиальная серогумусовая глееватая химически загрязнённая почва поймы р. Ласьва																	
наилок	0,2	27	35	32	58	60	3	100	54	1	83	26	26	93	4	3	1,2
AУg,ur	0,8	19	38	22	34	51	3	50	57	3	64	83	1	76	43	3	0,6
Clg [~]	0,5	23	38	17	54	67	3	51	44	2	46	31	9	59	25	13	0,6

Примечание: А – вытяжка NH₄Ac с рН 4,8; О – вытяжка Тамма; Д – вытяжка Мера-Джексона; «–» – показатель не определялся; x и max, соответственно, – средние и максимальные значения для почв пойм рек Ива, Егошиха и Данилиха.

В поймах рек Ива, Егошиха и Данилиха наибольшей подвижностью (K_{MA} , %, средние и максимальные значения) обладают легкоподвижные формы Mn: 25-32 %. Подвижность других элементов несколько ниже: Pb 17-34 % > Zn 16-31 % > Cu 11-23 % > Ni 6-15 % > Cr 3-6 % > Fe 1-2 %. Низкая подвижность Cr, при его высоком общем содержании, ранее была установлена для аллювиальных почв поймы реки Одра в Польше [37]. Максимальная подвижность изученных металлов характерна для почв поймы р. Данилиха.

Доля потенциально подвижных оксалоторастворимых соединений ТМ в валовом содержании (K_{MO} , %, средние и максимальные значения) высокая и составляет: для Zn – 38-72 %, Cu – 37-51 %, Ni – 27-47 %, Mn – 27-37 %, Fe – 8-16 %. Доля потенциально подвижных дитиониторастворимых соединений ТМ в валовом содержании (K_{MD} , %, средние и максимальные значения) значительная и составляет: для Cu – 66-97 %, Mn – 57-68 %, Fe – 38-44 %, Zn – 28-73 %, Ni – 20-51 %.

Фазовый состав минералов железа

Минералы железа, как и глинистые силикаты, а также гумус, являются фазами-носителями токсичных элементов в почвах. По данным мессбауэровской спектроскопии, было установлено, что в наилках и почве поймы р. Егошиха преобладают аморфные тонкодисперсные гидроксиды железа. Их доля достигает 60% от валового содержания железа. Среди оксидов железа на гематит приходится до 21%, а на магнетит – до 11% от общего Fe [38].

В магнитной фракции, выделенной из гумусового горизонта почвы поймы р. Егошиха электронно-микронзондовым и энергодисперсионным анализами, был диагностирован крупный магнетит неправильной формы и тонкодисперсный магнетит сферической формы (рис. 4). Магнетит в городских почвах на водоразделах г. Пермь ассоциирован прежде всего с никелем и медью, а также с хромом и цинком [39].

Химический состав частицы магнетита неправильной формы (рис. 4 а) в точке № 1 характеризуется присутствием железа 70,11% от массы, кислорода – 23,40%, а также изоморфных примесей: Si – 0,90%, Ca – 2,56, Cr – 2,23 и Mn – 0,79. В анализируемой точке № 2 концентрация железа составляет 71,03% от массы, кислорода – 23,36%, в качестве изоморфных примесей присутствуют: Al – 0,98%, Si – 0,70%, Ca – 0,46, Cr – 0,91

и Mn – 2,56. Сферическая частица магнетита (рис. 4 б) в анализируемой точке № 1 изоморфных примесей не содержит и состоит из железа – 76,16% и кислорода – 23,84% от массы.

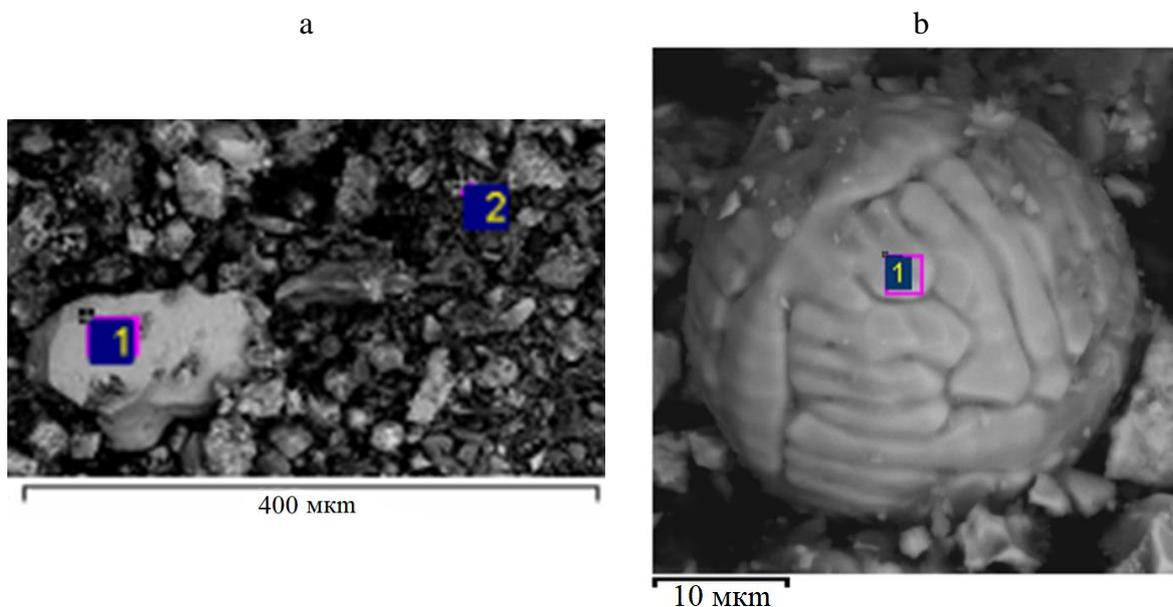


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки частиц магнетита: а) неправильной и б) сферической формы в составе магнитной фракции поверхностного горизонта (AYg,ur,X, 2-15 см) почвы поймы р. Егошиха

Обсуждение результатов исследований

Эколого-геохимическое состояние почв пойм было оценено с помощью системы показателей содержания, внутрипочвенного и пространственного распределения, а также по взаимосвязи концентрации химических элементов.

Характеристика региональных концентраций химических элементов

Выявить особенности региональных концентраций химических элементов в почвах пойм позволяет их сравнение с уровнем кларка. Средние значения коэффициентов концентрации K_k ($n = 62$) химических элементов в наилках и почвах пойм промышленно-коммунальной зоны левобережной части г. Пермь образуют следующий геохимический ряд:

K_k среднее: Cu 4,7 > Zn 4,0 > (Pb, Ni) 3,6 > Ca 2,5 > S 2,3 > Mg 1,5 > (As, Mn) 1,3 > Cr 1,1 > (Fe, P) 1,0

Повышенное содержание в наилках и почвах пойм ТМ (Cu, Zn, Pb, Ni, Cr), As, Mn

и Р, по сравнению с уровнем кларка, объясняется влиянием не только местных геологических условий, но и мощным техногенным воздействием на компоненты окружающей среды города. Так, например, было ранее установлено, что Zn, Pb, Ni являются типичными техногенными токсикантами русловых осадков р. Данилиха [40]. Не случайно территория г. Пермь и его пригородов характеризуется некоторыми учеными как природно-техногенная Среднекамская литогеохимическая аномальная зона [23].

В почвах пойм верхних течений рек Ива, Егошиха, Данилиха и нижних течений рек Ива и Верхняя Мулянка на территории промышленно-коммунальной зоны периферии города формируются узкие и широкие полиэлементные геохимические аномалии с числом присутствующих элементов N_{Σ} более 7 и 10, соответственно, со слабой интенсивностью R_{Σ} от 1,3 до 2,3 единиц. В гумусовых и глеевых горизонтах почв пойм рек Егошиха и Данилиха на территории промышленно-коммунальной зоны центра города, формируются широкие полиэлементные аномалии K_{Σ} со средней (от 4,0 до 4,5) и высокой (6,3) интенсивностью R_{Σ} . Почвенные геохимические аномалии образуются при участии сточных промышленных и коммунальных вод, а также вод поверхностного стока с водораздельных городских ландшафтов и автомагистралей города.

В почвах поймы р. Ласьва в агропоселковой зоне правобережной части города формируются широкие полиэлементные аномалии K_{Σ} со средней интенсивностью R_{Σ} . Средние значения коэффициентов концентрации K_{Σ} ($n = 18$) образуют следующий геохимический ряд:

$$K_{\Sigma} \text{ среднее: } (Zn, Pb) 5,1 > Ca 2,5 > Cu 2,3 > Mn 2,1 > (As, Ni) 1,6 > P 1,4$$

Наиболее высокие значения K_{Σ} в ассоциациях имеют халькофильные элементы, обладающие высокой технофильностью и токсичностью.

Превышение региональных концентраций исследуемых элементов над кларковыми не всегда отражает техногенное вмешательство. Поэтому важно сравнить содержание потенциальных токсикантов с местным геохимическим фоном.

Особенности элементного состава техногенных аномалий

Фоновые концентрации химических элементов используются для расчёта контрастности техногенных аномалий в городской среде. В почвах пойм на территории промышленно-коммунальной зоны левобережной части г. Перми контрастность

техногенных аномалий анализировали с помощью значений показателей фактора обогащения (EF) и индексов загрязнения ($K_{УФ}$). Порядок средних значений показателя фактора обогащения (EF) составил ряд:

$$S\ 3,7 > P\ 2,5 > (Zn, Ca)\ 2,3 > (Ni, Pb)\ 2,2 > (As, Mg)\ 1,4 > Cr\ 1,3 > (Cu, Sr, Y, Rb)\ 1,0.$$

В почвах пойм верхних течений рек Егошиха и Данилиха и нижних течений рек Ива и Верхняя Мулянка на территории промышленно-коммунальной зоны периферии города значения EF находились в диапазоне от незначительного до умеренного обогащения, что указывает на смешанное геогенное и антропогенное происхождение токсикантов. В почве поймы нижнего течения реки Ива в значительном диапазоне обогащения находилась только сера. В почве поймы нижнего течения р. Верхняя Мулянка, кроме серы, в значительном диапазоне обогащения находился также фосфор. Значительное обогащение серой и фосфором почв пойм этих рек может быть связано с влиянием сточных вод.

В почвах пойм нижних течений рек Егошиха и Данилиха на территории промышленно-коммунальной зоны центра города значения EF варьировали от незначительного до значительного обогащения. Очень высокий диапазон обогащения (24,6) был установлен для единичного значения концентрации в почве серы. Значительное и очень высокое обогащение потенциальными токсикантами почв пойм нижних течений рек в центре г. Пермь связано с деятельностью человека. В реки часто сбрасываются неочищенные промышленные и коммунальные воды, поступают воды поверхностного стока с загрязненных урболандшафтов [41].

Значения индексов загрязнения ($n = 42$) образуют следующие геохимические ряды:

$$K_{УФ\ средние}: S\ 3,5 > (Zn, Ni, P, Ca)\ 2,3 > Pb\ 2,1 > As\ 1,5 > (Cr, Mg)\ 1,3 > (Cu, Sr, Mn, Fe, Y, Rb)\ 1,0$$

$$K_{УФ\ max\ средние}: S\ 5,3 > P\ 4,4 > Cr\ 3,5 > Ni\ 3,1 > Pb\ 2,8 > Zn\ 2,7 > Ca\ 2,4 > Mg\ 2,1 > Cu\ 1,9 > As\ 1,8 > (Mn, Ga)\ 1,4 > (Y, Rb, Zr)\ 1,2 > (Sr, Fe)\ 1,1$$

Порядок расположения элементов в рядах EF и $K_{УФ}$ показывает, что: S, Zn, Ni, P, Ca, Pb, As, Cr и Mg имеют антропогенное происхождение, а Cu, Sr, Mn, Fe, Y, Rb, Ga и Zr – природно-техногенное.

Ряды внутрипрофильного распределения потенциальных токсикантов имеют следующие особенности:

Наилки: $K_{уф}$ средние: Ni 2,8 > Zn 2,7 > (As, Ca) 2,3 > S 2,2 > P 2,1 > Pb 1,7 > Cr 1,5 > Mg 1,4 > Mn 1,3 > Fe 1,2 > (Sr, Y, Rb) 1,0 > Cu 0,9

Поверхностные горизонты: $K_{уф}$ средние: Ca 2,7 > Ni 2,3 > Pb 1,7 > (Zn, S, P) 1,6 > Cr 1,3 > (As, Sr) 1,1 > (Cu, Fe, Y) 1,0

Глеевые горизонты: $K_{уф}$ средние: S 7,3 > P 3,2 > Pb 3,1 > Zn 2,8 > (Ni, Ca) 2,0 > Mg 1,8 > (Cr, As) 1,2 > (Cu, Rb, Ga) 1,1 > Y 1,0 > (Sr, Fe, Zr) 0,9

Следовательно, глеевые горизонты почв наиболее загрязнены отдельными химическими элементами. Токсиканты могут проникать в глеевые горизонты почв гидрогенным путём за счёт вертикальной и горизонтальной инфильтрации в периоды половодий. Выщелачиванию поллютантов из поверхностных горизонтов в нижележащие также способствуют частые колебания уровня грунтовых вод в почвах пойм [13, 42]. Источником загрязнения ТМ поверхностных горизонтов почв пойм являются наилки [9].

Усреднённые максимальные значения индексов загрязнения ($K_{уф}$ max средние) позволяют отразить критический уровень загрязнения. Он характеризуется следующими рядами:

Наилки: $K_{уф}$ max средние: P 4,2 > Ni 3,7 > Zn 3,4 > As 3,3 > Mg 3,0 > S 2,7 > Ca 2,6 > Cr 2,4 > Pb 2,3 > Mn 2,0 > Cu 1,9 > Ga 1,4 > Fe 1,3 > (Y, Rb) 1,2 > Sr 1,1 > Zr 1,0

Поверхностные горизонты: $K_{уф}$ max средние: (Cr, P) 3,1 > Ni 3,0 > Ca 2,7 > (Zn, Pb) 2,4 > (As, S) 1,8 > (Cu, Mg) 1,4 > (Mn, Ga) 1,3 > (Sr, Fe, Y) 1,2 > Rb 1,1 > Zr 1,0

Глеевые горизонты: $K_{уф}$ max средние: S 13,0 > P 6,8 > Cr 4,8 > Pb 4,2 > Zn 3,8 > Ni 3,4 > Cu 2,8 > Ca 2,5 > Mg 2,2 > As 2,0 > Ga 1,5 > (Mn, Rb) 1,2 > (Sr, Fe, Y, Zr) 1,1

В почвах пойм нижних течений рек Ива и Верхняя Мулянка, а также верхних течений рек Егошиха и Данилиха на территории промышленно-коммунальной зоны периферии города, значения суммарного показателя загрязнения Z (относительно индексов загрязнения $K_{уф}$ max средние) соответствуют допустимому уровню (3-14 единиц). Исключением являются глеевые горизонты почвы поймы р. Верхняя Мулянка, где уровень загрязнения Z умеренно опасный (21 единица).

В почвах пойм нижних течений рек Егошиха и Данилиха на территории промышленно-коммунальной зоны центра города величины суммарного показателя загрязнения Z (относительно индексов загрязнения $K_{уф}$ max средние) соответствуют умеренно опасному (21-23 единицы) и опасному (44-60 единиц) уровням.

Гигиеническая оценка валового элементного химического состава и содержания подвижных форм тяжёлых металлов, извлекаемых ААБ (рН = 4,8)

Почвы в поймах рек Егошиха и Данилиха загрязнены сильнее, чем почвы пойм рек Ива, Верхняя Мулянка и Ласьва. Валовое содержание ТМ, As и S в почвах пойм в несколько раз выше, чем значения ПДК. Усреднённые максимальные значения коэффициентов опасности валового содержания $K_{Oв \max}$ токсикантов образуют геохимический ряд:

$$S \ 12,1 > As \ 4,4 > (Zn, Cr) \ 1,9 > (Ni, Cu, Pb) \ 1,4.$$

Почвы пойм малых рек загрязнены легкоподвижными формами ТМ (NH_4Ac с рН 4,8). Геохимический ряд средних значений коэффициентов опасности концентрации подвижных форм K_{Op} приоритетных поллютантов имеет следующий вид:

$$Cu \ 4,1 > Ni \ 4,0 > Cr \ 3,2 > Mn \ 1,8 > Zn \ 1,4.$$

Загрязнение почв пойм малых рек подвижными формами ТМ соответствует «чрезвычайно опасной» и «высокоопасной» категориям.

В профилях почв пойм малых рек легкоподвижные формы K_{MA} , % потенциальных токсикантов распределяются следующим образом:

$$\text{Поверхностные горизонты: } Mn \ 21 > Pb \ 15 > (Zn, Cu) \ 10 > Ni \ 5 > Cr \ 3 > Fe \ 1$$

$$\text{Глеевые горизонты: } Mn \ 30 > Pb \ 19 > Zn \ 14 > Cu \ 13 > Ni \ 8 > Cr \ 4 > Fe \ 1$$

Анализ рядов показывает, что содержание легкоподвижных форм металлов в глеевых горизонтах по сравнению с поверхностными более высокое. Повышенное высвобождение ТМ в глеевых горизонтах, вероятно, связано с преобладанием в них интенсивно восстановительных условий [1, 7, 8, 13].

Профильное распределение потенциально подвижных форм ТМ, извлекаемых вытяжкой Тамма, следующее:

$$\text{Поверхностные горизонты: } Cu \ 38 > Zn \ 31 > (Mn, Ni) \ 27 > Fe \ 10$$

$$\text{Глеевые горизонты: } Zn \ 32 > Cu \ 31 > Ni \ 30 > Mn \ 26 > Fe \ 10$$

Распределение по горизонтам профилей почв пойм потенциально подвижных форм ТМ, экстрагируемых вытяжкой Мера-Джексона, имеет вид:

$$\text{Поверхностные горизонты: } Cu \ 77 > Mn \ 53 > Fe \ 38 > Zn \ 26 > Ni \ 18$$

$$\text{Глеевые горизонты: } Mn \ 60 > Cu \ 57 > Fe \ 37 > Zn \ 32 > Ni \ 25$$

В почвах пойм рек Егошиха и Данилиха реактив Тамма извлекает большее

количество Ni и Zn, чем реактив Мера-Джексона. Следовательно, Ni и Zn, преимущественно, связаны с аморфными слабокристаллизованными гидроксидами железа и техногенным мелкодисперсным (менее 10 мкм) магнетитом. Относительно слабое извлечение Ni и Zn сильным экстрагентом дитионит-цитрат-бикарбонатом и повышенное их извлечение более слабым экстрагентом – оксалатом аммония можно объяснить следующим образом. В почвах пойм рек Егошиха и Данилиха аккумулируется значительное количество восстановленных форм серы (валовое содержание серы в единичных случаях достигает 10672 мг/кг; $K_k = 12,6$; $K_{Oв} 66,7$). Восстановленные формы серы обладают редуцирующим действием. В свою очередь, действие реактива Мера-Джексона также основано на восстановительном эффекте, в то время как действие вытяжки Тамма основано на эффекте хелатирования металлов оксалатом аммония. Поэтому вытяжка Мера-Джексона менее эффективна, чем вытяжка Тамма. В общем содержании химических элементов доля потенциально подвижных соединений меди и марганца выше, чем доля аналогичных соединений никеля и цинка.

Высокие концентрации легкоподвижных и потенциально подвижных форм тяжёлых металлов в почвах пойм малых рек представляют угрозу для вторичного загрязнения вод р. Камы в пределах Воткинского водохранилища – местного приёмника водных миграционных потоков металлов. Вторичное загрязнение речных вод ТМ может быть вызвано увеличением подвижности металлов при изменении окислительно-восстановительных условий в почвах пойм малых рек.

Парный корреляционный анализ выявил сильные связи между содержанием оксалаторастворимых форм Fe с оксалаторастворимыми формами Mn, Zn и Ni ($r = 0,6-0,7$). Прослеживается тенденция связи содержания оксалаторастворимых форм Cu и Fe. Связь концентрации дитиониторастворимых форм Mn, Zn и Fe слабая. Дитиониторастворимые формы Ni, Cu и Fe не связаны между собой.

Оценка взаимосвязи химических элементов и окислительно-восстановительных условий. Неоднородные по профилю почв окислительно-восстановительные условия способствуют образованию в них сорбционных, глеевых, сероводородных, щелочных и конкреционных микро- и макро- геохимических барьеров. Многомерный кластерный анализ окислительно-восстановительных, кислотно-щелочных условий, по данным

режимных наблюдений и валового содержания химических элементов в почвах пойм, показал наличие двух кластеров. В первом кластере с E_H наиболее тесно связаны редокс-зависимые элементы Fe и Mn. Во втором кластере объединяются S, P и Ca с рН. Парный корреляционный анализ по Спирмену выявил ($r = 0,6-0,8$), что на щелочном барьере с участием Ca аккумулируются P, S, Cu.

Многомерный кластерный анализ показал, что химические элементы в почвах пойм образуют два кластера. В первом алюмосиликатном кластере объединяются редкоземельные металлы Ga, Zr, Rb, Y с Ti, K, Al, Si. Во втором кластере взаимосвязаны техногенные элементы-загрязнители: Mg, Cu, Ni, Cr, Fe, Mn, Sr, As, Pb, P, S, Ca и Zn. Парный корреляционный анализ (r) по Спирмену данных о концентрации химических элементов в профиле почв показал, что в кластере с элементами-поллютантами существуют связи Cr, Pb, Cu и Ni с Mg ($r = 0,5-0,7$); Zn, Pb, As с Mn и Fe ($r = 0,5-0,8$); Zn, Pb, As, Cu, Ni, Sr с Ca ($r = 0,5-0,8$), что говорит о формировании в почвах природно-техногенных сорбционных барьеров. В глеевых горизонтах формируются природно-техногенные сероводородные и глеевые барьеры. В кластере с участием элементов-поллютантов выявлены связи ($r=0,6-0,8$) между содержанием Zn, Pb, Cr, Ni, Cu и содержанием P и S.

Множественный кластерный анализ удельной магнитной восприимчивости (УМВ), валового содержания и концентрации подвижных форм химических элементов в почвах пойм выявил группы элементов как связанные, так и не связанные с ферримагнетиками. В кластере с величиной УМВ в большей степени связана общая концентрация Ni, Cu, Cr и Mg и в меньшей степени – Zn, Ca и Pb. Кластеры, в которых нет связи содержания химических элементов с концентрацией ферромагнетиков, образуют Ga, Zr, Rb, Y, Ti, K, Al, Si и подвижные формы Cu, Ni, Cr. Аналогичные закономерности выявил парный корреляционный анализ по Спирмену. С величиной УМВ связано валовое содержание Fe ($r = 0,4$), Ni, Cu, Mg, Ca ($r = 0,6-0,7$). В кристаллической решётке техногенных магнетита/маггемита и гематита может происходить частичное изоморфное замещение катионов Fe (II, III) на катионы Ni, Cu, Mg, Ca. Подвижные формы Cu, Ni, Cr с УМВ не связаны ($r = 0,1$). Наблюдаются слабые связи УМВ с валовым содержанием Zn ($r = 0,5$), Cr и Pb ($r = 0,3$) и подвижной формой Zn ($r = 0,6$), что говорит о их связи с парамагнитными гидроксидами железа.

Выводы

Окислительно-восстановительные условия почв пойм малых рек г. Пермь характеризуются контрастными профильными и временными значениями с преобладанием восстановительных условий. Значения гН варьируют в интервале от 7,3 до 32,8 единиц.

Почвы пойм подвержены гидрогенному загрязнению природно-техногенными и техногенными поллютантами. Валовое содержание Zn, Pb, As, Cr, Ni, Cu, Mn, S, P, Ca, Mg превышает кларк для почв Мира и условный фон. Концентрация ТМ, мышьяка и серы превышает значения ПДК. Геохимические аномалии имеют полиэлементный характер: ТМ (Zn, Pb, Ni, Cu, Cr), сочетаются с As, S, P, Mg и Ca. Интенсивность загрязнения варьирует от слабой до средней и высокой, а уровень загрязнения – от допустимого до умеренно опасного и опасного.

Редукционное растворение тяжёлых металлов сопровождается увеличением их подвижности. Концентрации легкоподвижных форм металлов в почвах превышают ПДК. Коэффициенты опасности загрязнения ($K_{оп}$) подвижными формами составляют ряд: Cu 4,1 > Ni 4,0 > Cr 3,2 > Mn 1,8 > Zn 1,4, что соответствует чрезвычайно опасному и высоко опасному уровням загрязнения. Доля легкоподвижных форм металлов от общего содержания широко варьирует: Mn – 25; Zn – 15; Pb – 13; Cu – 9; Ni – 5; Cr – 3 %.

В фиксации ТМ участвуют минералы Fe. В почвах пойм рек Егошиха и Данилиха значительная часть потенциально-подвижных форм Mn, Zn, Ni и Cu сосредоточена в составе аморфных тонкодисперсных гидроксидов железа, гематита, литогенного и техногенного магнетита. Валовое содержание Ni, Cu достоверно связано с величиной удельной магнитной восприимчивости ($r = 0,6-0,7$). Доля потенциально подвижных оксалаторастворимых соединений ТМ ($K_{МО}$, %) высокая и составляет: для Zn – 38-72 %, Cu – 37-51 %, Ni – 27-47 %, Mn – 27-37 %, Fe – 8-16 % от общего содержания в почве.

Эколого-геохимическая оценка почв пойм малых рек, выполненная по результатам наших исследований, совпадает с эколого-геохимической характеристикой других компонентов экосистем речных долин на территории г. Пермь: речных вод [41], донных осадков [40], а также имеет общие черты с геохимической характеристикой аллювиальных почв поймы р. Кама в пределах Воткинского водохранилища [43]. Природоохранным службам г. Пермь необходимо организовать на регулярной основе мониторинг

химического состава почв пойм малых рек города.

Список использованных источников

1. Ajmone-Marsan F., Padoan E., Madrid F., Vrščaj B., Biasioli M., Davidson C. M. Metal Release under Anaerobic Conditions of Urban Soils of Four European Cities // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2019. – Vol. 230. – № 3. – P. 53-65. doi:10.1007/s11270-019-4101-5
2. Izquierdo M., Tye A.M., Chenery S.R. Lability, solubility and speciation of Cd, Pb and Zn in alluvial soils of the River Trent catchment UK // *Environmental science. Processes & impacts*. – 2013. – Vol. 15. – № 10. – P. 1844-58. doi:10.1039/c3em00370a
3. Kobierski M. Evaluation of the content of heavy metals in fluvisols of floodplain area depending on the type of land use // *Journal of Ecological Engineering*. – 2015. – Vol. 16. – № 1. – P. 23-31. DOI: 10.12911/22998993/582
4. Marković M., Zuliani T., Simić S.B., Mataruga Z., Kostić O., Jarić S., Vidmar J., Milačić R., Ščančar J., Mitrović M., Pavlović P. Potentially toxic elements in the riparian soils of the Sava River // *Journal of Soils and Sediments*. – 2018. – Vol. 18. – № 12. – P. 3404-3414. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2071-7>
5. Bednarova Z., Komprdova K., Kalabova T., Sanka M. Impact of Floods and Their Frequency on Content and Distribution of Risk Elements in Alluvial Soils // *Water Air Soil Pollution*. – 2015. – Vol. 226. – № 15. – P. 1-12. doi: 10.1007/s11270-014-2253-x
6. Прокофьева Т.В., Варава О.А., Седов С.Н., Кузнецова А.М. Морфологическая диагностика почвообразования в антропогенно-изменённых поймах рек на территории Москвы // *Почвоведение*. – 2010. – №4. – С. 399-411.
7. Du Laing G., Rinklebe J., Vandecasteele B, Meers E, Filip MG Tack. Trace metal behavior in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review // *the Science of the Total Environment*. – 2009. – Vol. 407. – № 13. – P. 3972-3985. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.07.025
8. Schulz-Zunkel C., Krueger F. Trace metal dynamics in floodplain soils of the river Elbe: A review // *Journal of Environmental Quality*. – 2009. – Vol. 38. – № 3. – P. 1349-1362. doi:10.2134/jeq2008.0299
9. Водяницкий, Ю.Н., Васильев А.А., Власов М.Н. Гидрогенное загрязнение тяжёлыми металлами аллювиальных почв г. Пермь // *Почвоведение*. – 2008. – № 11. – С. 1399-1408.
10. Алибаева Л.Г., Кулагин А.Ю. Оценка уровня загрязнения тяжёлыми металлами аллювиальных почв рек Башкирского Зауралья // *Вестник Удмуртского университета. Серия Биология. Науки о Земле*. – 2012. – № 2. – С. 3-9.
11. Изерская Л.А., Воробьёва Т.Е. Формы соединений тяжёлых металлов в аллювиальных почвах средней Оби // *Почвоведение*. – 2000. – № 1. – С. 56-62.

12. Lair G.J., Zehetner F., Fiebig M., Gerzabek M.H., van Gestel C.A.M., Hein T., Hohensinner S., Hsu P., Jones K.C., Jordan G., Koelmans A.A., Poot A., Slijkerman D.M.E., Totsche K.U., Bondar-Kunze E., Barth J.A.C. How do long-term development and periodical changes of river-floodplain systems affect the fate of contaminants? Results from European rivers // *Environmental Pollution*. – 2009. – Vol. 157. – № 12. – P. 3336-3346. doi:10.1016/j.envpol.2009.06.004
13. Ciszewski D., Grygar T.M. A Review of Flood-Related Storage and Remobilization of Heavy Metal Pollutants in River Systems // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2016. – Vol. 277. – № 7. – P. 239. doi: 10.1007/s11270-016-2934-8
14. Карпухин М.М., Ладонин Д.В. Влияние компонентов почвы на поглощение тяжёлых металлов в условиях техногенного загрязнения // *Почвоведение*. – 2008. – № 11. – С. 1388-1398.
15. Шахин С.М., Ринклебе Й., Цадила Х.Д. Формы токсичных элементов в пойменных почвах Египта, Германии и Греции: сравнительное исследование // *Почвоведение*. – 2015. – № 12. – С. 1450-1461. doi:10.7868/S0032180X15120138
16. Минкина Т.М., Федоров Ю.А., Невидомская Д.Г., Манджиева С.С., Козлова М.Н. Особенности содержания и подвижность тяжёлых металлов в почвах поймы реки Дон // *Аридные экосистемы*. – 2016. – Том 22. – № 1 (66). – С. 86-98.
17. Мотузова Г.В., Дегтярёва А.К., Морозов В.В. Действие растворов 0,1 н серной кислоты, Тамма, Мера-Джексона на соединения железа в дерново-аллювиальной почве // *Вестник Московского университета, серия 17 Почвоведение*. – 1991. – № 1. – С. 67-72.
18. Кауричев И.С., Орлов Д.С. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв. – М.: Колос, 1982. – 247 с.
19. Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И. Классификация и диагностика почв России. – Смоленск: Ойкумена, 2004. – 342 с.
20. Герасимова М.И., Строганова М.Н., Можарова Н.В., Прокофьева Т.В. Антропогенные почвы: генезис, география, рекультивация: Учебное пособие. Под редакцией академика РАН Г.В. Добровольского. – Смоленск: Ойкумена, 2003. – 268 с.
21. Прокофьева Т.В., Мартыненко И.А., Иванников Ф.А. Систематика почв и почвообразующих пород Москвы и возможность их включения в общую классификацию // *Почвоведение*. – 2011. – № 5. – С. 611-623.
22. Прокофьева Т.В., Герасимова М.И., Безуглова О.С., Бахматова К.А., Гольева А.А., Горбов С.Н., Жарикова Е.А., Матинян Н.Н., Наквасина Е.Н., Сивцева Н.Е. Введение почв и почвоподобных образований городских территорий в классификацию почв России // *Почвоведение*. – 2014. – № 10. – С. 1155-1164.
23. Копылов И.С. Аномалии тяжёлых металлов в почвах и снежном покрове города Перми как проявления факторов геодинамики и техногенеза // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – №1 (часть 2). – С. 335-339.
24. Васильев А.А., Лобанова Е.С. Магнитная и геохимическая оценка почвенного

покрова урбанизированных территорий Предуралья на примере города Перми: монография. – Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2015. – 243 с.

25. Хайрулина Е.А., Тимофеев И.В., Кошелева Н.Е. Потенциально токсичные элементы в почвах Индустриального района г. Перми // *Geographical bulletin*. – 2019. – №2 (49). – С. 80–100.

26. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1957. – 237 с.

27. 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.

28. Касимов Н.С., Пенин Р.Л. Геохимическая оценка состояния ландшафтов речного бассейна по донным отложениям // *Мониторинг фонового загрязнения природных сред*. – 1991. – Вып. 7. – С. 123-135.

29. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве». – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. – 15 с.

30. Инструктивное письмо «О выполнении работ по определению загрязнения почв» № 02-10/51-2333 от 10. 12. 1990 г. – М.: Госкомприрода СССР, 1990. – 11 с.

31. Бутовский Р.О. Тяжёлые металлы как техногенные химические загрязнители и их токсичность для почвенных беспозвоночных животных // *Агрохимия*. – 2005. – № 4. – С 73–91.

32. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П., Смирнова Р.С., Башаркевич И.Л., Онищенко Т.Л., Павлова Л.Н., Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И., Саркисян С.Ш. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

33. Sutherland R.A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii // *Environmental Geology*. – 2000. – Vol. 39. – P. 611-627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>

34. СанПиН 2.1.7.1287-03 Почва, очистка населённых мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы, с изменениями от 25 апреля 2007 г.

35. Методические указания МУ 2.1.7.730-99 «Гигиеническая оценка качества почвы населённых мест». Почва, очистка населённых мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Утверждены главным государственным санитарным врачом РФ 7 февраля 1999 г. Минздрав России. – М. – 1999. – 23 с.

36. Янин Е.П. Техногенные речные илы (вещественный состав, геохимические особенности, экологическая оценка) // *Экологическая экспертиза*. – 2013. – № 1. – С 2-196.

37. Ibragimow A., Głosińska G., Siepak M., Walna B. Heavy metals in fluvial sediments of the Odra River flood plains - introductory research // *Quaestiones Geographicae*. – 2010. – Vol. 29. – № 1. – P. 37-47. DOI: 10.2478/v10117-010-0004-7.

38. Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Власов М.Н., Коровушкин В.В. Роль

соединений железа в закреплении тяжёлых металлов и мышьяка в аллювиальных и дерново-подзолистых почвах в районе г. Пермь // Почвоведение. – 2009. – № 7. – С. 794-805.

39. Васильев А.А., Чащин А.Н., Лобанова Е.С., Разинский М.В. Нестехиометрический магнетит в почвах урбанизированных территорий Пермского края // Пермский аграрный вестник. – 2014. – №2 (6). – С. 43-55.

40. Осовецкий Б.М., Меньшикова Е.А. Природно-техногенные осадки. – Пермь: Пермский университет, 2006. – 208 с.

41. Двинских С.А., Китаев А.Б. Экологическое состояние малых рек города Перми // Географический вестник. – 2011. – №2 (17). – С. 32-43.

42. Ciszewski D., Czajka A., Blazej S. Rapid migration of heavy metals and ¹³⁷Cs in alluvial sediments, Upper Odra River valley, Poland // Environmental Geology. – 2008. – Vol. 55. – P. 1577-1586. doi 10.1007/s00254-007-1108-9.

43. Васильев А.А., Романова А.В. Железо и тяжёлые металлы в аллювиальных почвах Среднего Предуралья: монография. – Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2014. – 231 с.

Цитирование:

Васильев А.А., Власов М.Н. Оценка эколого-геохимического состояния аллювиальных почв пойм малых рек города Пермь [Электрон. ресурс] // АгроЭкоИнфо: Электронный научно-производственный журнал. – 2021. – №2. – Режим доступа: http://agroecoinfo.narod.ru/journal/STATYI/2021/2/st_202.pdf. DOI: <https://doi.org/10.51419/20212202>.