

ИССЛЕДОВАНИЯ В БАССЕЙНЕ БАЙКАЛА

УДК 631.4

DOI: 10.15372/GIPR20220208

П.В. КУЗНЕЦОВ, Е.В. ЧУПАРИНА, В.М. ЧУБАРОВ

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия, petr-kp@mail.ru, lchup@igc.irk.ru, chubarov@igc.irk.ru

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И БАРЬЕРНЫЕ ФУНКЦИИ ПОЧВ УТУЛИКСКО-СОЛЗАНСКОЙ РАВНИНЫ (ЮЖНЫЙ БЕРЕГ ОЗЕРА БАЙКАЛ)

С использованием рентгенофлуоресцентного метода, атомно-абсорбционного анализа и метода постадийных вытяжек получены новые данные о химическом составе почв, в том числе о формах нахождения в них тяжелых металлов Cu, Pb и Zn. Обследованы ключевые участки в окрестностях с. Утулик (южный берег оз. Байкал). Установлено, что содержание микроэлементов в почвах в большинстве случаев варьирует в пределах регионального фона, однако почвы, испытывающие техногенную нагрузку, загрязнены Cu, Pb и Zn. Рассчитанные коэффициенты радиальной дифференциации элементов в образцах почвы условно фонового участка показали накопление свинца ($R > 1$) в горизонтах O и E, циркония — в горизонте E, а также хрома и железа — в горизонте B. Для Cu, Ni, Co, Zn и Mn характерен вынос элементов ($R < 1$). В образцах условно фонового участка большая часть Cu, Pb и Zn находится в труднодоступных формах. При этом в загрязненных почвах Zn слабо закреплен, и основная его часть находится в обменной форме, а в закреплении Pb существенно возрастает роль аморфных гидроксидов. Вследствие легкого гранулометрического состава почв и малой сорбционной емкости геохимических барьеров, наличие большого количества Zn и Pb в обменных формах представляет потенциальную опасность их миграции в сопредельные среды. Проведенная оценка буферности почв указывает на их среднюю (20,5–24,5 баллов) или низкую (<20) буферность по отношению к тяжелым металлам. Рассмотренные характеристики следует учитывать при оценке состояния почв и планировании хозяйственной деятельности.

Ключевые слова: почва, почвенно-геохимические барьеры, элементный состав, формы нахождения элементов в почве, устойчивость к загрязнению.

P.V. KUZNETSOV, E.V. CHUPARINA, V.M. CHUBAROV

Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
664033, Irkutsk, ul. Favorskogo, 1a, Russia, petr-kp@mail.ru, lchup@igc.irk.ru, chubarov@igc.irk.ru

CHEMICAL COMPOSITION AND BARRIER FUNCTIONS OF SOILS OF THE UTULIK-SOLZAN VALLEY (SOUTHERN SHORE OF LAKE BAIKAL)

The X-ray fluorescence, atomic absorption and step-by-step extraction methods were used to obtain novel data on chemical composition of soils as well as on the forms of the heavy metals Cu, Pb and Zn residing in them. The key areas in the surroundings of the village of Utulik (southern shore of Lake Baikal) were surveyed. It was found that the contents of trace elements in these soils varied mainly within the regional background. However, the soils experiencing anthropogenic load are contaminated with Cu, Pb and Zn. The calculated coefficients of radial differentiation of elements in the soils of the conditionally background area showed an accumulation of lead ($R > 1$) in the O and E horizons, zirconium in the E horizon as well as chromium and iron in the B horizon. These soils are characterized by the removal of elements Cu, Ni, Co, Zn and Mn ($R < 1$). In samples soil from the conditionally background area, Cu, Pb and Zn occur mostly in forms poorly absorbed by plants. Furthermore, Zn is weakly fixed in polluted soils and basically occurs in exchange forms, and the role of amorphous hydroxides increases substantially in the fixation of Pb. Because of light granulometric soil composition and low sorption capacity of geochemical barriers, the presence of abundant amounts of Zn and Pb in exchange forms presents a potential threat to their migration to contiguous

environments. An assessment of the buffer capacity of soils was made, indicating that the buffer capacity is medium (20.5–24.5 numerical points) or low (<20) with respect to heavy metals. These characteristics should be taken into account when monitoring the soil state and planning any economic activity.

Keywords: soil, soil-geochemical barriers, elemental composition, forms of presence of elements in the soil, pollution resistance.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных экологических функций почв является ее способность накапливать химические элементы, включая тяжелые металлы, поступающие из природных и антропогенных источников, формируя комплексные геохимические барьеры. Учение о почвенно-геохимических барьерах было разработано А.И. Перельманом [1], дополнено исследованиями авторов [2–7]. Развитие учения продолжается и в настоящее время [8, 9]. Большое число работ посвящено изучению соединений металлов в почвах, их трансформации, взаимодействию с органическим веществом и минералами почвы, подвижности элементов [10–17]. Изучение почв с этой точки зрения имеет важное научное и практическое значение для оценки их устойчивости к химическому загрязнению, способности к самоочищению и оказываемому влиянию на сопредельные среды — поверхностные и подземные воды, растительность [14]. Накопленные металлы на почвенно-геохимических барьерах при их деградации или трансформации могут вовлекаться в биологический круговорот, поступать в природные воды, загрязняя их. Несмотря на повышенный исследовательский интерес к почвам и ландшафтам побережья оз. Байкал [18–22], они еще недостаточно изучены с точки зрения выполняемых барьерных функций и с геохимических позиций.

Актуальность исследования придает активное развитие на территории Прибайкалья туризма и экотуризма [23, 24]. В работах отмечаются возрастание туристического потока на оз. Байкал, а также отсутствие социально-экономической инфраструктуры и необходимость ее создания. Кроме того, разработан проект модернизации Транссибирской и Байкало-Амурской железнодорожных магистралей на территории Прибайкалья, утверждены перечень объектов инфраструктуры и мероприятия по охране окружающей среды для увеличения пропускной способности Байкало-Амурской и Транссибирской железнодорожных магистралей в границах Байкальской природной территории [25]. В связи с этим изучение компонентов окружающей среды побережья оз. Байкал требует особого внимания.

Цель настоящей работы — оценка химического состава почв южного побережья оз. Байкал и роли их компонентов в обеспечении устойчивости к химическому загрязнению.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследований служили почвы окрестностей с. Утулик, расположенного на южном берегу оз. Байкал. Согласно [26], изучаемая территория приурочена к Утуликско-Солзанской равнине, примыкающей к горным хребтам и являющейся частью Байкальской впадины, а также к пойме и террасам р. Утулик. Равнина представляет собой озерные террасы, осложненные эрозионными и ледниковыми формами, 1-я и 2-я из которых образованы валунно-галечным, песчаным и супесчаным материалом и преимущественно заболочены. Пойма и низкие террасы р. Утулик сложены аллювиальными осадками, состоящими из галечников и суглинков. Многолетняя мерзлота встречается на побережье в виде редких островов и линз в днищах падей, распадков и на заболоченных участках долин рек. Почвообразование происходит на продуктах выветривания пород разного генезиса. В долинах и ложбинах распространены мерзлотно-луговые почвы, а на озерной равнине в прибрежной части — болотные.

Потенциальными источниками антропогенного влияния на почвы и ландшафты являются железнодорожный, автомобильный транспорт и рекреация: в центральной части с. Утулик проходит Транссибирская железнодорожная магистраль, федеральная автомобильная трасса, расположена железнодорожная станция Утулик, вблизи побережья имеются туристические базы. В 7 км на юго-восток расположен г. Байкальск, промышленные объекты которого: угольная ТЭЦ, Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат (БЦБК), не действующий в настоящее время, — могут также рассматриваться как дополнительные влияющие факторы. Проведенные в 1990-е гг. исследования [18] показали, что плотность техногенного давления на территории исследований составляла 10–20 т/км², что ниже по сравнению с таковой в Байкальске (50 т/км²). В настоящее время после закрытия БЦБК техногенное давление, вероятно, еще более низкое, однако нет оснований полностью исключать антропогенное воздействие со стороны Байкальска на исследуемые почвы.

На изучаемой территории было выбрано шесть участков, различающихся геохимической обстановкой (рис. 1). На участках 1, 2 и 4 (Ут-1, -2, -4) были заложены прикопки, пробы почв отбирались по генетическим горизонтам. На участке 3 (Ут-3) отбирался мелкозем, заполняющий пространство между валунно-галечным материалом. На участках 5 и 6 (Ут-5, -6) были взяты пробы верхнего горизонта почв методом конверта. Участки 1 и 2 приурочены к разным частям долины р. Утулик. Участок 1 периодически испытывает затопление в период паводков, последний из которых отмечался в 2019 г. В соответствии с классификацией почв России [27, 28], почва слоисто-аллювиальная. Гумусовый горизонт только начинает формирование. Под небольшим свежим опадом (горизонт О мощностью менее 0,5 см) из листьев залегают песчано-супесчаный нанос (горизонт С мощностью 20–25 см), ниже которого расположен погребенный гумусовый горизонт (А). На участке 2 под хвойным древостоем сформирована грубогумусовая почва: под оторфованной лесной подстилкой (горизонт АО мощностью 5 см) залегают супесчаный горизонт С. Участок 3 расположен в прибрежной полосе оз. Байкал. Почва соответствует начальной стадии образования (петрозем) и представлена гумусированным мелкоземом, заполняющим пространство между валунно-галечным материалом. Почва участка 4 характеризуется как подзол иллювиально-железистый супесчаный. Под оторфованной лесной подстилкой (5 см) залегают элювиальный белесый супесчаный горизонт (Е, 5 см), под ним более плотный иллювиально-железистый горизонт небольшой мощности (ВF, 2 см), ниже которого расположен супесчаный горизонт С. На перечисленных участках нами было отмечено рекреационное влияние. Участки 5 и 6 расположены на территории села и испытывают влияние железнодорожного (участок 5) и автомобильного (участок 6) транспорта. Почвы антропогенно преобразованные, под аккумулятивным горизонтом (АО, 5 см) залегают супесчаный горизонт.



★ 1

Рис. 1. Схема расположения исследуемых участков.

1 — исследуемые участки Ут-1 – Ут-6.

Таким образом, почвенный покров характеризуется разнообразием, связанным с различными условиями почвообразования (растительность, гидрологический режим) и характером антропогенного влияния. Общей чертой данных почв является легкий гранулометрический состав, который обеспечивает высокую скорость фильтрации почвенных растворов и, соответственно, миграции веществ за пределы почвенного профиля. Сорбционные почвенно-геохимические барьеры (гумусовые и иллювиальные горизонты) на изученных участках имеют малую мощность и относятся к малоемким [3]. На участках 1 и 3 данный барьер практически отсутствует.

Для определения содержания $C_{орг}$ в почвах использовался метод Тюрина [29], pH почв определяли потенциометрически [30]. Для определения элементного состава образцы почв были исследованы методом рентгенофлуоресцентного анализа на волнодисперсионном рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия). Для определения макрокомпонентов в почвах использовали способ сплавления со смесью метабората и тетрабората лития в соотношении 1:15 по методике [31]. Предел обнаружения оксидов составил, мас.%; Na_2O , MgO , Al_2O_3 и SiO_2 — 0,05; P_2O_5 , K_2O и CaO — 0,01; TiO_2 , MnO и $Fe_2O_{3общ}$ — 0,005.

Потери при прокаливании определяли гравиметрическим методом. Содержание микроэлементов измеряли методом РФА из прессованных таблеток. Предел обнаружения элементов в почвах составил, мас.%; Cr , Co , Ni , Cu , Zn , Rb и Sr — 0,0005; Nb — 0,0007; Y , Zr и Pb — 0,001 и Ba — 0,005. Содержание элементов рассчитывали с помощью программного обеспечения спектрометра S4 Pioneer, корректируя матричные эффекты способами α -коррекции и стандарта-фона. Для определения форм нахождения Cu , Zn и Pb элементы извлекали из почв методом постадийных вытяжек [32]. Содержание элементов в вытяжках определяли методом атомной абсорбционной спектроскопии: обменные и водорастворимые формы из ацетатно-аммонийной вытяжки (pH = 4,8); связанные с органическим углеродом — после экстракции 30 % H_2O_2 , связанные с аморфными гидроксидами — в вытяжке $NH_2OH \cdot HCl$ в 25 % CH_3COOH , pH = 1,8.

Для характеристики накопления и выноса металлов для почвенных горизонтов условно фонового участка Ут-4 были рассчитаны коэффициенты радиальной дифференциации как отношение содержания элемента в горизонте почвы к его содержанию в почвообразующей породе (горизонте С): $R = C_{пг}/C_{п}$.

Буферность почвы оценивали согласно шкале буферности по отношению к тяжелым металлам, разработанной В.Б. Ильиным [33].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав почв. Органическое вещество почв — важный компонент, определяющий ее сорбционную способность, и прежде всего гумусово-аккумулятивных и органогенных горизонтов. Емкость этих барьеров зависит от мощности почвенного горизонта, содержания и состава в нем органического вещества.

Результаты исследований показали варьирование содержания $C_{орг}$ в почвах в широком интервале значений в зависимости от условий почвообразования. Низким содержанием (мас.%) $C_{орг}$ характеризуются горизонты слоисто-аллювиальной почвы участка Ут-1 (0,07 в горизонте С и 1,0 в погребенном горизонте [А]) и мелкозем почвы участка Ут-3 (0,84), что связано с их начальной стадией почвообразования. Наиболее высоким содержанием $C_{орг}$ (мас.%) характеризуются лесные оторфованные подстилки почв участков Ут-2 (11,45) и Ут-4 (11,56), а также верхний горизонт почвы участка Ут-5 (11,56), расположенного на территории села. Участок Ут-5 ранее мог располагаться под лесной растительностью, аналогичной участку 4.

Реакция среды почв определяет подвижность некоторых металлов и изменяется от кислой (pH = 4,0) до нейтральной (pH = 7,1), но для большинства почв она слабокислая или близка к нейтральной (pH = 6,4–6,9). Кислая реакция среды обнаружена в подзоле иллювиально-железистом (pH = 4,0–5,6) и в верхнем горизонте почвы участка Ут-5 (5,9), что, на наш взгляд, может быть связано, например, с наличием водорастворимых органических веществ кислотной природы [6]. Нейтральная реакция среды (pH = 7,1) выявлена для почвы участка Ут-6, что может быть обусловлено ее загрязнением.

Содержание химических элементов в почвах зависит, прежде всего, от состава почвообразующих пород, концентрации органического вещества и процессов почвообразования (табл. 1, 2). Так, низкое содержание порообразующих оксидов SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 отмечается в гумусовых горизонтах почв, где органическое вещество присутствует в максимальном количестве, и, наоборот, наиболее высокое характерно для минеральных горизонтов.

Таблица 1

Содержание породообразующих элементов в почвах окрестностей с. Утулик, мас.%

Породообразующий оксид	Диапазон содержания	Среднее
SiO ₂	19,9–60,3	52,5 ± 14,4
TiO ₂	0,28–0,97	0,78 ± 0,24
Al ₂ O ₃	4,84–20,4	13,2 ± 3,8
Fe ₂ O ₃	1,50–16,2	6,45 ± 3,72
CaO	0,56–2,84	2,04 ± 1,69
MgO	0,38–3,51	2,31 ± 1,03
Na ₂ O	0,55–2,90	2,16 ± 0,88
K ₂ O	0,45–1,77	1,31 ± 0,44
P ₂ O ₅	0,13–0,36	0,20 ± 0,07

Таблица 2

Содержание микроэлементов в почвах окрестностей с. Утулик, мг/кг

Химический элемент	Диапазон содержания	Среднее	Региональный фон [20]	Среднее содержание в почвах [31]
Cr	63–165	108 ± 35	95–100	60
Mn	155–11694	759 ± 277	915–1200	411–550
Co	5–20	16,3 ± 4,5	17–18	10
Ni	16–75	54 ± 17	43–44	13–37
Cu	11–92	27 ± 8	42–51	14–109
Zn	35–1713	78 ± 22	84–93	60–89
Rb	20–75	49 ± 17	–	30–120
Sr	70–280	220 ± 67	208–277	130–240
Y	14–164	23 ± 4	–	7–60
Zr	60–240	177 ± 52	–	70–200
Nb	7–13	11 ± 2	–	12
Ba	180–1520	419 ± 113	–	362–580
Pb	17–111	20 ± 5	10	27

Примечание. Прочерк — нет данных.

Своеобразным химическим составом характеризуется почва участка Ут-3, в которой на фоне относительно низкого содержания (%) SiO₂ (46,10), TiO₂ (0,45), K₂O (0,74) и Na₂O (1,04) отмечено максимальное количество Fe₂O₃ и Al₂O₃ — 16,2 и 20,4 соответственно. Кроме того, в данной почве выявлено высокое содержание Mn (11 694 мг/кг) и Y (164 мг/кг). Это связано с особенностями минерального состава почвы и наличием в ней минерала алмандина (из группы граната): по данным рентгеноструктурного фазового анализа в почве присутствуют минералы — кварц, анортит, магнетит, алмадин, диопсид, смитсонит. На связь химического состава почвы с содержанием в ней алмандина указывают и данные рентгенофлуоресцентного анализа образца гранатового песка, собранного на побережье оз. Байкал, недалеко от участка Ут-3. Состав песка (мас.%): SiO₂ (39,42), Al₂O₃ (21,22), Fe₂O₃ (30,67), K₂O (0,18), Na₂O (<0,20), а также (мг/кг) Mn — 24 318 и Y — 510.

Распределение породообразующих элементов в почве разреза Ут-4 отражает элювиальный процесс почвообразования, характеризующийся выносом Fe₂O₃ из горизонта Е и последующим его накоплением в иллювиальном горизонте ВF (рис. 2). Вместе с Fe₂O₃ происходит элювиально-иллювиальное распределение Zn, Co, Ni, Cu и Mn. Элювиальный горизонт (Е) в целом обеднен многими элементами (мг/кг): Co (5), Cu (11), Ni (16), Zn (35). Свинец сосредоточен в органогенном горизонте почвы, и его содержание снижается с глубиной профиля. Тем не менее рассчитанные коэффициенты радиальной дифференциации по отношению к горизонту С ($R > 1$) показывают накопление в горизонте О и Е свинца, в горизонте Е — циркония, а в горизонте В — хрома и железа. Для остальных металлов (Cu, Ni, Co, Zn, Mn) коэффициенты радиальной дифференциации существенно меньше единицы, особенно в горизонте Е, что в целом свидетельствует о выносе этих элементов.

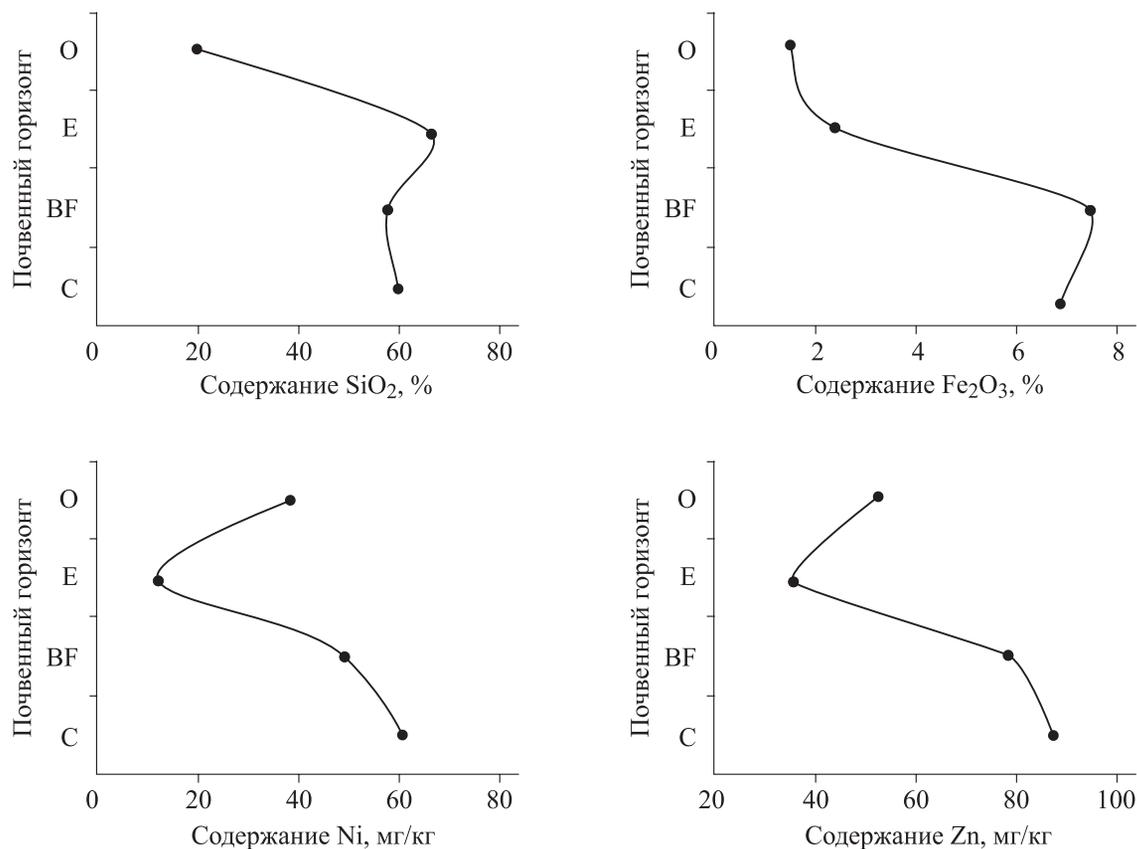


Рис. 2. Распределение породообразующих оксидов и микроэлементов в профиле почвы участка Ут-4.

Содержание микроэлементов в почвах варьирует в широком интервале значений, но в большинстве случаев не превышает региональный фон. Это обусловлено как особенностями почвообразующих пород, так и загрязнением. Низкое содержание хрома (63–69 мг/кг) по отношению к региональному фону было установлено в органогенном и элювиальном горизонтах подзола, а также в почве участка Ут-3. Относительно повышенное его содержание (111–165 мг/кг), вызванное перераспределением Cr в результате почвообразовательного процесса, наблюдается в почвах участков Ут-1 и Ут-2, что может быть связано с особенностями привнесенных пород и в иллювиально-железистом горизонте почвы участка Ут-4 (145 мг/кг). Во всех почвах содержание никеля и свинца повышено, за исключением элювиального горизонта подзола, что, возможно, связано с особенностями почвообразующих пород. На участках Ут-5 и Ут-6 в верхних горизонтах почв, подверженных техногенному влиянию, выявлено высокое содержание (мг/кг) Zn — 196 и 1713 и Pb — 47 и 111 соответственно, которое значительно отклоняется от фона. Кроме того, почва участка Ут-5 выделяется высоким содержанием Cu (92 мг/кг), а почва участка Ут-6 — Ba (1520 мг/кг). Значительные концентрации Zn и Pb на этих участках вызваны, скорее всего, влиянием железнодорожного и автомобильного транспорта. Высокое содержание меди может быть связано с ее поступлением в составе техногенных медьсодержащих материалов.

Взаимосвязи химических элементов в почвах могут отражать особенности их минерального состава, процессов почвообразования и техногенеза. Согласно результатам корреляционного анализа, P_2O_5 связан с $C_{орг}$ ($r^2 = 0,8$), что свидетельствует о его биогенном накоплении. Высокая корреляция ($r^2 > 0,7$) SiO_2 , Na_2O , K_2O , TiO_2 , Zr, Sr, Nb и более слабая ($r^2 = 0,5–0,7$) между Al_2O_3 , CaO, MgO и Rb может свидетельствовать, возможно, о наличии полевых шпатов ($Na[AlSi_3O_8]$, $K[AlSi_3O_8]$) и других минералов, в состав которых входят и микроэлементы, в виде изоморфной примеси. Отдельно выделяется группа Zn, Pb, Cu и Ba, проявляющая высокую корреляцию элементов между собой ($r^2 > 0,7$) и не связанная с породообразующими оксидами и органическим веществом. Как следствие, наряду с природными, можно предположить другой источник поступления металлов в почвы, связанный с антропогенным воздействием, прежде всего с влиянием транспорта, рекреационной деятельностью и выбросами ТЭЦ Байкальска.

Оценка функционирования сорбционных почвенно-геохимических барьеров. Емкость сорбционных почвенно-геохимических барьеров зависит от содержания в почвах органического вещества, аморфных гидроксидов и других компонентов, например глинистых минералов. Анализ форм нахождения элементов-загрязнителей (Cu, Zn и Pb) в почвах условно фоновой (Ут-4) и загрязненных (Ут-5 и Ут-6) участков (табл. 3) выявляет значимость вышеперечисленных компонентов в формировании устойчивости почв к химическому загрязнению, а также отражает функционирование почвенно-геохимических барьеров.

Лесная подстилка условно фоновой почвы участка Ут-4 характеризуется низким содержанием обменных форм Cu и Pb, большая часть которых находится в малоподвижных соединениях (сульфиды, силикаты и др.). Существенная доля меди связана также с органическим веществом и в меньшем количестве с аморфными гидроксидами, что еще раз характеризует медь как относительно малоподвижный элемент [34]. Отмечается, что Cu встречается в большинстве почв в виде комплексного иона $Cu(H_2O)_6^{2+}$, адсорбированного на глинистых минералах или соосажденного на других минеральных и органических компонентах почвы, а наиболее распространенными формами Cu в почвенных растворах являются органические хелаты этого металла [35]. Согласно данным этого же автора, свинец в почвах ассоциируется преимущественно с глинистыми минералами и гидроксидами железа. Несмотря на это, Pb, как правило, накапливается вблизи поверхности почвы, главным образом за счет его сорбции органическим веществом, однако фиксация глинистыми минералами гораздо сильнее.

Цинк является легкоподвижным элементом, а наличие низкомолекулярных органических кислот повышает его растворимость [36]. Отмечено, что наиболее распространенный и подвижный Zn в почве находится в форме свободных и комплексных ионов. Некоторые другие ионные соединения цинка, адсорбированные в почве, также могут быть легко мобилизованы [35]. Кроме того, автор указывает, что глинистая фракция контролирует около 60 % Zn в почвах, сорбируя его двумя различными механизмами (в кислых и щелочных средах), а также отмечает значение оксидов и гидроксидов Al, Fe (особенно гетита — $\alpha-FeOOH$) и Mn в связывании Zn. Это подтверждается распределением форм нахождения цинка в лесной подстилке условно фоновой почвы: в его закреплении высока степень

Таблица 3

Концентрация разных форм Pb, Cu и Zn и их доля относительно валового содержания

Участок, почвенный горизонт	Форма нахождения	Содержание, мг/кг			Доля от валового содержания, %		
		Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb
Ут-4, О	Обменная	0,6	7,8	0,8	1,7	15,3	2,4
	Связанная с $C_{орг}$	6,9	6,9	<0,1	30	13,5	<0,3
	Связанные с аморфными гидроксидами	2,3	12,5	0,2	10	24,5	0,6
	Малоподвижные формы	13,2	23,8	31,9	58,3	46,7	96,7
	Валовое содержание	23	51	33	100	100	100
Ут-4, ВГ	Обменная	1,1	1,6	<0,1	4,6	2,1	<0,3
	Связанная с $C_{орг}$	0,6	0,9	<0,1	2,5	1,2	<0,3
	Связанные с аморфными гидроксидами	0,8	2,9	<0,1	3,3	3,7	<0,3
	Малоподвижные формы	21,5	72,6	18,7	89,6	93	99,1
	Валовое содержание	24	78	19	100	100	100
Ут-5, АО	Обменная	1,5	28	0,4	1,6	14,3	0,9
	Связанная с $C_{орг}$	18,8	55	2,6	20,4	28,1	5,5
	Связанные с аморфными гидроксидами	9,6	31	17	10,4	15,8	36,2
	Малоподвижные формы	62,1	82	27	67,6	41,8	57,4
	Валовое содержание	92	196	47	100	100	100
Ут-6, АО	Обменная	0,6	750	11,1	0,02	43,8	10
	Связанная с $C_{орг}$	6,6	488	6,4	18,3	24,5	5,8
	Связанные с аморфными гидроксидами	1,9	135	43	4,9	7,9	38,7
	Малоподвижные формы	29,9	340	50,5	76,8	23,8	45,5
	Валовое содержание	39	1713	111	100	100	100

участия аморфных гидроксидов, заметное количество цинка также находится в обменной форме и в связанной с органическим веществом. Менее половины цинка связано в малоподвижные формы.

В иллювиальном горизонте содержание изученных форм элементов в целом снижается, что указывает на их связывание с образованием труднодоступных соединений (вероятно, сорбцией глинистыми минералами). Свинец практически полностью находится в малоподвижных формах. Отмечается некоторое увеличение доли обменных форм меди и снижение ее доли, связанной с органическим веществом, которое может отражать низкое содержание последнего в иллювиальном горизонте.

По сравнению с условно фоновым участком (Ут-4), в загрязненных почвах соотношение и содержание разных форм нахождения металлов изменяются. С одной стороны, это может отражать состав химических соединений, в виде которых элементы поступают в почву, а с другой — свидетельствовать об их трансформации в почвах и о роли сорбционных геохимических барьеров.

На загрязненном медью участке Ут-5 возрастает концентрация исследуемых форм, однако их доля относительно валового содержания снижается. Это может указывать на то, что медь, поступающая в составе загрязнений, находится непосредственно в малоподвижной форме, либо на то, что малоподвижные соединения образуются в почве. Значительно возрастает содержание разных форм цинка, особенно на участке Ут-6 с наибольшим уровнем загрязнения. В почве участка Ут-5 заметную долю составляет органически связанный цинк, а на участке Ут-6 — его обменная форма.

Исследователи [10] вычислили доли обменных форм Pb, Zn и Cu в придорожных почвах, подверженных влиянию автотранспорта, которые составили 4,5, 8,3, и 3,7 % соответственно. Согласно авторам, среди вторичных минералов цинка доминируют Zn-содержащие филлосиликаты и в меньшей степени — Zn, закрепленный гидроксидами марганца и железа. Значительное различие данных по содержанию обменного цинка в цитируемой публикации и в табл. 3 (в почвах участка Ут-6) может быть связано, на наш взгляд, с разными геохимическими и антропогенными источниками поступления элемента в почву, а также с условиями его трансформации в ней. Существенный вклад в закрепление цинка и других металлов в загрязненной почве, как показали настоящие исследования, вносят органическое вещество и аморфные гидроксиды.

В загрязненных почвах исследуемых участков также возрастает содержание разных форм свинца, который связывается прежде всего с аморфными гидроксидами (более 38 %, см. табл. 3). Полученные данные согласуются с результатами исследования образцов из загрязненных районов коммуны Эвин-Мальмизон (север Франции) методом EXAFS-спектроскопии [11]. В пахотной почве с низким содержанием гумуса гетитом связано 45 % Pb, с гуматами — 35 и 20 % адсорбировано гидроксидом марганца. Таким образом, в малогумусированных почвах минералы железа и марганца играют значимую роль в аккумуляции соединений этого металла.

Корреляционный анализ результатов показал тесные взаимосвязи ($r^2 > 0,9$) содержания разных форм нахождения металлов с их валовым содержанием в почве. Кроме того, концентрации форм связаны с pH, выявлены значимые внутренние корреляции между микроэлементами Pb, Cu, Ba и Ni и с некоторыми пороодообразующими оксидами. Так, содержание разных форм свинца коррелирует с pH и с концентрацией оксидов алюминия и кремния. Содержание меди коррелирует с содержанием органического вещества. Из этого следует, что подкисление среды будет способствовать мобилизации свинца и цинка в почвенный раствор.

Определенную опасность для компонентов окружающей среды представляют обменные формы металлов: на загрязненном цинком и свинцом участке Ут-6 основное количество Zn и заметное Pb (по сравнению с фоновым) находится именно в этой форме. Они легкодоступны растениям, потенциально могут попадать в сопредельные среды, загрязняя их. Например, отмечается [35], что Pb в почвенном растворе может легко перемещаться из верхних горизонтов в нижние, вызывая загрязнение подземных вод. Цинк наиболее подвижен и доступен в кислых легких минеральных почвах, а фракции цинка, связанные с оксидами Fe и Mn, вероятно, будут наиболее доступными для растений. Соединения с низкой молекулярной массой, выделяющиеся при разложении растительных и животных остатков, могут значительно увеличить доступность Cu для растений. Авторами [13] при изучении дерново-подзолистых почв Эстонии была установлена опасность загрязнения грунтовых вод элементами, которые слабо сорбируются почвенными минералами и органическим веществом. Особого внимания заслуживает вопрос об ограничении и исчерпании сорбционной емкости барьеров в загрязненных почвах [3]. Относительно низкая доля элементов, связанных с органическим веществом почвы, и наличие большого количества обменных форм, возможно, указывают на ограниченную емкость барьера. Однако этот вопрос требует дополнительных исследований.

Большую роль в мобилизации элементов играют водорастворимые органические вещества кислотной природы. Очевидно, что кислая реакция среды ряда изучаемых почв будет способствовать растворению и миграции некоторых элементов (Zn, Pb), поступающих в составе загрязнений, а легкий гранулометрический состав почв лишь облегчит данный процесс.

Изученные почвенно-геохимические условия территории показывают высокую способность почв к самоочищению, как было ранее указано в работе [18]. Дополнительным фактором является легкое вымывание элементов в сопредельные среды из-за низкой емкости почвенно-геохимических барьеров. При этом сами почвы, подверженные интенсивной техногенной нагрузке, сильно загрязнены и, очевидно, малоустойчивы к химическому загрязнению. Проведенная оценка буферности почв, по [33], указывает на среднюю (20,5–24,5 баллов) или низкую (<20 баллов) буферность почв по отношению к тяжелым металлам. При этом средний балл устойчивости имеют горизонты почв, обогащенные органическим веществом и полуторными оксидами и гидроксидами, что хорошо согласуется с предложенными нами оценками. Однако следует иметь в виду, что в закреплении тяжелых металлов важную роль играют лишь аморфные формы оксидов и гидроксидов железа, алюминия, марганца, поэтому реальный балл оценки будет ниже рассчитанного. Вымывание накопленных на почвенно-геохимических барьерах элементов, особенно Zn (коэффициент радиальной дифференциации существенно ниже единицы), за пределы почвенного профиля может приводить к загрязнению природных вод, в том числе воды оз. Байкал, и представлять серьезную опасность в настоящем и будущем. В этой связи воздействие на почвы и экосистемы прибрежной части необходимо максимально минимизировать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученные почвы разнообразны по генезису, свойствам и химическому составу. Их общая черта — легкий гранулометрический состав, определяющий высокую фильтрационную способность и обуславливающий значительную скорость и дальность водной миграции, что является неблагоприятным фактором наряду с малой мощностью органогенных и иллювиальных горизонтов, обладающих малой емкостью.

Среди изученных почв побережья Южного Байкала наиболее высокой барьерной способностью обладают лесные почвы, богатые органическим веществом. Однако кислая реакция среды может снижать их барьерную функцию, увеличивая подвижность некоторых металлов.

Содержание микроэлементов в почвах в большинстве случаев варьирует в пределах регионального фона. Повышенное содержание марганца в некоторых почвах связано с наличием минерала алмадина. Высокое содержание цинка, меди, свинца и бария приурочено к верхним горизонтам почв, подверженным наиболее интенсивному антропогенному влиянию, и связано с их загрязнением.

Анализ форм нахождения элементов-загрязнителей в условно фоновой и загрязненных почвах показал, что на условно фоновом участке большая часть этих элементов находится в труднодоступных для поглощения растениями формах. В связывании меди весомый вклад вносит органическое вещество.

В результате загрязнения возрастают концентрации разных форм элементов в почве, их соотношения также меняются. Для цинка большое значение имеют обменные формы, обуславливающие его слабую закрепленность в почвах. В закреплении свинца в почвенных горизонтах существенная роль принадлежит аморфным гидроксидам. При этом наличие большого количества Zn и Pb в обменных формах представляет потенциальную опасность их миграции в сопредельные среды.

Рассмотренные характеристики следует учитывать при оценке состояния почв и планировании хозяйственной деятельности. Нарушение почвенного покрова, связанное со снижением содержания в почве органического вещества, увеличением кислотности, а также с разрушением почвенных горизонтов (барьеров), будет ухудшать экологическую обстановку, снижая устойчивость почв к химическому загрязнению, что может привести к увеличению поступления элементов в поверхностные и подземные воды, в том числе в воды оз. Байкал. В связи с этим в качестве первоочередных природоохранных мер требуется мониторинг почвенного покрова прилегающих к озеру Байкал территорий.

Работа выполнена в рамках государственного задания (0350–2019–0005 и 0284–2021–0005). Аналитические результаты были получены в центре коллективного пользования «Изотопные и геохимические исследования».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. — М.: Высш. шк., 1961. — 342 с.
2. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. — М.: Высш. шк., 1988. — 328 с.
3. Глазовская М.А. Геохимические барьеры в почвах равнин, их типология, функциональные особенности и экологическое значение // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. — 2012. — С. 8–14.
4. Касимов Н.С., Перельман А.И. О геохимии почв // Почвоведение. — 1992. — № 2. — С. 9–26.
5. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия: Учебник. — М.: Логос, 2000. — 627 с.
6. Яшин И.М., Шишов Л.Л., Раскатов В.А. Почвенно-экологические исследования в ландшафтах: Учеб. пособие. — М.: Изд-во Моск. сельхоз. акад., 2000. — 560 с.
7. Богданова М.Д., Гаврилова И.П., Герасимова М.И. Мелкомасштабное почвенно-геохимическое картографирование. — М.: АПР, 2008. — 168 с.
8. Хаустов А.П. Геохимические барьеры как форма самоорганизации естественных геосистем // Вестн. Рос. ун-та дружбы народов. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. — 2017. — Т. 25, № 3. — С. 396–413.
9. Romzaykina O.N., Vasenev V.I., Paltseva A., Kuzyakov Ya.V., Neaman A., Dovletyarova E.A. Assessing and mapping urban soils as geochemical barriers for contamination by heavy metal(loid)s in Moscow megapolis // Journ. of Environmental Quality. — 2021. — Vol. 50. — P. 22–37.
10. Turer D., Maunard J.B., Sansalone J.J. Heavy metal contamination in soils of urban highways: comparison between runoff and soil concentrations in Cincinnati, Ohio // Water, Air, Soil Pollut. — 2001. — Vol. 132. — P. 293–314.
11. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. — М.: Изд-во Почв. ин-та им. В.В. Докучаева, 2009. — 95 с.
12. Водяницкий Ю.Н. Роль соединений железа в закреплении тяжелых металлов и металлоидов в почвах (Обзор литературы) // Почвоведение. — 2010. — № 5. — С. 558–572.
13. Iirha N., Steinnes E., Kirso U., Petersell W. Mobility of Cd, Pb, Cu, and Cr in some Estonian soil types // Estonian Journ. of Earth Sciences. — 2009. — Vol. 58, issue 3. — P. 209–214.
14. Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability / Ed. by B.J. Alloway. — Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. — Vol. 22. — 614 p.
15. Kosheleva N.E., Kasimov N.S., Vlasov D.V. Factors of the accumulation of heavy metals and metalloids at geochemical barriers in urban soils // Eurasian Soil Science. — 2015. — Vol. 48, issue 5. — P. 476–492.
16. Davydova N.D., Znamenskaya T.I. Barrier functions of soils of natural and technogenic steppe landscapes // Geography and Natural Resources. — 2019. — Vol. 40, N 4. — P. 384–393.
17. Nevedrov N.P., Protsenko E.P., Balabina I.P., Kochurov B.I., Kulikova E.V. Resource approach to assessment of heavy metal pollution of soils and studying the capacity of geochemical barriers on the example of Kursk City // Theoretical and Applied Ecology. — 2020. — Issue 1. — P. 28–34.
18. Ломоносов И.С., Макаров В.Н., Хаустов А.П. Экогеохимия городов Восточной Сибири. — Якутск: Изд-во Ин-та мерзлотоведения СО РАН, 1993. — 107 с.
19. Кузьмин В.А. Геохимия почв юга Восточной Сибири. — Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2005. — 137 с.
20. Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Китаев Н.А., Ломоносов И.С. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон). — Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2008. — 234 с.
21. Воробьева Г.А. Почва как летопись природных событий Прибайкалья: проблемы эволюции и классификации почв. — Иркутск: Изд-во Ирк. ун-та, 2010. — 205 с.
22. Белозерцева И.А., Лопатина Д.Н., Зверева Н.А. Почвы восточного Приольхонья на побережье озера Байкал: современное состояние и использование // Бюлл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. — 2019. — Вып. 97. — С. 21–51.
23. Потапова Е.В., Суходолов Я.А. Гармонизация рекреационных возможностей и растущего туристического потока на Байкальской природной территории // Изв. Байкал. ун-та. — 2019. — Т. 29, № 1. — С. 7–17.
24. Сутурин А.Н. Дорожная карта экологической диверсификации экономики г. Байкальска // Междунар. науч.-исслед. журн. — 2019. — Т. 79, № 1, ч. 2. — С. 29–34.
25. Распоряжение Правительства РФ № 2774-р «Об утверждении перечня объектов инфраструктуры и мероприятий по охране окружающей среды, необходимых для увеличения пропускной способности Байкало-Амурской и Транссибирской железнодорожных магистралей в границах Байкальской природной территории» от 26.10.2020 [Электронный ресурс]. — <https://docs.cntd.ru/document/566134067> (дата обращения 20.11.2020).
26. Беркин Н.С., Филиппова С.А., Бояркин В.М., Наумова А.М., Руденко Г.В. Иркутская область (природные условия административных районов). — Иркутск: Изд-во Ирк. ун-та, 1993. — 304 с.
27. Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И. Классификация и диагностика почв России. — Смоленск: Ойкумена, 2004. — 342 с.
28. Полевой определитель почв России. — М.: Изд-во Почв. ин-та им. В.В. Докучаева, 2008. — 182 с.
29. ГОСТ 26213-91. Почвы. Методы определения органического вещества. Дата введения 01.07.1993 [Электронный ресурс]. — <https://docs.cntd.ru/document/1200023481> (дата обращения 12.11.2020).
30. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом [Электронный ресурс]. — <https://docs.cntd.ru/document/1200056733> (дата обращения 12.11.2020).

31. **Амосова А.А., Пантеева С.В., Татаринов В.В., Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л.** Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг // Аналитика и контроль. — 2015. — Т. 19, № 2. — С. 130–138.
32. **Кузнецов В.А., Шимко Г.А.** Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. — Минск: Наука і Тэхніка, 1990. — 88 с.
33. **Ильин В.Б.** Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // Агрохимия. — 1995. — № 10. — С. 109–113.
34. **Иванов В.В.** Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн. Кн. 4: Главные *d*-элементы. — М.: Экология, 1995. — 416 с.
35. **Kabata-Pendias A.** Trace Elements in Soils and Plants. — Boca Raton: CRS Press, 2010. — 548 p.
36. **Иванов В.В.** Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн. Кн. 3: Редкие *p*-элементы. — М.: Недра, 1996. — 352 с.

Поступила в редакцию 19.04.2021

После доработки 27.09.2021

Принята к публикации 29.12.2021