

УДК 504.054, 504.53

**ФАКТОРЫ НАКОПЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ  
НА ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ В ГОРОДСКИХ ПОЧВАХ\***

© 2015 г. Н. Е. Кошелева, Н. С. Касимов, Д. В. Власов

*Географический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы  
e-mail: natalk@mail.ru, secretary@geogr.msu.ru, vlasgeo@yandex.ru*

Поступила в редакцию 18.08.2014 г.

Определено валовое содержание и концентрации подвижных (в вытяжке ацетатно-аммонийного буферного раствора с этилендиаминтетрауксусной кислотой) форм Cd, Pb, Sb, As, Bi, Zn и Cu в поверхностном горизонте почв Восточного округа Москвы. Регрессионный анализ показал, что аккумуляция металлов и металлоидов контролируется физико-химическими свойствами почв и рядом антропогенных факторов и ландшафтных условий (геохимической позицией, типом рыхлых отложений, видом использования территории, величиной пылевой нагрузки, выбросами автотранспорта, структурой застройки, степенью озелененности, запечатанностью почв). На щелочном геохимическом барьере осаждаются Cd, Cu, Zn, на хемосорбционном – Bi, Sb, As, Cu, Pb, Zn, на органо-минеральном – Sb, As, Pb, на сорбционно-седиментационном – Cd и Cu. Техногенная трансформация физико-химических свойств городских почв приводит к увеличению среднего валового содержания тяжелых металлов и металлоидов на 33–99% и росту доли закрепленных на барьерах элементов на 26–50%.

*Ключевые слова:* подвижные формы, аномалии, загрязнение почв, многомерный анализ.

**DOI:** 10.7868/S0032180X15050032

**ВВЕДЕНИЕ**

Промышленные объекты и транспорт в городах поставляют большое количество вредных выбросов, оказывая негативное воздействие на состояние окружающей среды. Загрязняющие вещества осаждаются из атмосферы на поверхность почв и накапливаются в них, изменяя морфологические и физико-химические свойства верхних горизонтов. Выпадение карбонатной пыли приводит к росту pH поверхностных горизонтов, тонкие фракции пыли и ила, а также гумусовые вещества увеличивают емкость поглощения [7, 17, 18, 29, 40, 42]. Утечки воды из распределительных сетей обуславливают подтопление, а запечатывание, то есть размещение на поверхности почв зданий, покрытие их асфальтом и т. д., приводит к уплотнению и уменьшению пористости почв с нарушением их газового режима [10]. В результате в поверхностных горизонтах городских почв образуются щелочной, сорбционный, глеевый, окислительный и комплексные геохимические барьеры (ГХБ), на которых накапливаются токсичные тяжелые металлы и металлоиды (ТМ) [5, 6, 10, 11, 17, 18, 34, 42, 46, 51, 61, 65]. Их ем-

кость, как правило, гораздо больше, чем у природных аналогов [18], что является важным фактором ускоренного накопления ТМ.

Свойства этих барьеров, отсутствующих или слабо выраженных в природных почвах, в значительной степени определяют дальнейшую судьбу ТМ. Закономерности аккумуляции ТМ на барьерах в условиях города изучены недостаточно даже для хорошо известных в геохимическом и экологическом отношении металлов, таких как Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni, Co, для Bi, Sb и As такая информация практически отсутствует. Анализ поведения ТМ в городских почвах предполагает определение зависимостей между формами нахождения химических элементов и совокупностью антропогенных факторов и ландшафтных условий, влияющих на миграционную способность ТМ и определяющих скорость их накопления на ГХБ [14, 23]. Темпы накопления ТМ зависят от прочности связей с почвенными компонентами (оксидами и гидроксидами Fe и Mn, глинистыми минералами, органическим веществом), которая обусловлена химическими свойствами элемента, формами поступающих из техногенных источников соединений и геохимической обстановкой, то есть окислительно-восстановительными и кислотно-щелочными условиями [5, 16, 31, 42, 59].

Главным источником ТМ в городских почвах является техногенная пыль. Химический состав

\* Полевые и химико-аналитические работы выполнены при поддержке проекта РФФИ-РГО № 13-05-41191, обработка и анализ данных профинансированы Российским научным фондом (грант № 14-27-00083).

выпадающих из атмосферы частиц сильно различается в зависимости от их размера и происхождения. Они состоят из крупных частиц PM10 диаметром <10 мкм, мелких – PM2.5 (<2.5 мкм) и PM1 (<1 мкм) и очень мелких частиц PM0.1 (<0.1 мкм). В городах в PM10 концентрируются Zn, Pb, в меньшей степени – As, Cr, Sb, Cu, Ni, Sn, Sr, Cd, Mo, Ag. PM2.5 обогащены V, Cr, Mn, Zn, Se, Pb, Ni, Cd, Pt, Pd, Rd [62]. Доля биологически доступных форм Ag, Co, Mn, Mo и Sb в PM2.5 и PM10 составляет 40–60%, Cu, Ni и Zn – 60–80%, а Cd, Pb и Tl – более 80% [49].

Миграционная способность ТМ оценивается путем сопоставления данных о валовом содержании и концентрациях подвижных форм химических элементов [2, 20, 23, 25, 26, 35, 56]. Наиболее подвижными являются обменные формы ТМ, представленные легкогидролизуемыми соединениями, которые чаще всего извлекаются из почв ацетатно-аммонийным буферным раствором (ААБ) с рН 4.8 или ААБ с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) [16, 25, 28, 30, 31]. ТМ переходят из почвы в раствор путем ионного обмена, а также гидролиза под действием ионов водорода и образования растворимых ацетатных или аммонийных комплексных соединений [25].

Исследование форм ТМ в почвенном покрове города совместно с природными и антропогенными факторами их накопления дает возможность определить механизмы и условия формирования ГХБ по комбинациям факторов, при которых наблюдается максимальная аккумуляция ТМ в почвах. В число факторов, помимо основных почвенных свойств, необходимо включать ландшафтные характеристики: рельеф, почвообразующие породы, положение в катене, характер растительности, а также антропогенные факторы – функциональное назначение территории, структуру и плотность застройки, характер транспортной сети, количество выпадающей пыли, мощность техногенных отложений и др. Количественный анализ такой ландшафтно-геохимической информации позволяет понять роль этих факторов в накоплении ТМ в городских почвах и определить доминирующие классы техногенных ГХБ.

Цель работы – оценить условия формирования и параметры основных видов техногенных ГХБ путем анализа распределения валовых и подвижных форм ТМ в городских почвах при различных сочетаниях ландшафтных и антропогенных факторов. Объектом изучения явился почвенный покров Восточного административного округа (ВАО) Москвы. Ландшафтно-геохимические исследования ВАО как модельной урбанизированной территории ведутся на географическом факультете МГУ с 1990-х гг. За 20-летний период накоплен значительный статистический материал, установлены особенности миграции и динамика

накопления ТМ в разных компонентах ландшафтов и функциональных зонах округа, а также формы нахождения Pb в почвах [19, 22, 33–36, 42].

В настоящей работе решались следующие задачи:

- установить валовое содержание, концентрации подвижных форм и подвижность<sup>1</sup> Bi, Sb, As, Cd, Cu, Pb и Zn в поверхностном слое городских почв;
- определить ландшафтные условия, включая физико-химические свойства почв, и комплекс антропогенных факторов, влияющих на интенсивность аккумуляции ТМ в почвах, и по сочетанию факторов диагностировать основные классы техногенных ГХБ;
- выявить особенности пространственного распространения ГХБ на территории ВАО;
- оценить изменение емкости ГХБ в результате техногенной трансформации физико-химических свойств почв.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучалась южная, наиболее загрязненная часть ВАО, где расположен ряд крупных промышленных зон, автомагистралей, ТЭЦ-11, районная тепловая станция “Перово”. Все эти объекты являются основными источниками загрязнения почвенного покрова, который достаточно сильно изменен под воздействием процессов урбанизации и техногенеза [33]. Территория относится к южно-таежным ландшафтам Подмосковной Мещеры и представляет собой плоскую зандровую равнину с абсолютными высотами 150–160 м. На большей части ВАО сформировались специфические антропогенно-преобразованные почвы: урбодерново-подзолистые, урбаноземы, индустриземы, экраноземы, а также техноземы, развитые на водно-ледниковых песках и супесях и техногенных отложениях мощностью 1–4 и более метров [10, 43].

Исследования проводили летом 2010 и 2011 гг. на основе функционального зонирования территории [24]. Из-за аккумуляции металлов в поверхностных горизонтах техногенно-измененных почв опробовался верхний (0–15 см) дерново-гумусовый горизонт. Всего было отобрано 73 смешанных пробы почв в трех повторностях и 10 – на фоновой территории (рис. 1). При оценке контрастности техногенных педогеохимических аномалий в качестве эталонов были использованы фоновые дерново-подзолистые почвы Национального природного парка “Мещера” в 200 км к востоку от Москвы, которые характеризуют региональные ландшафтно-геохимические условия

<sup>1</sup> Подвижность (%) – отношение содержания подвижных форм химического элемента к его валовому содержанию.



**Рис. 1.** Основные источники техногенного воздействия и точки отбора проб поверхностных горизонтов почв на территории ВАО. Функциональные зоны: Р – рекреационная, В – жилая застройка повышенной этажности, С – жилая застройка средней этажности, Н – жилая застройка низкой этажности, ПА – постагрогенная.

неурбанизированных территорий Подмосковной Мещеры.

Физико-химические свойства почв и подвижные формы ТМ определялись в Эколого-геохимическом центре географического факультета МГУ: рН водной вытяжки – потенциометрическим методом, гранулометрический состав – на лазерном гранулометре (Fritsch, Германия), содержание органического углерода – методом Тюрина. Валовое содержание Cd, Pb, Sb, As, Bi, Zn, Cu, MnO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> анализировалось масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами с индуктивно связанной плазмой на приборах Elan-6100 и Optima-4300 (Perkin Elmer, США) во ВНИИ минерального сырья (Москва), подвижные формы ТМ – в вытяжке ААБ с ЭДТА на атомно-абсорбционном спектрометре novAA-400 (Analytik-Jena AG, Германия).

Материалы исследований организованы в виде геоинформационной системы, содержащей координаты 73 точек опробования, характеристики ландшафтных условий и антропогенных факторов, физико-химические свойства почв и концентрации в них ТМ.

Геохимические особенности фоновых почв выявлялись путем сравнения содержания ТМ  $C_{\phi}$  с их кларком  $K$  в верхней части континентальной коры по [15]. С этой целью рассчитывали кларки рассеяния  $KP = K/C_{\phi}$  при  $C_{\phi} \leq K$ . Среднее содержание элементов в фоновых дерново-подзолистых почвах определено на основе собственных данных авторов и сведений из [1, 36]. Техногенную геохимическую трансформацию городских почв характеризовали коэффициентами накопления относительно регионального фона:  $K_c = C/C_{\phi}$ , где  $C$  – содержание элемента в городских почвах. Химический состав почв выражали формулой, в нижних индексах которой указаны  $K_c$  рассматриваемых элементов.

Факторы аккумуляции ТМ, представленные как количественными, так и качественными переменными, определены путем построения в пакете SPLUS (MathSoft, 1999) регрессионных деревьев, связывающих уровни содержания ТМ с наиболее сильно влияющими факторами. Метод регрессионных деревьев заключается в последовательном делении таблицы данных по одному из факторов на две части таким образом, чтобы каждая из них была максимально однородной [57].

Однородность полученных групп характеризуется вариабельностью прогнозируемого признака  $D = \sum_i (y_i - \bar{y})^2$ , где  $i$  – количество наблюдений в группе,  $\bar{y}$  – среднее значение по всем наблюдениям  $y_i$ . Затем каждая из групп делится еще на две части и т. д. Каждое деление можно рассматривать как ветвление по одной из переменных-предикторов; структура и количество ветвей результирующего дерева зависят от числа уровней деления.

При наличии базы данных (БД) с  $n$  столбцами, содержащими переменные-предикторы  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ , и столбцом  $y$ , представляющим результирующую функцию-отклик, регрессионное дерево (дендрограмма) строится по следующему алгоритму. Предварительно задаются два параметра:  $M_{\text{split}}$  и  $M_{\text{group}}$  – минимальное количество наблюдений (строк таблицы) в группе до начала деления и после деления соответственно. Затем для каждой переменной-предиктора формируются все возможные деления БД на две группы.

Метод формирования групп зависит от типа переменной. Если переменная количественная, тогда вся таблица БД ранжируется по убыванию значений столбца с этой переменной, а затем делится на две части, каждая из которых имеет длину не меньше  $M_{\text{group}}$ . Если переменная порядковая, то предварительно выделяются подмножества БД, имеющие одинаковые значения этой переменной, а затем из этих подмножеств формируются все возможные комбинации. Общее возможное число делений по порядковой переменной равно  $2^{k-1}-1$ , где  $k$  – число градаций переменной.

Все деления по всем переменным сравниваются по величине  $\Delta D$ , которая характеризует уменьшение общей вариабельности функции-отклика  $y$  в результате деления. Для этого оценивается вариабельность в исходной группе  $D = \sum_i (y_i - \bar{y})^2$  и вариабельности в левой  $D_L = \sum_L (y_i - \bar{y}_L)^2$  и в правой  $D_R = \sum_R (y_i - \bar{y}_R)^2$  ветвях, где индексы  $L$  и  $R$  обозначают наборы номеров образцов в ветвях деления. Выбирается тот вариант ветвления, который максимизирует величину  $\Delta D = D - D_L - D_R$ .

В пределе рекурсивное деление большой БД может дать дерево с очень большим количеством конечных узлов. Есть вероятность, что прогнозическая возможность такого большого дерева будет ограничена, так как нижние ветви будут показывать специфичность малых групп образцов. Для того, чтобы избежать такой переопределенности, дерево “обрезают”. Существует несколько способов обрезки. Оптимальное количество ветвей можно определить путем проверки значимости различий средних между ветвями с помощью  $t$ -теста ( $\alpha = 0.05$ ).

Процесс разбиения заканчивается, если  $n$  становится меньше заранее установленного (6–8) или если проверка гипотезы о значимости различий между средними значениями с помощью  $t$ -теста дает отрицательный результат. Для каждого конечного узла дендрограммы по концентрациям в  $m$  точках опробования рассчитано среднее и коэффициент вариации  $C_v$ . Метод позволяет прогнозировать уровни содержания поллютантов в почвах при различных сочетаниях факторов, а также оценить значимость последних [21, 33, 34].

Статистические модели распределения и подвижности ТМ в почвах ВАО Москвы строились в зависимости от следующих факторов и условий:

– *антропогенные*: вид использования городской территории; пылевая нагрузка; объем выбросов автотранспорта; структура и плотность застройки; мощность техногенных отложений; запечатанность почв;

– *ландшафтные*: геохимическая позиция (вид элементарного ландшафта); тип рыхлых отложений; подтопление почв; озелененность территории; физико-химические свойства почв – кислотность-основность условия (рН), содержание ведущих фаз-носителей ТМ (органического вещества, оксидов Fe и Mn, фракций ила (<1 мкм), мелкой (1–5), средней (5–10) и крупной (10–50) пыли), а также тонкого (50–250), среднего и крупного (250–1000 мкм) песка.

Функциональная принадлежность территории определялась по карте зонирования ВАО масштаба 1 : 25000, составленной на основе космических снимков 2009 г. сверхвысокого разрешения со спутника QuickBird (2.4 м, Digital Globe, США) [24]. Удельный выброс автотранспорта на каждой магистрали рассчитан Битюковой по статистическим данным, пылевая нагрузка в каждой точке по [19]. Остальные антропогенные и ландшафтные факторы оценены по картам из [22, 43].

При диагностике ГХБ в почвах использовалась типология Глазовской [13], в которой барьеры группируются в зависимости от механизмов закрепления элементов и соединений. Ею описаны механический, биогеохимический органо-минеральный (органическое вещество гумусовых горизонтов), щелочной (проявляется при повышении рН), хемосорбционный (связан с аморфными гидроксидными и органо-минеральными соединениями Fe, Mn и Al) и сорбционно-седиментационный (обусловлен аккумуляцией элементов фракциями частиц различного диаметра) барьеры.

#### АНТРОПОГЕННЫЕ ФАКТОРЫ И ЛАНДШАФТНЫЕ УСЛОВИЯ

Количество, мощность, специализацию и состав выбросов источников загрязнения отражает функциональная структура урбанизированной

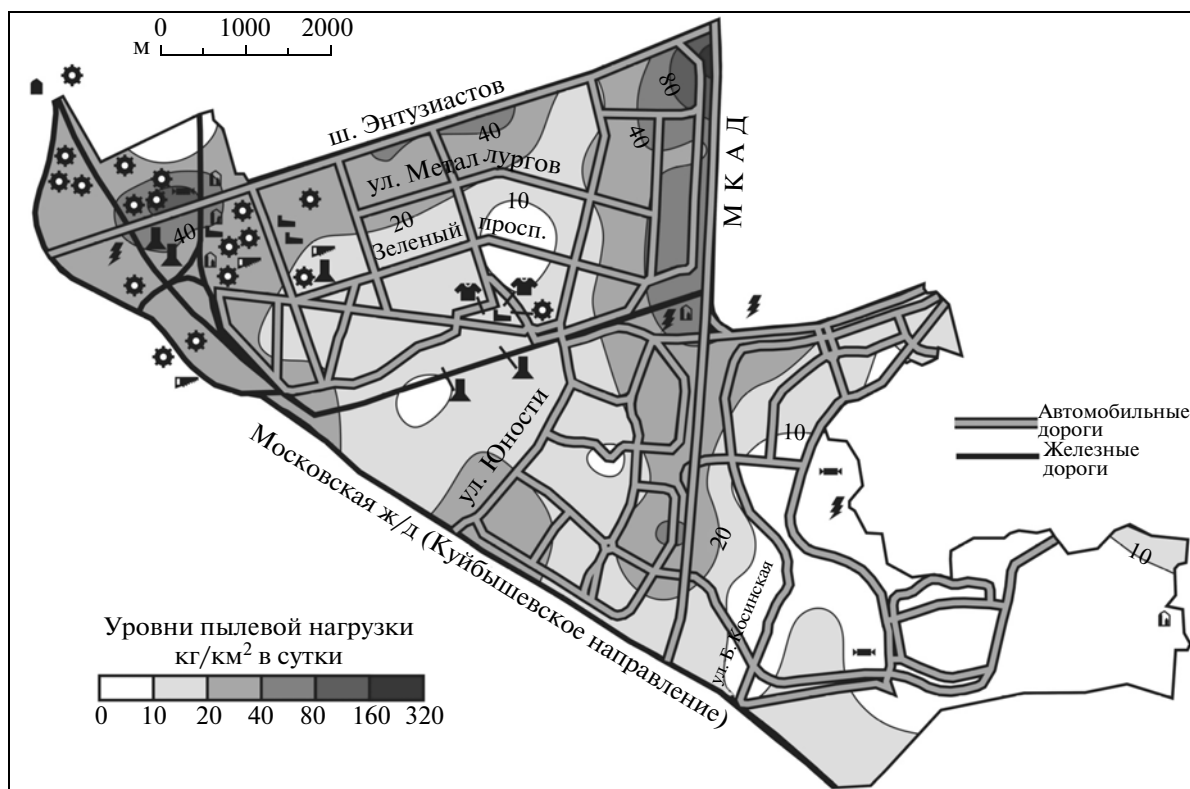


Рис. 2. Выпадения пыли на территории ВАО (2010 г.). Составлено по данным [19]. Условные обозначения см. на рис. 1.

территории. В пределах ВАО выделены промышленная, транспортная, рекреационная, постагрогенная и селитебная зоны – жилой застройки низкой (1–5 этажей), средней (5–9 этажей) и повышенной этажности (10 и более этажей). Предприятия энергетики, машиностроения и металлообработки, химии и нефтехимии, производства строительных материалов, мусоросжигательный завод в Руднево сосредоточены в основном в крупных промзонах (“Соколиная гора”, “Прожектор”, “Перово” и др). В округе густая сеть автодорог, среди наиболее крупных – МКАД, шоссе Энтузиастов, Вешняковская ул., Зеленый проспект, Перовская ул. Жилая зона повышенной этажности расположена преимущественно за МКАД в микрорайонах Новокосино и Кожухово, застройка средней этажности – в границах МКАД. Низкая застройка соответствует старым жилым кварталам в Косино-Ухтомском р-не. Относительно большие участки рекреационной зоны представлены лесопарками Кусково (Вешняки), Терлецким (Ивановское), Перовским (Новогиреево), а также Косинским Триозерьем (Косино-Ухтомский). Постагрогенная зона в настоящее время занята Косинским лесопарком (Косино-Ухтомский район).

Пылевая нагрузка распределена по территории ВАО крайне неравномерно. Наиболее сильно загрязнена территория промышленной (40 кг/км<sup>2</sup>

в сут.) и транспортной (55 кг/км<sup>2</sup> в сут.) зон (рис. 2). Максимальная наблюдавшаяся зимой 2009/10 гг. суточная нагрузка пыли в кленово-березовой лесопосадке в 30 м от МКАД составила 213 кг/км<sup>2</sup>, что в 21 раз выше фоновое значение [19]. Техногенная геохимическая специализация твердой фракции снега отражает состав пыли в холодное время года и отличается накоплением Mo ( $K_c = 19$ ), Ag, Sb, As, W, Sn (4–6), V, Fe, Cr, Sr, Ni (2–3.9), Cd, Co, Bi (1.5–1.7). В выпадениях доминируют Mo ( $K_d^2 = 176$ ), W, Sb, As, Ag (14–18), Sn, Fe, Sr, V, Cr, Ni (6–10), Co, Zn, Mn, Cu, Bi, Cd, Ti (3–5). Наиболее интенсивные выпадения элементов характерны для автомагистралей и промышленных зон. По В.Р. Битюковой, наибольшая величина удельных выбросов автотранспорта приурочена к МКАД (до 57 мг выбросов на 1 км пробега) и ш. Энтузиастов (4–7 мг выбросов на 1 км пробега); наименьшая – к внутриквартальным улицам – менее 1 мг выбросов на 1 км пробега.

Степень антропогенной нарушенности почвенного покрова территории характеризуют также структура застройки и запечатанность почв. Высокая плотность застройки (>10000 м<sup>2</sup>/га) ха-

<sup>2</sup>  $K_d = D/D_{\phi}$  – коэффициент превышения выпадений ТМ над фоном,  $D$  и  $D_{\phi}$  – выпадение элемента в округе и на фоновой территории соответственно, мкг/м<sup>2</sup> в сутки.

рактерна для среднеэтажных и частично низкоэтажных кварталов в районах Перово и Новогиреево, а также для высокоэтажных районов Новокосино и Косино-Ухтомский. Плотность застройки низкой этажности и промзон в основном средняя (5000–10000 м<sup>2</sup>/га), а за МКАД – низкая (<5000 м<sup>2</sup>/га). Чаще всего встречаются четыре типа застройки: периметральная, групповая, строчная и усадебная.

Запечатанность создает механические барьеры на пути атмосферных осадков, в результате резко снижается радиальная миграция элементов [12]. Наибольшая запечатанность почв (50–70%) свойственна территориям ВАО с административными, торговыми и коммунально-складскими объектами и промзонами. Меньше (20–50%) запечатаны почвы районов жилой застройки различной этажности. Наименее запечатанными являются почвы лесопарковых территорий.

К ландшафтным факторам отнесены характеристики рыхлых отложений, на которых формируются городские почвы. Их гранулометрический и минералогический состав в значительной степени определяют уровни содержания ТМ в почвах. Среди рыхлых отложений преобладают водно-ледниковые каменистые пески, местами перекрытые маломощными покровными суглинками, и древнеаллювиальные водно-ледниковые пески и супеси с прослоями суглинков, характерные для обширных флювиогляциальных равнин в центральной части и террас р. Москвы на севере и юго-востоке рассматриваемой территории ВАО. Моренная равнина, сложенная валунными суглинками, встречается небольшими участками в северной части исследуемого района. Древние озерные котловины, расположенные в южной части ВАО вокруг озер Белое и Святое, заполнены озерно-ледниковыми суглинками с прослоями песков. Лощинно-балочные песчано-суглинистые отложения приурочены к днищам ручьев и балок, а аллювиальные, преимущественно песчаные – к поймам рек Рудневки, Пономарки, Нищенки, Серебрянки [3, 22].

Положение в рельефе определяет геохимическую обстановку, интенсивность латеральной миграции и зоны аккумуляции ТМ в почвах. В округе преобладают элювиальные и трансаккумулятивные элементарные ландшафты. Первые занимают повышенные элементы мезорельефа при относительно глубоком (>1 м) уровне грунтовых вод и приурочены к водноледниковым равнинам, вторым соответствуют более низкие гипсометрические позиции долинных зандров. Трансэлювиальные ландшафты распространены на небольших участках покатых склонов речных долин, а супераккумулятивные – в древнеозерных котловинах и днищах лощин и балок [22].

Вследствие утечек из водоподводящих и коллекторных сетей на большей части территории округа наблюдается повышение уровня грунтовых вод [43]. Подтопляемые участки с глубиной залегания грунтовых вод менее 1 м приурочены к озерным понижениям и засыпанным поймам малых рек Пономарки, Нищенки, Серебрянки; неподтопляемые территории с глубоким (более 3 м) залеганием грунтовых вод находятся на юго-востоке округа в бассейне р. Рудневки; остальные территории подтопляются периодически. Для подтопляемых и периодически подтопляемых участков характерна более высокая увлажненность почв и переменные окислительно-восстановительные условия.

Наименьшая степень озелененности (<50%) отмечена в высотных жилых кварталах Новокосино и Косино-Ухтомского р-на, а также в среднеэтажной застройке районов Перово и Соколиная гора; наибольшая (>70%) – в южной части Косино-Ухтомского р-на, прибрежной части оз. Белое и северной части р-на Вешняки; средняя (50–70%) – в среднеэтажной и малоэтажной застройке районов Ивановское, Новогиреево и Вешняки [22].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства фоновых почв и содержание в них ТМ. Для поверхностных горизонтов фоновых дерново-подзолистых почв в Национальном парке “Мещера” характерна кислая реакция среды со средней величиной рН 4.8 при варьировании от 4.0 до 5.5. Содержание органического углерода составляет в среднем 2.3% при колебаниях от 0.9 до 5.0%; среднее количество оксидов Fe – 0.80%, Mn – 0.046%. Преобладают супеси с содержанием физической глины около 12%.

Содержание Pb в верхнем горизонте почв близко к его кларку в верхней части континентальной коры (табл. 1), для остальных элементов характерно рассеяние (КР 2–3). Низкие концентрации элементов в почвах объясняются их незначительным содержанием в почвообразующих водноледниковых песках [1].

Физико-химические свойства городских почв. Техногенная трансформация исходных природных почв на территории ВАО проявляется, прежде всего, в изменении основных физико-химических свойств и микроэлементного состава. По сравнению с фоновыми условиями резко повышается рН поверхностных горизонтов – в среднем с 4.8 (кислая реакция) на фоне до 7.1 (нейтральная, с повышением местами до 8.5 – щелочной). Наиболее высокие значения рН характерны для почв промышленной зоны (7.6) и автомагистралей (7.4), слабокислая реакция (6.3) выявлена в почвах парков. Подщелачивание почв,

**Таблица 1.** Валовое содержание (Сф вал), концентрации подвижных форм (Сф подв) и подвижность Bi, Sb, As, Cd, Cu, Pb и Zn в поверхностном горизонте фоновых почв Национального парка “Мещера” ( $n = 10$ ) в сравнении с кларками ( $K$ ) верхней части континентальной коры [15]

Геохимические показатели	Элемент						
	Bi	Sb	As	Cd	Cu	Pb	Zn
$K$ , мг/кг	0.29	0.81	5.6	0.64	39	17	75
Сф вал, мг/кг	0.13	0.36	2.0	0.21	20	14	37
Сф подв, мг/кг	0.004	0.01	0.04	0.08	4.2	8.5	1.0
Подвижность, %	3	4	2	39	21	61	3
Кларк рассеяния ( $K$ )	2.2	2.2	2.8	3.0	2.0	1.2	2.0

связанное с выбросами пыли и золы, установлено во многих других городах и на пригородных территориях, при этом воздействие нередко столь интенсивно, что приводит к смене класса водной миграции элементов с  $H-Fe$  на  $Ca$  [7, 19, 29, 42, 46].

В городских почвах относительно фона увеличивается количество органического вещества и физической глины. Содержание общего углерода в верхнем горизонте почв ВАО колеблется от 0.1 до 10.4% при среднем значении 3.5%, что в 1.5 раза выше аналогичного показателя в фоновых почвах. Содержание общего углерода по функциональным зонам варьирует слабо, максимум наблюдается в жилой застройке средней и низкой этажности, что обусловлено внесением торфокомпостных смесей.

По содержанию физической глины (16%) почвы ВАО в основном супесчаные, хотя локально в лесопосадках близ МКАД – тяжелосуглинистые (содержание физической глины >40%). Утяжеление гранулометрического состава городских почв связано с повышенным поступлением техногенной пыли, а также с подсыпкой почвы при рекультивационных работах городских служб. Наиболее легкий состав (11% физической глины) имеют поверхностные горизонты почв промышленных зон из-за сильной опесчаненности исходных пород – флювиогляциальных песков; наиболее тяжелый – почвы постагрогенной зоны (25%) из-за унаследования свойств, сформированных при сельскохозяйственном использовании территории (рыхление почвы, внесение минеральных и органических удобрений, мелиорантов и т. д.). Количество оксидов Fe в почвах ВАО по сравнению с фоном увеличивается в среднем в 3.6 раза и составляет 2.84%, а Mn – в 1.4 раза (0.063%).

По сравнению с данными 2005 г. [34] рН поверхностного горизонта почв ВАО незначительно снизился (в среднем с 7.5 до 7.1), однако возросло содержание органического вещества – с 2.7 до 3.5%, что можно объяснить заменой загрязненно-

го верхнего слоя чистым материалом и широким применением торфо-компостных смесей.

Изменения физико-химических свойств почв в сочетании со значительными атмосферными поставками ТМ приводят к формированию в поверхностных горизонтах техногенных аномалий, в которых концентрируется широкая ассоциация ТМ. В почвах ВАО с разной интенсивностью аккумулируются все изученные элементы, которые по значениям  $K_c$  образуют ряд:  $Cd_{7.6} > Bi_{4.9} > Sb, Zn_{4.8} > Pb_{4.5} > As_{3.9} > Cu_{2.9}$  (табл. 2). Содержание ТМ пространственно очень изменчиво: у Cu, Zn, Sb коэффициенты вариации  $C_v$  составляют 60–70%, у Cd и Bi увеличиваются до 130–140%. К основным источникам поллютантов относится автотранспорт, а также промышленные предприятия. Выбросы топливно-энергетического комплекса, как правило, обогащены Pb, Zn, Cu, машиностроения и металлообработки – Zn, Sb, Cu, Pb, As, химии и нефтехимии – Cd, Sb, Zn, Cu, Bi, Pb, As, заводов по производству стройматериалов – Pb, Sb, Zn, Bi, Cu, мусоросжигательных заводов – Bi, Pb, Cd, Sb, As, Zn, Cu; дорожная пыль содержит значительное количество Pb, Cu, Zn, Cd, Sb [9, 55].

Техногенная пыль, как правило, сильно обогащена подвижными формами элементов [49, 51], поэтому содержание обменных и органо-минеральных форм ТМ, извлекаемых ААБ с ЭДТА, заметно больше фоновых:  $Zn_{36} > Bi_{26} > As_{10} > Sb_7 > Cu_5 > Cd_3 > Pb_{1.3}$ . Наибольшая подвижность у Cu (34%), средняя (15–20%) – у Zn, Pb, Cd и Bi. Относительно малоподвижны Sb и As с долей подвижных форм около 5%. По сравнению с фоном в городских почвах наиболее сильно увеличивается подвижность Zn (в 6.7 раза) и Bi (в 4.3 раза), подвижность Pb и Cd, напротив, уменьшается, что указывает на преобладание в составе техногенных выпадений слабо подвижных форм этих металлов. Вариабельность концентраций подвижных форм ТМ в городских почвах существенно выше, чем валового содержания – от 105% у Cu и As до 348% у Bi.

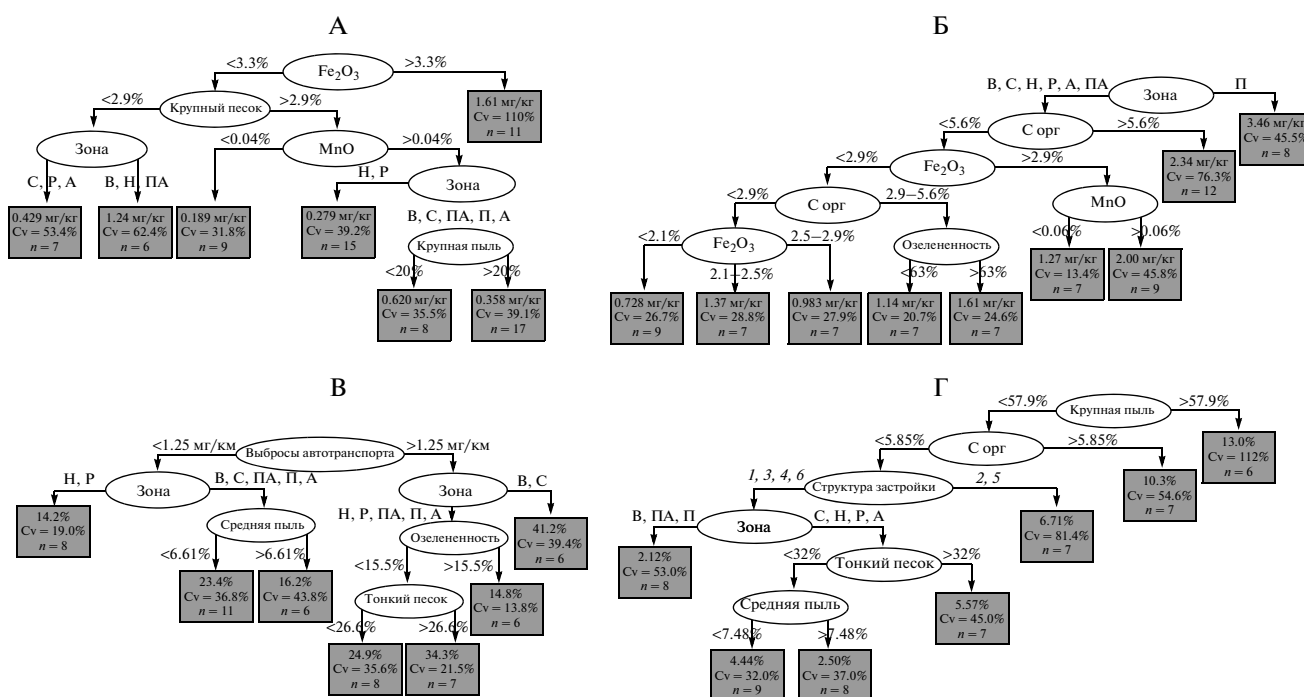
**Таблица 2.** Статистические и геохимические показатели для валового содержания (С вал) и подвижных форм (С подв) Bi, Sb, As, Cd, Cu, Pb и Zn в поверхностном горизонте почв ВАО Москвы (n = 73)

Показатель	Элемент						
	Bi	Sb	As	Cd	Cu	Pb	Zn
С вал, мг/кг	0.61 (0.12–6.1)	1.71 (0.45–6.3)	7.8 (3.0–55)	1.6 (0.3–14)	59 (13–220)	63 (13–330)	179 (46–690)
Кс вал	4.9	4.8	3.9	7.6	2.9	4.5	4.8
С подв., мг/кг	0.08 (0.001–2.4)	0.09 (0.001–1.0)	0.39 (0.02–2.2)	0.25 (0.1–0.39)	20 (2.0–84)	11 (0.56–131)	36 (2.1–235)
Кс подв	21.9	6.6	10.5	3.1	4.8	1.3	35.5
Подвижность, %	13 (0.1–39)	5 (0.01–30)	5 (0.4–39)	16 (2–93)	34 (10–86)	18 (2–101)	20 (3–98)

Примечание. Верхняя строка – среднее значение, в скобках – минимальное и максимальное содержание.

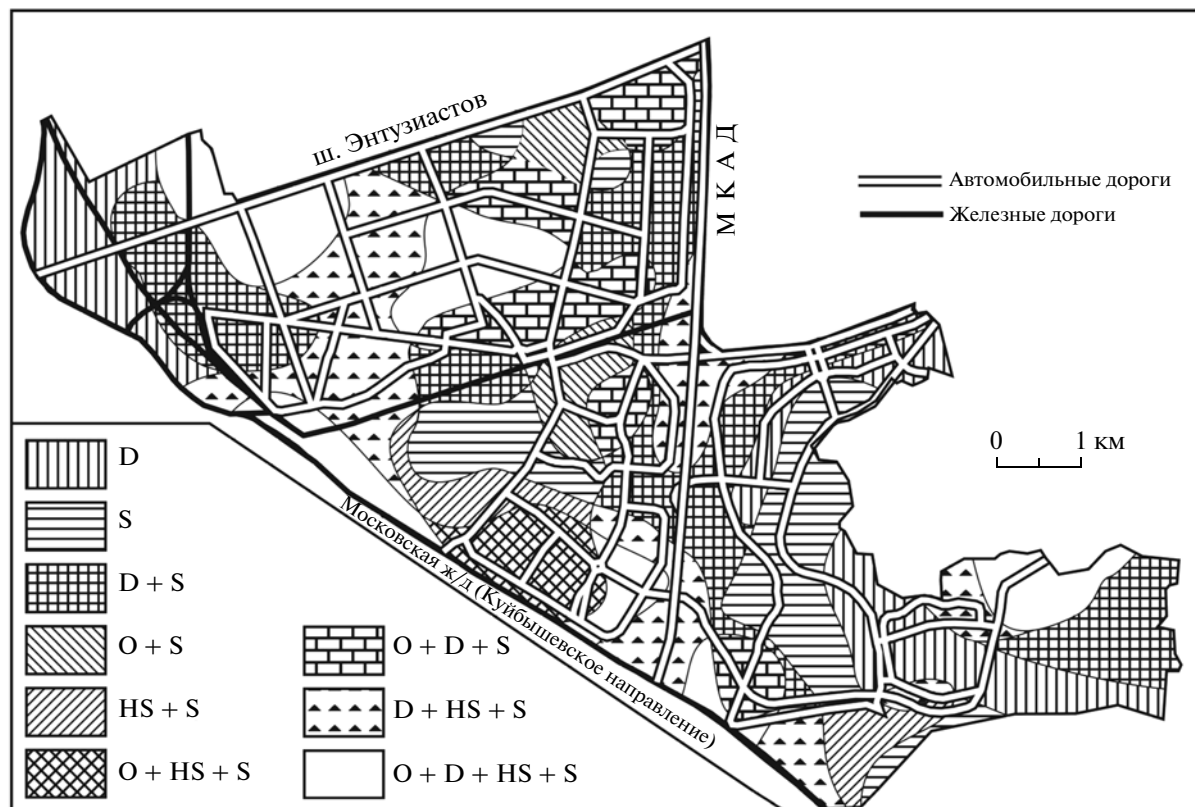
Статистическое моделирование накопления ТМ в городских почвах и классы ГХБ. Результаты моделирования по методу регрессионных деревьев позволили оценить пространственное варьирование валового содержания и подвижности ТМ при изменении ландшафтных условий и антропогенных факто-

ров и диагностировать ГХБ, обуславливающие формирование контрастных техногенных аномалий. Диагностика ГХБ проводилась по дендрограммам, характеризующим связь между новообразованными физико-химическими свойствами почв и закреплением элементов на ГХБ (рис. 3, 4), что позволило выделить основные механизмы за-



**Рис. 3.** Распределение валовых Bi (А), Sb (Б) и подвижности Cu (В), As (Г) в почвах ВАО при различных сочетаниях антропогенных и ландшафтных факторов. Для каждого конечного узла приводится среднее значение концентрации ТМ, коэффициент вариации Cv и число точек опробования n. Структура застройки: 1 – без застройки, 2 – групповая, 3 – смешанная, 4 – строчная, 5 – периметральная, 6 – усадебная. Функциональные зоны: Р – рекреационная, В – жилая застройка повышенной этажности, С – жилая застройка средней этажности, Н – жилая застройка низкой этажности, ПА – постагрогенная, П – промышленная, А – транспортная.





**Рис. 4.** Геохимические барьеры в поверхностных горизонтах почв ВАО г. Москвы: D – щелочной (Cd, Cu, Zn), S – сорбционно-седиментационный (Cd, Cu), HS – хемосорбционный (Pb, Bi, Sb, As, Cu, Zn), O – органо-минеральный (Pb, Sb, As) и их сочетания.

крепления ТМ и определить классы ГХБ, доминирующие в поверхностных горизонтах городских почв (табл. 3). Предполагалось, что увеличение подвижности элемента при росте содержания тех или иных гранулометрических фракций связано с его выпадением в составе этих фракций.

*Свинец* – типичный халькофильный элемент, в соединениях находится в двух- и четырехвалентной формах. В восстановительной обстановке халькофильные элементы и элементы группы железа восстанавливаются до двухвалентных и образуют нерастворимые сульфиды [38], что объясняет их накопление в речных илах. Основные компоненты почвы, связывающие Pb – карбонаты, глинистые минералы, оксиды Fe и Mn, а также гумус [6, 8]. Органическое вещество оказывает большее влияние на иммобилизацию Pb, чем карбонаты или гидроксиды, которые осаждаются в почве только при высоких pH [59]. При больших концентрациях Fe подвижность Pb уменьшается с ростом pH, что объясняется увеличением устойчивости гидроксидов Fe в щелочной обстановке [23, 37]. С увеличением техногенной нагрузки в дерново-подзолистых почвах возрастает доля обменной и специфически сорбированной фракций Pb [26].

Валовое содержание Pb в почвах ВАО изменяется в зависимости от геохимической позиции с максимальным накоплением в подчиненных геохимических ландшафтах. В супераквальных ландшафтах более интенсивной аккумуляции Pb способствуют изменение окислительно-восстановительного режима почв при подтоплении и увеличение количества гумуса. В элювиальных, трансэлювиальных и трансаккумулятивных ландшафтах Pb накапливается в оксидах Fe и Mn. При низком содержании оксидов Fe (<2.9%) Pb концентрируется в основном в частицах среднего и крупного песка; увеличение доли частиц илистой фракции влечет за собой снижение накопления Pb в почвах.

Поступление подвижных форм Pb связано с фракцией средней пыли. При ее концентрации <11.7% в почвах, развитых на озерноледниковых суглинках и лощинно-балочных песчано-суглинистых отложениях, подвижность Pb больше, чем в почвах на других типах отложений. Увеличение пылевой нагрузки и запечатанности почв сопровождается ростом подвижности Pb. В то же время при суточной пылевой нагрузке более 14.2 кг/км<sup>2</sup> подвижность Pb в почвах высотной, среднеэтаж-

**Таблица 3.** Влияние антропогенных факторов и ландшафтных условий на накопление и подвижность ТМ в поверхностном (0–15 см) слое почв ВАО Москвы

Ландшафтные	Фактор	Валовое содержание								Подвижность							
		Pb	Cu	Zn	Cd	Bi	Sb	As	Pb	Cu	Zn	Cd	Bi	Sb	As		
Ландшафтные	pH	2+	2+	3+								2-				2+	
	C орг	3-					2, 4+						3-			6-	
	ил																
	мелкая пыль			2+													
	средняя пыль			1+													
	крупная пыль		3-			5-											
	мелкий песок															5+	
	средний и крупный песок	4+														1+	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2+	1+	1+		1+	3, 5+	1, 3+	5-					2-			
	MnO	3+	5+	5+		3+	4+							3-			
Антропогенные	Тип рыхлых отложений	1															
	Ландшафтно-геохимическая позиция													1		3	
	Подтопление почв				4												
	Функциональная зона		3	3	3	3, 4	1		4, 5	2	5		4	1		4	
	Озелененность						5+								3-		
Запечатанность почв			3-					4+	4+								
Пылевая нагрузка		4+						3+									
Выбросы транспорта																	
Структура застройки											6					3	

Примечание. Ранги от 1 до 6 показывают уменьшение значимости фактора; “+” – рост показателя способствует увеличению концентрации (подвижности) элемента, “-” – его уменьшению; для качественных показателей характер связи не определяется.

ной застройки и промышленной зоны выше, чем в рекреационной и транспортной зонах.

Наиболее контрастные аномалии Pb в городских почвах приурочены к комплексному сорбционному и биогеохимическому органо-минеральному барьеру, обязанному своим образованием значительным концентрациям оксидов Fe и Mn и органического вещества (>2.9, 0.06 и 4.0% соответственно). Накоплению Pb также способствует поступление частиц крупного песка (>10%), вероятно техногенного происхождения, обогащенного этим металлом. При этом контрастность и емкость ГХБ заметно больше в подчиненных геохимических ландшафтах за счет более сильного увлажнения, способствующего иммобилизации Pb, и высокого содержания гумуса.

*Медь* связывается органическим веществом почв, карбонатами, гидроксидами Fe и Mn, глинистыми частицами [54]. В дерново-подзолистых почвах при увеличении техногенной нагрузки способность органического вещества к сорбции Cu резко уменьшается, что сначала приводит к увеличению доли специфически сорбированной, а затем и обменной фракции металла [26]. В восстановительной среде подвижность Cu уменьшается [4]. Количество растворимой меди в почвах имеет положительную корреляционную связь с валовым содержанием Cu и отрицательную – с pH [59]. В почвах Смоленско-Московской возвышенности связь подвижных форм Cu с ее валовым содержанием положительная и выражена более четко в гумусовых и органогенных горизонтах. Значимое влияние на распределение подвижной Cu оказывают концентрация подвижных форм Mn и Fe, а также окислительно-восстановительные условия. Связанные в оксидах Fe формы Cu более подвижны, чем в оксидах Mn [23].

Валовое содержание Cu в почвах ВАО увеличивается с ростом концентрации оксидов Fe. При низком содержании оксидов Fe (<3.1%) накопление Cu контролируется щелочно-кислотными условиями. В кислой и нейтральной среде (pH < 7.0) почвы селитебной и постагрогенной зон аккумулируют Cu интенсивнее, чем почвы рекреационной и транспортной. В щелочных условиях (pH > 7.0) с увеличением доли частиц крупной пыли валовое содержание Cu уменьшается. При доле крупной пыли в почвах менее 35% концентрация Cu возрастает одновременно с увеличением пылевой нагрузки.

Подвижность Cu положительно коррелирует с выбросами автотранспорта (рис. 3, B). При значениях удельного выброса автотранспорта менее 1.25 мг/км пробега подвижность Cu минимальна в почвах низкоэтажной застройки и рекреационной зоны. В остальных зонах при увеличении доли средней пыли подвижность Cu снижается. Если удельный выброс автотранспорта превышает

1.25 мг/км пробега, наибольшая подвижность элемента наблюдается в почвах селитебной зоны, в других зонах она уменьшается с ростом озелененности территории, так как растения поглощают подвижные, доступные для них формы ТМ.

Наиболее интенсивно Cu накапливается в почвах на хемосорбционном барьере, который формируется при значительных концентрациях оксидов Fe (>3.1%), а также на щелочном барьере, образованном выпадениями карбонатной пыли.

*Цинк* аккумулируется в поверхностных горизонтах почв, сорбируясь органическим веществом и глинистыми частицами, причем при pH < 7 происходит катионный обмен, а при pH > 7 – хемосорбция [54]. В щелочных условиях Zn адсорбируется наиболее сильно, в этих условиях возможно включение Zn в решетку глинистых минералов [51]. Концентрация Zn увеличивается по мере уменьшения размера частиц и в илистой фракции достигает 60% от валового содержания [41]. Ведущую роль в накоплении подвижных форм Zn играет содержание подвижных форм Mn и Fe [23]. Среди влияющих факторов отсутствуют валовое содержание Zn и органическое вещество [23, 59].

Моделирование распределения валового содержания Zn в почвах ВАО выявило его увеличение с ростом концентраций оксидов Fe в почвах. При малом содержании оксидов Fe (<3.2%) велика роль щелочно-кислотных условий. В кислых и нейтральных почвах (pH < 7) Zn аккумулируется интенсивнее всего в почвенном покрове селитебной и постагрогенной зон, а в более щелочных условиях – при уменьшении запечатанности почв. В почвах с запечатанностью более 38% рост числа частиц средней пыли приводит к более интенсивной аккумуляции Zn, причем при доле этих частиц более 4.1% росту валового содержания Zn способствует увеличение концентраций оксидов Mn.

Подвижность Zn в почвах зависит от типа рыхлых отложений: она наибольшая в почвах на лощинно-балочных песчано-суглинистых и аллювиальных преимущественно песчаных отложениях. В почвы, сформированные на других типах отложений, подвижные формы металла поступают в основном с частицами ила и крупной пыли, при этом подвижность Zn уменьшается за счет его фиксации оксидами Fe. При относительно высоком содержании оксидов Fe (>2.54%) и небольшой доле частиц ила (<2.5%) наибольшая подвижность Zn характерна для почв высокоэтажной жилой застройки, промышленной и транспортной зон.

Таким образом, Zn накапливается преимущественно на хемосорбционном и сорбционно-седиментационном барьерах, где он фиксируется оксидами Fe, Mn и частицами средней пыли. В аккумуляции Zn участвует также щелочной барьер, очевидно, меньшей емкости.

*Кадмий* обладает большим сродством к сере, нежели цинк, поэтому он более подвижен в кислых условиях [51]. В окислительной кислой и нейтральной средах (при  $\text{pH} < 7$ )  $\text{Cd}^{2+}$  подвижен, в сильнощелочной среде образуются менее растворимые нейтральные и анионные формы –  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$  [27]. В кислых условиях водорастворимые, обменные, органо-минеральные и непрочносорбированные формы Cd составляют до 88% от валового содержания [48]. Следовательно, миграция Cd в основном контролируется щелочно-кислотными условиями [39]. Доказана сорбция Cd органическим веществом почв [45]. В накоплении Cd также велика роль валовых концентраций Fe, Mn, насыщенности основаниями, глинистых частиц, органического углерода [54].

В почвах ВАО валовое содержание Cd возрастает при увеличении доли частиц средней и мелкой пыли. При доле фракции мелкой пыли 3.6–6.0% Cd аккумулируется более интенсивно в почвах жилой застройкой средней этажности, постагрогенной и транспортной зон по сравнению с жилой застройкой низкой этажности и рекреационной зоной. В почвах с большим количеством мелкой пыли (>6.0%) отчетливо проявляется влияние на поведение Cd щелочно-кислотных условий: в кислых и нейтральных почвах ( $\text{pH} < 6.8$ ) он накапливается слабее, чем в более щелочных. При  $\text{pH} > 6.8$  содержание Cd зависит от окислительно-восстановительного режима почв: элемент интенсивнее аккумулируется в периодически подтопляемых, нежели в подтопленных почвах.

Поступление подвижных форм Cd в городские почвы связано в основном с частицами крупной пыли. Подвижность металла в почвах сильно снижается с ростом pH и при переходе от элювиальных и трансэлювиальных ландшафтов к трансаккумулятивному и супераккумулятивному. Дальнейшее уменьшение подвижности Cd в подчиненных ландшафтах при  $\text{pH} > 6.85$  связано с увеличением запечатанности.

Максимальная аккумуляция Cd в городских почвах определяется его закреплением на щелочном и сорбционно-седиментационном барьере. Емкость последнего обусловлена преимущественно фракцией частиц средней и мелкой пыли. Контрастность и емкость этих классов барьеров заметно увеличиваются за счет иммобилизации элемента в подчиненных геохимических ландшафтах.

*Висмут.* Поведение Bi в окружающей среде изучено слабо. Известно, что в окислительных условиях он слабоподвижен. Bi способен образовывать карбонатные соединения ( $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ), что снижает его миграционную способность [54]. Bi активно сорбируется органическим веществом и оксидами металлов. Установлено, что с аморфными оксидами металлов связано около 25% валово-

го Bi, и примерно столько же – с органическим веществом почв [52].

В почвах ВАО Bi накапливается преимущественно в оксидах Fe, с ростом количества которых увеличивается и его валовое содержание (рис. 3, А). При концентрациях оксидов Fe < 3.3% накопление Bi в почвах снижается с ростом содержания бедной этим элементом фракции среднего и крупного песка. Если содержание этой фракции не превышает 2.9%, наиболее высокие концентрации Bi приурочены к почвам жилой застройки и бывшим агроландшафтам за пределами МКАД. При большем количестве среднего и крупного песка (>2.9%) интенсивная аккумуляция валового Bi в почвах большинства функциональных зон определяется повышенным (>0.04%) содержанием оксидов Mn. С увеличением числа частиц крупной пыли в почвах этих зон валовое содержание Bi уменьшается.

Подвижность Bi так же как и Zn, зависит от типа рыхлых отложений: наибольшая подвижность характерна для почв на ложинно-балочных песчано-суглинистых и аллювиальных песчаных отложениях. Для почв, подстилаемых остальными типами отложений, характерна иммобилизация Bi за счет фиксации металла оксидами Fe. При относительно высоком содержании оксидов Fe (>2.5%) Bi сорбируется также органическим веществом почв и оксидами Mn, в результате чего его подвижность снижается. При малых (<0.064%) концентрациях оксидов Mn подвижность Bi в почвах селитебной и рекреационной зон выше, чем в промышленной и транспортной зонах.

Максимальное накопление Bi обусловлено формированием в почвах хемосорбционного барьера, емкость которого определяется содержанием оксидов Fe (>3.0%) и Mn (>0.04%), которое максимально в верхней части ландшафтно-геохимических катен, где господствует окислительная обстановка. Ведущая роль оксидов Fe и Mn в аккумуляции Bi подтверждается и тем, что наименьшие концентрации Bi выявлены в почвах с их незначительным содержанием и высокой долей крупного песка.

*Мышьяк.* As хорошо адсорбируется гидроксидами Fe, илом, накапливается в тяжелых минералах [30]. В глинистой фракции может сорбироваться 27–90% от валового содержания As [31]. Многими исследователями особо подчеркивается роль накопления As минералами, содержащими Fe и Mn [47]. В интервале pH 3–10 количество адсорбированного  $\text{As}^{5+}$  на оксидах Fe уменьшается с ростом pH, тогда как адсорбция  $\text{As}^{3+}$  увеличивается, достигая максимума при pH 9 [53]. В отсутствие гидроксидов Fe и Mn роль главных фаз-носителей As выполняют Al-содержащие минералы и карбонаты [63]. При pH 7–9 миграционная способность As резко уменьшается [54].

Регрессионный анализ данных по ВАО выявил увеличение содержания в почвах валового As с ростом концентрации оксидов Fe. При низком (<3.6%) содержании Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> накопление As определяет органическое вещество – наибольшие концентрации As приурочены к многогумусным (C<sub>орг</sub> > 5.2%) почвам, сформированным на лощинно-балочных песчано-суглинистых отложениях днищ ручьев и балок, а также аллювиальных песчаных отложениях пойм рек Рудневки, Пономарки, Нищенки, Серебрянки.

Выявлены положительные связи между подвижностью As и содержанием органического вещества, среднего и крупного песка (рис. 3, Г). При содержании песка менее 58% и органического углерода менее 5.8% на его подвижность оказывают влияние структура застройки и принадлежность к функциональной зоне. В почвах селитебной, рекреационной и транспортной зон подвижность As положительно связана с содержанием тонкого песка, и отрицательно – с концентрацией средней пыли.

Отсюда следует, что As аккумулируется в основном на комплексном хемосорбционном и биогеохимическом органо-минеральном барьере, хорошо выраженном при концентрациях оксидов Fe > 3.6% и органического вещества > 5.2%.

*Сурьма.* Поведение Sb в ландшафтах также изучено слабо, однако выяснению условий миграции этого элемента уделяется все больше внимания из-за его токсичности и накопления в осадках сточных вод [54]. В геохимическом отношении Sb во многом сходна с As: Sb легко сорбируется гидроксидами Fe и Mn, а также органическим веществом [44, 50, 54]. На сорбцию Sb влияет состояние поверхности сорбента и величина pH: сорбция на гидроксидах Fe достигает максимума в кислом диапазоне и сохраняется до pH 7 [60].

Валовое содержание Sb в почвах ВАО контролируется видом использования территории и свойствами почв: содержанием гумуса, оксидов Fe и Mn (рис. 3, Б). Максимум Sb в почвах промзон обусловлен техногенными выпадениями, в остальных зонах содержание Sb увеличивается с ростом запасов гумуса. Если они меньше 5.6%, основную роль в аккумуляции Sb играют оксиды Fe и Mn, а также озелененность территории.

Подвижность Sb в первую очередь определяется принадлежностью к функциональной зоне: в почвах постагрогенной и промышленной зон она больше, чем в остальных зонах. В первых двух зонах подвижность металлоида наибольшая при доле тонкого песка 26.4–32.0%; при уменьшении или увеличении содержания тонкого песка подвижность Sb уменьшается. При доле тонкого песка менее 26.4% установлена отрицательная связь между подвижностью Sb и степенью озелененности территории. Присутствие песка в количестве более

32% обуславливает наибольшую подвижность металлоида в почвах на лощинно-балочных песчано-суглинистых отложениях и озерно-ледниковых суглинках с прослоями песков.

Накопление Sb в почвах приурочено к участкам локализации комплексного хемосорбционного и биогеохимического органо-минерального барьера (рис. 4), обусловленного значительным количеством оксидов Fe, Mn и органического вещества (>2.9, 0.06 и 5.6% соответственно). Определенный вклад в накопление Sb вносит механический барьер, выраженный на территориях с высокой долей озелененности (более 63%). Древесная растительность замедляет скорость ветра в приземном слое воздуха, что приводит к оседанию пылевых частиц, содержащих поллютанты. Кроме того, городские растения активно вовлекают Sb в биогеохимический цикл [64].

Обобщение результатов моделирования накопления ТМ в почвах ВАО при варьировании различных факторов и условий показало, что их валовое содержание находится в прямой зависимости от концентрации оксидов Fe и Mn (формирующих хемосорбционный барьер для Bi, Sb, As, Cu, Pb, Zn), органического вещества (органо-минеральный барьер для Sb, As, Pb), гранулометрического состава (сорбционно-седиментационный барьер для Cd, Cu) и pH (щелочной барьер для Cd, Cu, Zn). Усиление роли сорбционных барьеров объясняется преобладанием в округе почв с повышенным по сравнению с фоновым содержанием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO и пылеватыми частицами, что согласуется с данными других исследований [6, 26].

На аккумуляцию Sb и Pb в городских почвах сильное влияние оказывают и иные факторы: Pb накапливается преимущественно в подчиненных геохимических позициях, а содержание Sb наиболее ощутимо изменяется в зависимости от вида функционального использования территории, который определяет техногенное поступление элемента. Влияние последнего фактора прослеживается также у Bi, Cd, Cu и Zn. Остальные ландшафтные и антропогенные факторы имеют меньшее значение и выявляются лишь у отдельных элементов: аккумуляция Zn зависит от запечатанности почв, Cu – пылевой нагрузки, Sb – степени озелененности.

В поверхностные горизонты почв большая часть ТМ поступает из атмосферы, поэтому формы и подвижность элементов в выпадениях в значительной степени передаются городским почвам. Анализ подвижности ТМ в зависимости от крупности частиц позволил определить формы элементов в составе тех или иных гранулометрических фракций (табл. 2). Преимущественное поступление Pb со средней пылью, Cd и Zn – с крупной, а As – с песчаной фракцией увеличивает ми-

грационную способность этих металлов в почвах за счет высокой доли подвижных форм элементов в выпадениях, в то время как Cu, As в составе средней пыли, а Sb в мелком песке присутствуют в прочносвязанных формах, которые не извлекаются ААБ с ЭДТА. С ростом содержания оксидов Fe происходит иммобилизация Pb, Zn, Bi. Роль оксидов Mn и почвенного органического вещества проявляется в прочной фиксации Bi и усилении подвижности As. Рост pH и запечатанности почв, изменяющей их окислительно-восстановительный потенциал, напротив, снижает подвижность Cd.

Пространственное распространение ГХБ в городских почвах. Карта ГХБ составлена на основе анализа карт физико-химических свойств почв (pH, содержания органического вещества, оксидов Fe, ила, мелкой, средней и крупной пыли, тонкого и крупного песка) с выделами, соответствующими максимальным концентрациям ТМ, а также анализа карт элементарных геохимических ландшафтов и функциональных зон.

При построении карт почвенных свойств использовались их градации, установленные в ходе регрессионного анализа по дендрограммам для отдельных металлов. Для нижних уровней дендрограмм учитывались значения ландшафтных и антропогенных факторов вышележащих уровней. Так, в дендрограмме, характеризующей дифференциацию Sb в почвенном покрове ВАО (рис. 3, Б), хемосорбционный барьер выделяется по содержанию  $Fe_2O_3 > 2.9\%$  (третий уровень дендрограммы), при этом учитывается, что содержание органического углерода в этом выделе, который включает все функциональные зоны, кроме промышленной (первый уровень), меньше 5.6%.

Локализация сорбционно-седиментационного барьера для Cd и Cu в почвах элювиальных, трансэлювиальных и трансаккумулятивных ландшафтов определялась по содержанию ила  $>1.5\%$  и концентрации  $Fe_2O_3 < 2.9\%$  при доле крупного песка  $>10\%$ , а также по содержанию средней пыли  $>11.1\%$  при доле мелкой пыли  $>6.0\%$ . Границы хемосорбционного барьера для Bi, Sb, As, Cu, Pb, Zn соответствуют концентрациям  $Fe_2O_3 > 3.1\%$ ; к ним добавляются участки с содержанием  $Fe_2O_3 > 2.9\%$  в элювиальных, трансэлювиальных и трансаккумулятивных ландшафтах; а также локальные границы с  $Fe_2O_3 > 2.9\%$  с одновременным содержанием органического углерода  $>5.6\%$  во всех зонах, кроме промышленной.

Органо-минеральный барьер для Sb, As, Pb формируется в почвах с количеством органического углерода  $>5.2\%$  и концентрациями  $Fe_2O_3 < 3.6\%$ ; в почвах супераккумулятивных ландшафтов – при содержании органического углерода  $>4.0\%$ ; а

также в почвах всех функциональных зон, кроме промышленной с содержанием углерода  $>5.6\%$ .

Пространственное распространение щелочного барьера (дендрограммы для Cd, Cu, Zn) определялось по величине pH  $> 6.8$  с одновременным содержанием в почвах мелкой пыли  $>6\%$  и средней пыли  $<11.1\%$ . При pH  $> 7.0$  он выделялся для концентраций  $Fe_2O_3 < 3.2\%$ .

Карты отдельных классов почвенных ГХБ строились методом кригинга в пакете Surfer 10. Результирующая карта получена путем оверлея этих карт (рис. 4). Ее анализ показал, что на территории округа широко распространены комплексные ГХБ. При этом наибольшие площади занимает щелочной барьер, который формируется в почвах повсеместно, за исключением участков Кусковского и Терлецкого парков, а также рекреационной зоны Косинского Триозерья. Остальные классы ГХБ занимают в ВАО меньшие площади. Сорбционно-седиментационный барьер в основном приурочен к транспортной зоне, его образование обусловлено высокими уровнями выпадения пыли. Еще меньшие площади занимает хемосорбционный барьер, локализованный в промзоне “Прожектор”, вдоль МКАД и на прилегающих территориях, занятых в основном жилой застройкой низкой этажности. Наименьшие площади характерны для органо-минерального ГХБ, который встречается небольшими участками в пределах МКАД (газоны во дворах селитебной зоны и вдоль автомагистралей); а также эпизодически за пределами МКАД – в рекреационной зоне вблизи Косинского Триозерья и в постагрогенной зоне рядом с мусоросжигательным заводом в Руднево.

Изменение емкости почвенно-геохимических барьеров в условиях города. Регрессионные деревья позволяют оценить изменение емкости ГХБ в городских почвах по сравнению с фоновыми. Для этого на основе значений в конечных узлах дендрограмм определены валовые содержания ТМ в тех же точках опробования и с теми же факторами технологической нагрузки, но при физико-химических параметрах фоновых почв. Так, при фоновом количестве оксидов Fe ( $<3.2\%$ ), частиц крупного песка ( $>2.9\%$ ), оксидов Mn ( $>0.04\%$ ) содержание валового Bi составляет 0.279 мг/кг в почвах низкоэтажной застройки и рекреационной зоны и 0.358 мг/кг в остальных зонах, так как фоновая доля крупной пыли  $>20\%$  (рис. 3, А). Среднее по округу модельное содержание валового Bi с учетом количества точек опробования, попадающих в указанные конечные узлы, равно  $0.279 \times 15/(15 + 8 + 17) + 0.358 \times 25/(15 + 8 + 17) = 0.33$  мг/кг (табл. 4). Разница между фактическими и полученными концентрациями характеризует количество ТМ, кото-

**Таблица 4.** Среднее содержание и подвижность ТМ в поверхностных горизонтах почв ВАО г. Москвы и их изменение за счет увеличения емкости геохимических барьеров

Элемент	Валовое содержание ТМ, мг/кг				Подвижность, %		
	модельное ( $M$ )	фактическое ( $R$ )	прирост $d$ , %	доля прироста $p$ в $R$	модельная ( $M_m$ )	фактическая ( $R_m$ )	$R_m - M_m$
Cd	0.80	1.59	+99	50	30.3	37.7	+7.4
Pb	33	63	+89	48	14.3	9.7	-4.6
Bi	0.33	0.61	+83	46	9.0	11.7	+2.7
Sb	1.03	1.71	+67	40	1.8	2.1	+0.3
As	4.68	7.76	+66	40	6.0	4.3	-1.7
Cu	41	59	+44	30	23.9	23.2	-0.7
Zn	133	179	+33	26	11.4	12.3	+0.9

Примечание.  $R$ ,  $R_m$  – содержание и подвижность ТМ в городских почвах;  $M$ ,  $M_m$  – рассчитанные по модели содержание и подвижность ТМ при фоновых свойствах почв (мг/кг); прирост  $d = (R - M) / M \times 100$  (%);  $p = (R - M) / R \times 100$  – доля (%) закрепленного элемента за счет техногенной трансформации физико-химических свойств городских почв.

рое закрепилось в городских почвах на ГХБ за счет увеличения их поглощающей способности.

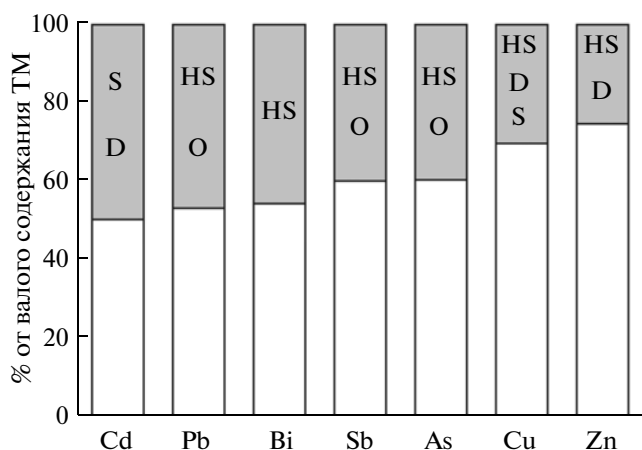
Изменение характеристик городских почв по сравнению с фоновыми приводит к приращению среднего валового содержания всех элементов на 33–99% (табл. 4, рис. 5). При этом доля закрепленных  $Bi$ ,  $Pb$  и  $Cd$  составляет 45–50,  $Sb$  и  $As$  – 40,  $Cu$  – 30, а  $Zn$  – 26%. В городских почвах снижается подвижность  $Pb$  и  $As$  и увеличивается подвижность  $Cd$  и  $Bi$ , для остальных элементов она остается неизменной (табл. 4). Благодаря физико-химическим свойствам городских почв поступающие из атмосферы подвижные  $Pb$  и  $As$  частично нейтрализуются и становятся менее до-

ступными для растений. Скорость аккумуляции подвижных  $Cd$  и  $Bi$  опережает темпы роста их валового содержания, что ведет к увеличению экологической опасности загрязнения городских почв этими элементами. Эти результаты свидетельствуют о том, что в условиях города аккумуляция ТМ на техногенных барьерах необязательно сопровождается уменьшением их подвижности, в некоторых случаях она может даже возрастать. Это объясняется высокой интенсивностью выпадения подвижных форм ТМ из атмосферы, которая превосходит скорость их выщелачивания из поверхностного горизонта почв.

## ВЫВОДЫ

1. В результате техногенного воздействия промышленных предприятий и автотранспорта в почвах ВАО по сравнению с фоновыми возрастают концентрации ТМ с коэффициентами накопления  $K_c$  2.9–7.6. Особенно сильно городские почвы обогащены подвижными формами элементов:  $Zn_{36} > Bi_{22} > As_{10} > Sb_7 > Cu_5 > Cd_3 > Pb_{1.3}$ . Заметно увеличивается по сравнению с фоном подвижность  $Zn$  (в 6.7 раза),  $Bi$  (4.3),  $As$  (2.5),  $Cu$  (1.6). У  $Pb$  и  $Cd$  в выпадениях преобладают труднорастворимые соединения, поэтому их подвижность, напротив, уменьшается.

2. Накопление химических элементов в почвах ВАО контролируется целым рядом факторов, обуславливающих формирование различных классов ГХБ: хемосорбционного (оксиды  $Fe$  и  $Mn$  –  $Bi$ ,  $Sb$ ,  $As$ ,  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Zn$ ), биогеохимического органо-минерального (органическое вещество почв –  $Sb$ ,  $As$ ,  $Pb$ ), сорбционно-седиментационного (гранулометрический состав почв –  $Cd$ ,  $Cu$ )



**Рис. 5.** Накопление ТМ в поверхностных горизонтах почв ВАО Москвы за счет увеличения емкости (серый цвет) геохимических барьеров: S – сорбционно-седиментационного, HS – хемосорбционного, D – щелочного, O – органо-минерального.

и щелочного (кислотно-основные свойства – Cd, Cu, Zn). Заметное влияние на характеристики ГХБ оказывает функциональная принадлежность территории (Sb, Bi, Cd, Cu и Zn). Формирование комплексных ГХБ обусловлено выпадением карбонатной пыли с повышенным содержанием тонких фракций, внесением в почву торфо-компостных смесей с высоким содержанием гумусовых веществ, подтоплением и запечатыванием почв, нарушающими их газовый и окислительно-восстановительный режимы. При этом аккумуляция ТМ на техногенных барьерах не всегда сопровождается снижением их подвижности, при высокой интенсивности выпадений подвижных форм ТМ из атмосферы, превосходящей скорость их выноса из поверхностного горизонта почв, она может возрастать.

3. Наибольшие площади в ВАО занимает щелочной барьер, встречающийся повсюду, за исключением участков рекреационной зоны. Сорбционно-седиментационный ГХБ приурочен к транспортной зоне, хемосорбционный барьер формируется в почвах промзоны Прожектор, вдоль МКАД и на прилегающих территориях. Органо-минеральный ГХБ занимает наименьшую площадь – в пределах МКАД это газоны во дворах жилой зоны и вдоль автомагистралей, за ее пределами – небольшие участки рекреации вблизи Косинского Триозерья и бывших агроландшафтов в Руднево. Характерной особенностью городских почв является широкое распространение комплексных ГХБ.

4. Техногенная трансформация физико-химических свойств городских почв (увеличение рН, количества органического вещества, оксидов Fe и Mn, утяжеление гранулометрического состава) по сравнению с фоновыми почвами приводит к приращению среднего валового содержания всех элементов на 33–99%. Сравнительная оценка емкости комплексных ГХБ в поверхностных горизонтах городских и фоновых почв показала, что доля закрепленных в городских почвах ТМ составляет 40–50% от валового содержания для Bi, Pb, Cd, Sb и As, 26–30% – для Zn и Cu.

Авторы благодарны Д.К. и И.В. Черкасовым и Г.Л. Шинкаревой за помощь при проведении полевых работ, Е.В. Терской и Л.В. Добрыдневой, а также сотрудникам ВНИИ минерального сырья им. Н.М. Федоровского за определение содержания ТМ и их подвижных форм в почвенных образцах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авессаломова И.А. Ландшафты Мещерской низменности // Ландшафтно-геохимические основы фонового мониторинга природной среды. М.: Наука, 1989. С. 79–90.
2. Белоголова Г.А., Гордеева О.Н., Коваль П.В., Джао К.Х., Гао Г.Л. Закономерности распределения и формы нахождения тяжелых металлов в техногенно-трансформированных черноземах Южного Приангарья и Северо-Восточного Китая // Почвоведение. 2009. № 4. С. 429–440.
3. Большой атлас Москвы. М.: Феория, 2012. 1000 с.
4. Веригина К.В. Цинк, медь, кобальт в почвах Московской области // Микроэлементы в некоторых почвах СССР. М.: Наука, 1964. С. 27–84.
5. Водяницкий Ю.Н. Роль соединений железа в закреплении тяжелых металлов и металлоидов в почвах (обзор литературы) // Почвоведение. 2010. № 5. С. 558–572.
6. Водяницкий Ю.Н. Формы цинка в загрязненных почвах (обзор литературы) // Почвоведение. 2010. № 3. С. 293–302.
7. Волкова В.Г., Давыдова Н.Д. Техногенез и трансформация ландшафтов. Новосибирск: Наука, 1987. 189 с.
8. Воробьева Л.А., Рудакова Т.А., Лобанова Е.А. Подвижность железа и свинца в почвах // Геохимия тяжелых металлов в природных и техногенных ландшафтах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. С. 5–12.
9. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. М.: Недра, 1990. 335 с.
10. Геоэкология Москвы: методология и методы оценки состояния городской среды / Отв. ред. Г.Л. Кофф, Э.А. Лихачева, Д.А. Тимофеев. М.: Медиа-ПРЕСС, 2006. 200 с.
11. Герасимова М.И., Богданова М.Д. Мелкомасштабные карты геохимических барьеров // География и природные ресурсы. 2013. № 3. С. 9–17.
12. Герасимова М.И., Строганова М.Н., Можарова Н.В., Прокофьева Т.В. Антропогенные почвы (генезис, география, рекультивация). М.: Ойкумена, 2003. 266 с.
13. Глазовская М.А. Геохимические барьеры в почвах равнин, их типология, функциональные особенности и экологическое значение // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5, геогр. 2012. № 1. С. 8–14.
14. Глазовская М.А. Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1997. 102 с.
15. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.
16. Зырин Н.Г., Мотузова Г.В., Симонов В.Д., Обухов А.И. Микроэлементы (бор, марганец, медь, цинк) в почвах Западной Грузии // Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. С. 3–159.
17. Касимов Н.С. Экогеохимия ландшафтов. М.: ИП Филимонов М.В., 2013. 208 с.
18. Касимов Н.С., Борисенко Е.Н. Становление и развитие учения о геохимических барьерах // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза / Под ред. Н.С. Касимова и А.Е. Воробьева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002. С. 6–37.



19. *Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Власов Д.В., Терская Е.В.* Геохимия снежного покрова в Восточном округе Москвы // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5, геогр. 2012. № 4. С. 14–24.
20. *Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Самонова О.А.* Подвижные формы тяжелых металлов в почвах лесостепи Среднего Поволжья (опыт многофакторного регрессионного анализа) // Почвоведение. 1995. № 6. С. 705–713.
21. *Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Сорокина О.И., Бажга С.Н., Гунин П.Д., Энх-Амгалан С.* Эколого-геохимическое состояние почв г. Улан-Батор (Монголия) // Почвоведение. 2011. № 7. С. 771–784.
22. *Касимов Н.С., Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е., Хайбрахманов Т.С.* Геоинформационное ландшафтно-геохимическое картографирование городских территорий (на примере ВАО Москвы). 1. Картографическое обеспечение // Геоинформатика. 2012. № 4. С. 37–45.
23. *Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Самонова О.А.* Регрессионные модели поведения тяжелых металлов в почвах Смоленско-Московской возвышенности // Почвоведение. 2002. № 8. С. 954–966.
24. *Лабутина И.А., Балдина Е.А., Грищенко М.Ю., Хайбрахманов Т.С.* Опыт использования космических снимков при экологических исследованиях Москвы // Инженерная геология. 2012. № 7. С. 37–45.
25. *Ладонин Д.В.* Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. № 6. С. 682–692.
26. *Ладонин Д.В., Карпунин М.М.* Фракционный состав соединений никеля, меди, цинка и свинца в почвах, загрязненных оксидами и растворимыми солями металлов // Почвоведение. 2011. № 8. С. 953–965.
27. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 270 с.
28. *Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Крыщенко В.С., Манджиева С.С.* Формы соединений тяжелых металлов в почвах степной зоны // Почвоведение. 2008. № 7. С. 810–818.
29. *Моисеенков О.В.* Эколого-геохимический анализ промышленного города (на примере г. Тольятти). Дис. ... канд. геогр. н. М., 1989. 243 с.
30. *Мотузова Г.В.* Принципы и методы почвенно-химического мониторинга. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. 101 с.
31. *Мотузова Г.В.* Соединения микроэлементов в почвах: Системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: Эдиториал УРСС, 1999; Книжный дом “Либроком”, 2009. 168 с.
32. *Никифорова Е.М., Касимов Н.С., Кошелева Н.Е.* Многолетняя динамика антропогенного засоления почв Москвы (на примере Восточного округа) // Почвоведение. 2014. № 3. С. 351–363.
33. *Никифорова Е.М., Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Новикова О.В.* Пространственно-временные тренды загрязнения городских почв и растений соединениями свинца (на примере Восточного округа Москвы) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5, геогр. 2010. № 1. С. 11–20.
34. *Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е.* Динамика загрязнения городских почв свинцом (на примере Восточного округа Москвы) // Почвоведение. 2007. № 8. С. 984–997.
35. *Никифорова Н.С., Кошелева Н.Е.* Фракционный состав соединений свинца в почвах Москвы и Подмосковья // Почвоведение. 2009. № 8. С. 940–951.
36. *Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е., Касимов Н.С.* Оценка загрязнения тяжелыми металлами почв Восточного округа г. Москвы (по данным 1989–2010 гг.) // Инженерная геология. 2011. № 3. С. 34–45.
37. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с.
38. *Перельман А.И.* Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975. 341 с.
39. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. М.: Астрель–2000, 1999. 768 с.
40. Почва, город, экология / Под ред. Г.В. Добровольского. М.: Фонд “За экономическую грамотность”, 1997. 320 с.
41. *Самонова О.А., Шахпендерян Е.А.* Дифференциация валовых и подвижных форм тяжелых металлов в илистой фракции дерново-подзолистой почвы // Тяжелые металлы в окружающей среде. Пушкино, 1997. С. 69–78.
42. Экогеохимия городских ландшафтов / Под ред. Н.С. Касимова. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. 336 с.
43. Экологический атлас Москвы. М.: АБФ/АВФ, 2000. 96 с.
44. *Ashley P.M., Craw D., Graham B.P., Chappel D.A.* Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand // J. Geochem. Explor. 2003. № 77. P. 1–14.
45. *Basta N.T., Gradwohl R., Snethen K.L., Schroder G.L.* Chemical mobilization of lead, zinc and cadmium in smelter contaminated soils treated with exceptional quality biosolids // J. Environ. Qual. 2001. № 30. P. 1222–1230.
46. *Birke M., Rauch U., Stummeyer J.* Urban geochemistry of Berlin, Germany // Mapping the chemical environment of urban areas / Eds.: C.C. Johnson, A. Demetriades, J. Locutura, R.T. Ottesen. John Wiley & Sons, 2011. P. 245–268.
47. *Deschamps E., Ciminelli V.S.T., Weidler P., Ramos A.Y.* Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals // Clays and Clay Minerals. 2003. № 51. P. 197–204.
48. *Elspe B.R.* Mobile und mobilisierbare Schwermetallfraktionen in Böden und im Bodenwasser: dargestellt für die Elemente Blei, Cadmium, Eisen, Mangan, Nickel und Zink unter landwirtschaftlichen Nutzflächen. Selbstverlag der Marburger Geographischen Gesellschaft. 1988. № 109. 176 s.
49. *Falta T., Limbeck A., Koellensperger G., Hann S.* Bioaccessibility of selected trace metals in urban PM2.5 and

- PM10 samples: a model study // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2008. № 390. P. 1149–1157.
50. *Goldberg S., Glaubig R.A.* Anion sorption on calcareous, montmorillonitic soil—arsenic // Soil Sci. Soc. Am. J. 1988. V. 52. P. 1297–1300.
51. Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability / Ed. by B.J. Alloway. Dordrecht: Springer Science+Business Media, 2013. 613 p.
52. *Hou H., Takamatsu T., Koshikawa M.K., Hosomi H.* Concentration of Ag, In, Sn, Sb and Bi, and their chemical fractionation in typical soils in Japan // Eurasian J. Soil Sci. 2006. № 57. P. 214–227.
53. *Jain A., Loepfert R.H.* Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferricydrite // J. Env. Qual. 2004. V. 29. P. 1422–1430.
54. *Kabata-Pendias A.* Trace elements in soils and plants. 4<sup>th</sup> ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011. 505 p.
55. *Limbeck A., Puls C.* Particulate emissions from on-road vehicles // Urban airborne particulate matter: origin, chemistry, fate and health impacts / Eds.: F. Zereini, C.L.S. Wiseman. Heidelberg: Springer–Verlag Berlin, 2011. P. 63–79.
56. *Linde M., Oborn I., Gustafsson J.P.* Effects of changed soil conditions on the mobility of trace metals in moderately contaminated urban soils // Water, Air, and Soil Pollution. 2007. V. 183. P. 69–83.
57. *Rawls W.J., Pachepsky Ya.A.* Using Field Topographic Descriptors to Estimate Soil Water Retention // Soil Science. 2002. V. 167. № 6. P. 423–435.
58. *Rudnick R.L., Gao S.* Composition of the continental crust / Treatise on geochemistry. V. 3: The Crust. Elsevier Science, 2003. P. 1–64.
59. *Sillanpaa M.* Trace elements in soils and agriculture. FAO soils bulletin. Rome, 1972. V. 17. 67 p.
60. *Tighe M., Lockwood P., Wilson S.* Adsorption of antimony (V) by floodplain soils, amorphous iron (III) hydroxide and humic acid // J. Environ. Monit. 2005. V. 7. P. 1177–1185.
61. *Turer D., Maynard J.B., Sansalone J.J.* Heavy metal contamination in soils of urban highways: comparison between runoff and soil concentrations in Cincinnati, Ohio // Water, Air, and Soil Pollution. 2001. V. 132. P. 293–314.
62. Urban airborne particulate matter: origin, chemistry, fate and health impacts / Eds.: F. Zereini, C.L.S. Wiseman. Heidelberg: Springer–Verlag Berlin, 2011. 656 p.
63. *Violante A., Pigna M.* Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 2002. V. 66. P. 1788–1796.
64. *Vlasov D.V.* Biogeochemical features of maple and dandelion in Eastern Administrative District of Moscow // Geophysical Research Abstracts. Vol. 16, EGU2014-534, 2014. Vienna, 27 April–02 May. Vienna, 2014.
65. *Wang X.-S., Qin Y.* Leaching characteristics of heavy metals and As from two urban roadside soils // Environmental Monitoring Assessment. 2007. V. 132. P. 83–92.