

АГРОХИМИЯ И ПОЧВОВЕДЕНИЕ

УДК 631.4

doi: 10.17223/19988591/40/1

С.С. Рязанов¹, Д.В. Иванов¹, В.И. Кулагина¹, И.А. Сахабиев²

¹ Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, г. Казань, Россия

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

Содержание и подвижность кадмия, кобальта и цинка в гумусовых горизонтах почв Республики Татарстан

Проведено геохимическое обследование загрязнения почв Республики Татарстан кадмием, кобальтом и цинком. На обследуемой территории отобрано 170 образцов гумусовых горизонтов различных типов почв. С помощью метода регрессионных деревьев изучена структура зависимости содержания и подвижности тяжелых металлов от почвенных компонентов и свойств (органическое вещество, физическая глина, Fe, Mn, pH). Установлен региональный фоновый уровень металлов в гумусовых горизонтах почв: Cd ($0,44 \pm 0,24$ мг/кг), Co ($10,4 \pm 3,6$ мг/кг) и Zn ($43,3 \pm 12,8$ мг/кг). Показано, что геохимические зоны повышенного содержания Cd, Co и Zn в почвах приурочены к восточной части Предкамья и северо-западу Предволжья. Для Cd и Zn отсутствуют значимые свидетельства антропогенного привноса, связанного непосредственно с сельскохозяйственной деятельностью. Обнаружено статистически значимое ($p \leq 0,05$) различие коэффициентов подвижности Co и Zn между естественным и сельскохозяйственным типом землепользования большинства типов почв. Наибольший уровень загрязнения кадмием и цинком наблюдается в урбаноземах на территории городов Альметьевск, Набережные Челны и Казань. В отношении содержания кобальта городские почвы характеризуются как незагрязненные. В результате проведенного исследования установлено, что цинк в гумусовых горизонтах проявляет сидерофильные свойства с вариациями между типами землепользования. Поведение и общее содержание кадмия в почвах сильно варьирует между типами почв: в естественных почвах проявляются сидерофильные и органофильные свойства кадмия, в сельскохозяйственных почвах также наблюдается его сродство с марганцем. Показано, что кобальт имеет общую для всех типов почв структуру геохимических связей и проявляет преимущественно сидерофильные и манганотрофильные свойства.

Ключевые слова: тяжелые металлы; почвы; оценка загрязнения; геоэкология.

Введение

Изучение качества почвы не только позволяет оценить последствия человеческой деятельности, но является необходимым этапом для устойчивого

развития и сохранения истощаемых почвенных ресурсов [1]. Проблема загрязнения почв тяжелыми металлами накладывает ограничения на решение целого ряда практических задач: развитие органического земледелия и агротуризма, ведение сельскохозяйственной деятельности и т.п. [2].

В современных условиях существует два источника тяжелых металлов в почвах: естественный привнос в результате выветривания почвообразующих пород и антропогенные источники, такие как транспорт, предприятия промышленности, сельскохозяйственное использование земель [3, 4]. Последние десятилетия наблюдается снижение антропогенных выбросов тяжелых металлов в окружающую среду. Так, выбросы кадмия для стран Европы в период с 1990 по 2003 г. снизились почти в два раза – с 485 до 257 т; свинца – с 35 до 8,6 кт, ртути – с 413 до 195 т [5]. Несмотря на это, опасность загрязнения почв металлами по-прежнему остро стоит в индустриально развитых странах, что связано с их аккумуляцией в верхнем почвенном горизонте [6].

Попадая в почву, тяжелые металлы закрепляются в верхнем почвенном слое гумусовыми веществами, глинистыми минералами, карбонатами и минералами с переменным зарядом (оксиды Fe, Mn, Al и др.) [7]. Сочетание данных компонентов в почвенном теле определяет удерживающую способность почвы и, как следствие, биодоступность металлов [8]. Дополнительным эффектом накладывается антропогенный фактор почвообразования: сельскохозяйственная деятельность вследствие изменения почвенных свойств влияет на аккумуляцию и мобильность тяжелых металлов и вместе с тем является дополнительным их источником [9].

Цель работы – дать оценку территории Республики Татарстан в отношении фонового содержания и уровня загрязнения почв кадмием, кобальтом и цинком с учетом почвенно-геохимических взаимодействий в условиях различных типов землепользования.

Материалы и методики исследования

Область исследования. Исследование проведено в пределах Республики Татарстан, расположенной на территории Среднего Поволжья (55°20'36,1"N; 50°47'31,7"E), на площади 67 847 кв. км. Климат региона умеренно континентальный с небольшими различиями в пределах отдельных физико-географических районов. Средняя годовая температура воздуха составляет 2,0–3,1°C, годовая сумма осадков – 460–540 мм. Рельеф – возвышенная ступенчатая равнина, расчлененная густой сетью речных долин [10]. Почвенный покров согласно классификации 1977 г. представлен следующими основными типами: подзолистые (17%), серые лесные (32,4%), черноземы (39,7%), дерново-карбонатные (3,1%). В пределах республики выделяют несколько основных типов землепользования: земли сельскохозяйственного назначения (67%), земли населенных пунктов (5,2%), земли водного фонда (6,5%), земли особо охраняемых территорий (0,5%) и земли лесного фонда (18,0%) [11].

Промышленный профиль республики определяют нефтегазохимический комплекс, машиностроительные предприятия, предприятия радио- и электроприборостроения. Главные промышленные центры республики – города Казань, Набережные Челны, Нижнекамск, Зеленодольск, Елабуга [12].

Почвенные данные. Всего на территории республики за период 2013–2014 гг. обследовано 1170 точек (рис. 1). Отбор проб проведен на расстоянии не менее 200 м от ближайшей дороги. Глубина отбора почвенных образцов составляла 0–20 см. В почвенных образцах по стандартным методикам определяли следующие показатели: содержание гумуса по Тюрину, гранулометрический состав, pH водной вытяжки. Валовое содержание Cd, Co, Zn, а также Fe и Mn определялось после экстракции 5-молярной азотной кислотой [13]. Извлечение подвижных форм Cd, Co, Zn выполнено ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8 [14]. Конечное определение металлов в растворе проведено атомно-абсорбционным методом на приборе AAnalyst-400 Perkin Elmer (США).

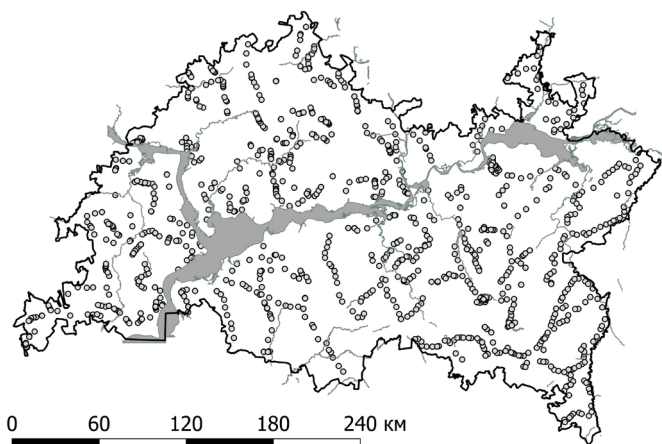


Рис. 1. Расположение точек отбора образцов на территории Республики Татарстан
[Fig. 1. Location of sampling sites in the territory of the Republic of Tatarstan]

Тип землепользования устанавливали согласно месту отбора почвенных образцов: (1) с/х – почвы сельскохозяйственного использования, (2) естественный – почвы, не используемые в сельскохозяйственной деятельности (целинные и лесные почвы), (3) урбанизированный – образцы отобраны на территории городов. Распределение образцов по почвенным типам и условиям землепользования представлено в табл. 1. Подзолистые (Р), аллювиальные дерновые насыщенные (Adn) и аллювиальные луговые насыщенные (Aln) почвы представлены в основном естественным типом землепользования (см. табл. 1). Большинство образцов черноземов (Ch), серых лесных (L) и дерново-карбонатных почв (Dk) представлено пахотными горизонтами земель сельскохозяйственного назначения. Городские почвы объединены в тип урбаноземов (U).

Таблица 1 [Table 1]

Количество образцов по типам землепользования
[Number of samples according to land use type]

Тип почвы [Soil type]	Тип землепользования [Land use type]		
	естественный [natural]	с/х [agricultural]	урбанизированный [urban]
P	38	8	0
L	155	367	0
Ch	31	217	0
Dk	55	110	0
Adn	61	4	0
Aln	29	7	0
U	0	0	74

Примечание. P – Подзолистая; L – Серая лесная; Ch – Чернозем; Dk – Дерново-карбонатная; Adn – Аллювиальная дерновая насыщенная; Aln – Аллювиальная луговая насыщенная; U – Урбанозем.

[Note. P - Podzol; L - Gray forest; Ch - Chernozem; Dk - Soddy-carbonate; Adn - Saturated alluvial soddy; Aln - Saturated alluvial meadow; U - Urbanozem].

Оценка регионального геохимического фона и расчет индексов загрязнения. Оценка фоновый уровня – необходимый этап в изучении загрязнения природных сред, включая почвы, тяжелыми металлами. Несмотря на важность, эта задача может вызывать определенные трудности, связанные с выбором значения, которое можно считать фоном. К тому же геохимический фоновый уровень является скорее диапазоном значений, а не неким абсолютным числом [15]. В нашей работе использован статистический (непрямой) метод медианного абсолютного отклонения (median absolute deviation, MAD), устойчивый к нарушениям нормальности распределения значений [3]. В этом случае диапазон фоновых значений оценивается как $Me \pm 2MAD$ ($MAD = Me(|X_i - Me(X)|)$).

Для оценки степени загрязнения в работе использован однофакторный индекс загрязнения [1]. Также часто используется название «коэффициент концентрации». Индекс загрязнения вычисляется как отношение содержания элемента в почвенном образце (C_p , мг/кг) к фоновому уровню (S_p , мг/кг), за который в данном случае принимался верхний порог фоновый диапазон $Me + 2MAD$:

$$P_i = C_i / S_i. \quad (1)$$

Деревья регрессии. Количественная оценка влияния почвенных компонентов и факторов почвообразования на содержание и подвижность тяжелых металлов необходима для задач мониторинга и экологического моделирования. В то же время подобный анализ значительно ограничен сложностью взаимодействий в почвенной системе [16]. Деревья регрессии хорошо подходят для моделирования сложных, в том числе нелинейных, взаимодействий между исследуемым параметром и независимыми переменными [17]. Результатом при-

менения метода деревьев регрессии являются легко интерпретируемые модели, представляющие собой набор правил вида «если... то...». Недостатком метода деревьев регрессии является то, что они обладают высоким параметром дисперсии, а это означает, что существует множество реализаций дерева регрессии, дающих одинаковый результат, а добавление или удаление дополнительных данных способно коренным образом изменить структуру дерева [17].

Использованное ПО. Статистический анализ данных проводился с помощью пакета R Core Team [18]. Вариограммный анализ и пространственная интерполяция выполнены при помощи пакета gstat [19], метод деревьев регрессии – при помощи пакета tree [20]. Финальное оформление карт реализовано в геоинформационной системе QGIS [21].

Результаты исследования и обсуждение

Cd, Co и Zn в почвах. Описательная статистика рассматриваемых показателей представлена в табл. 2. Поскольку в схеме отбора почвенных образцов наблюдается выраженная кластеризованность (особенно плотно точки сгруппированы на территории городов, см. рис. 1), то для получения несмещенных оценок среднего и дисперсии использован метод полигональной декластеризации значений [22]. Все показатели гумусовых горизонтов имеют отличное от нормального распределение, поэтому для дальнейшего анализа использовались непараметрические критерии. Высокие значения коэффициентов вариации почвенных параметров связаны с неоднородностью почвенно-биоклиматических условий территории.

Среднее содержание Co в почвах Татарстана превышает общемировые оценки для почв: 8 мг/кг – по А.П. Виноградову, 10 мг/кг – по данным С. Rieman и P. de Caritat [23–24]. Содержание Cd также несколько превышает кларки для почв мира – 0,3 мг/кг [24], а среднее содержание Zn в гумусовых горизонтах почв РТ ниже мировых оценок – 50 мг/кг по Виноградову и 70 мг/кг по данным Rieman и Caritat [23–24]. Стоит отметить, что используемая в работе экстракция металлов из почв 5н HNO₃ не всегда позволяет оценивать полученные валовые значения как абсолютные. Чаще говорят об общих формах металлов, доля которых в зависимости от геохимических свойств элементов и характера органо-минеральной матрицы почв может составлять 50–75% и менее от их фактических концентраций, получаемых при экстракции сильными кислотами. Однако применение данной вытяжки характерно для природоохранных служб РФ при оценке уровня общего загрязнения почв и донных отложений металлами, что делает полученные нами значения актуальными с практической точки зрения.

Для оценки пространственного распределения концентраций рассматриваемых металлов в верхнем почвенном горизонте проведена интерполяция значений методом ординарного кригинга с корректировкой сглаживающего эффекта [25]. Параметры моделей вариограмм представлены в табл. 3.

Таблица 2 [Table 2]
Описательная статистика почвенных свойств
[Descriptive statistics of soil parameters]

Показатель [Parameters]	Min	Max	Me	Mean	SD	SV	Shapiro test
Со вал. (мг/кг) [Co tot. (mg/kg)]	0,3	96,3	10,6	11,8	5,8	49,6	W = 0,77, p < 0,05
Со подв. (мг/кг) [Co mob. (mg/kg)]	0,00	0,79	0,10	0,12	0,08	72,6	W = 0,86, p < 0,05
Со подв./Со вал. [Co mob./Co tot.]	0,000	0,213	0,009	0,013	0,02	117,3	W = 0,60, p < 0,05
Cd вал. (мг/кг) [Cd tot. (mg/kg)]	0,04	1,98	0,36	0,40	0,21	51,4	W = 0,91, p < 0,05
Cd подв. (мг/кг) [Cd mob. (mg/kg)]	0,00	0,45	0,07	0,08	0,05	68,4	W = 0,81, p < 0,05
Cd подв./Cd вал. [Cd mob./Cd tot.]	0,00	0,97	0,19	0,08	0,15	68,7	W = 0,88, p < 0,05
Zn вал. (мг/кг) [Zn tot. (mg/kg)]	6,1	244,2	43,9	43,7	10,9	25,0	W = 0,76, p < 0,05
Zn подв. (мг/кг) [Zn mob. (mg/kg)]	0,01	169,69	0,66	1,51	4,73	313,8	W = 0,18, p < 0,05
Zn подв./Zn вал. [Zn mob. /Zn tot.]	0,00	0,87	0,02	0,03	0,06	200,3	W = 0,37, p < 0,05
Гумус [Humus], %	0,2	16,2	5,5	5,4	2,75	50,1	W = 0,98, p < 0,05
Физ. глина (%) [Physical clay (%)]	3,4	73,6	41,3	41,2	13,32	30,8	W = 0,98, p < 0,05
pH водн. [pH H ₂ O]	4,8	8,8	7,0	7,0	0,75	10,2	W = 0,98, p < 0,05
Fe вал. (мг/кг) [Fe tot. (mg/kg)]	775	89830	17980	20312	9120	44,9	W = 0,83, p < 0,05
Mn вал. (мг/кг) [Mn tot. (mg/kg)]	49,8	3344,4	601,2	678,5	348	51,3	W = 0,81, p < 0,05

Примечание. Min – минимальное значение выборки; Max – максимальное значение; Me – медиана выборки; Mean – выборочное среднее; SD – стандартное отклонение; CV – коэффициент вариации.
[Note. Min - Minimal sample value; Max - Maximal sample value; Me - Sample median; Mean - Sample mean; SD - Standard Deviation; CV - Coefficient of variation].

Таблица 3 [Table 3]
Параметры вариограмм для пространственной интерполяции
[Variogram parameters for spatial interpolation]

Элемент [Element]	Модель [Model]	Ошибка подгонки [Fitting error]	Размах (км) [Range (km)]	Nugget	Sill	Nugget/Sill	Анизотропия [Anisotropy]	
							гл. напр. [main dir.]	коэф. [coef.]
Cd	Sph	2,29 E-07	110,0	0,62	1,02	0,61	NE-SW	0,6
Co	Sph	3,37 E-07	186,6	0,33	1,17	0,29	NE-SW	0,6
Zn	Sph	3,22 E-08	204,9	0,79	1,07	0,74	NE-SW	0,6

Пространственная структура валового содержания данных тяжелых металлов описывается анизотропными сферическими вариограммами,

размах автокорреляции в побочном направлении NW–SE меньше почти в два раза и составляет 66, 112 и 123 км для Cd, Co и Zn соответственно (см. табл. 3). Соотношение nugget/sill всех элементов меньше 75%, что говорит о средней силе пространственной структуры. Одной из причин, по видимому, является малая плотность точек отбора образцов [26]. Итоговые карты пространственной вариабельности содержания Cd, Co и Zn представлены на рис. 2.

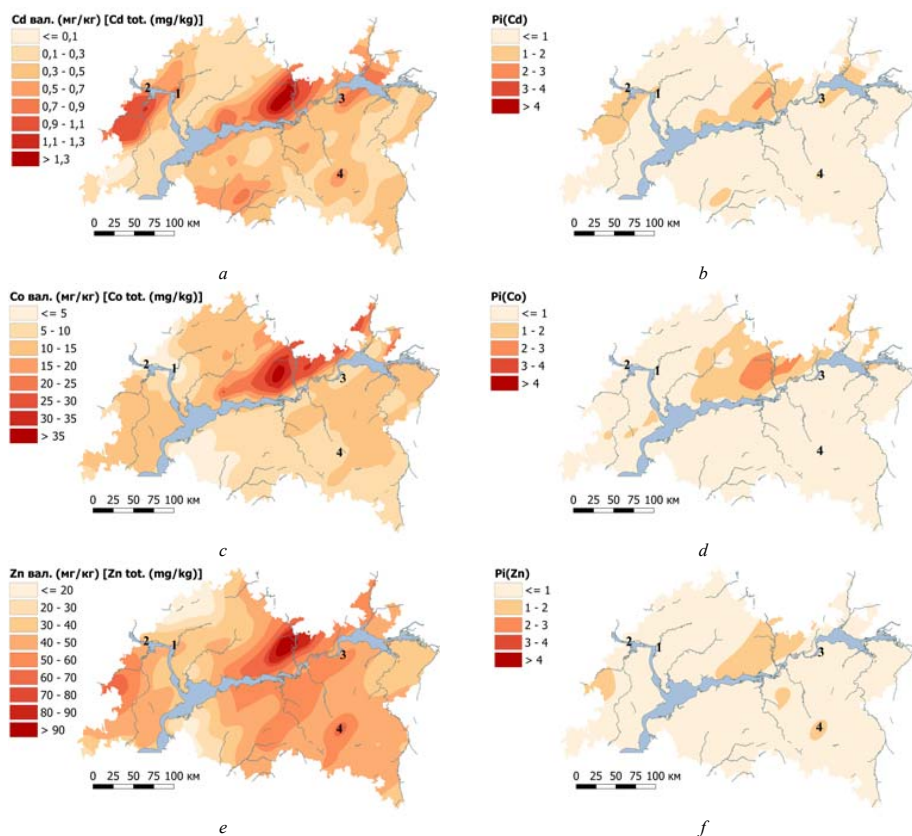


Рис. 2. Пространственное распределение валового содержания и индекса загрязнения металлов в почвах РТ. Цифрами на карте обозначено расположение городов: 1 – Казань; 2 – Зеленодольск; 3 – Набережные Челны; 4 – Альметьевск

[Fig. 2. Spatial variability of total metal content and pollution index in soils of the Republic of Tatarstan. The location of cities is indicated by numbers: 1 - Kazan (55°47'18"N; 49°8'53"E); 2 - Zelenodolsk (55°50'8"N; 48°32'35"E); 3 - Naberezhnye Chelny (55°44'25"N; 52°24'22"E); 4 - Almet'yevsk (54°54'27"N; 52°20'29"E)]

На исследуемой территории наблюдается две зоны повышенного содержания тяжелых металлов в почвах – восточная часть Предкамья и северо-запад Предволжья (см. рис. 2, а, с, е). В случае кадмия и цинка области повышенных значений также приурочены к крупным промышленным городам республики: Казань – в северо-западной части, Набережные Челны – в северо-восточной части и Альметьевск – в юго-восточной части (см. рис. 2, а, е).

Почвенный тип, согласно генетической почвенной классификации, определяет почвы, развивающиеся в однотипно-сопряженных биологических, климатических и гидрологических условиях, на определенной группе почвообразующих пород [27]. Будучи интегральным показателем условий окружающей среды, тип почвы также определяет общее содержание и подвижность тяжелых металлов в почвах. Непараметрический дисперсионный анализ по Краскелу–Уоллису показал наличие значимых различий между типами почв как по валовому содержанию, так и по коэффициенту подвижности всех рассматриваемых металлов (табл. 4). Валовое содержание Cd в гумусовых горизонтах возрастает в ряду почв $Adn =_{(p=1,0)} Ch <<_{(p<0,01)} Dk =_{(p=0,1)} Aln =_{(p=0,1)} L =_{(p=0,1)} P <_{(p=0,03)} U$, где в скобках указана значимость различий между соседними почвенными типами согласно попарному сравнению по тесту Данна. Наибольшее значение коэффициента подвижности кадмия (более 20%) наблюдается в подзолистых и аллювиальных дерновых насыщенных почвах, для которых соотношение Cd подв./Cd вал. значительно превышает значения остальных типов ($p = 1,0$).

Ряд типов почв, ранжированный по содержанию Zn, имеет вид: $P =_{(p=1,0)} Adn <<_{(p<0,01)} Ch =_{(p=1,0)} L <<_{(p<0,01)} Dk =_{(p=1,0)} Aln =_{(p=1,0)} U$. Наименьшей подвижностью цинка в гумусовых горизонтах обладают черноземы и дерново-карбонатные почвы, наибольшая наблюдается в подзолистых и городских почвах: $Ch <<_{(p<0,01)} Dk <<_{(p<0,01)} L =_{(p=0,06)} Aln =_{(p=0,88)} Adn <_{(p=0,03)} P =_{(p=0,88)} U$.

Валовое содержание кобальта имеет минимум в урбаноземах, что подтверждает отсутствие загрязнения данным элементом на территории промышленных центров республики (см. рис. 2, с). Содержание Co возрастает в ряду: $U <<_{(p<0,01)} P =_{(p=1,0)} Adn =_{(p=0,74)} Aln =_{(p=1,0)} Ch <<_{(p<0,01)} Dk =_{(p=1,0)} L$. Коэффициент подвижности кобальта не имеет значимых различий между зональными почвами и отличается лишь для городских и аллювиальных дерновых почв: $Dk =_{(p=0,51)} Ch =_{(p=1,0)} P =_{(p=1,0)} L =_{(p=1,0)} Aln <<_{(p<0,01)} U =_{(p=0,22)} Adn$.

Согласно критерию Уилкоксона влияние сельскохозяйственной деятельности на валовое содержание кадмия в почвах проявляется лишь для серых лесных ($W = 37116, p < 0,01$) и дерново-карбонатных почв ($W = 3591,5, p = 0,02$): образцы, отобранные из пахотных горизонтов сельскохозяйственных угодий, обладают более низкой концентрацией кадмия, чем образцы гумусовых горизонтов естественных почв (рис. 3, а). Коэффициент подвижности Cd при этом имеет значимые различия между типами землепользования только в случае аллювиальных луговых почв ($W = 164, p = 0,01$) (см. рис. 3, б).

Содержание кобальта, наоборот, выше при сельскохозяйственном использовании подзолистых ($W = 228$, $p = 0,03$) и серых лесных ($W = 32674$, $p = 0,01$) почв, что может быть свидетельством антропогенного привноса данного металла с основными и микроудобрениями (рис. 3, с). Коэффициент подвижности кобальта значимо ниже в сельскохозяйственных используемых землях применительно к подзолистым ($W = 228$, $p = 0,03$), серым лесным ($W = 32674$, $p = 0,01$), аллювиальным дерновым насыщенным ($W = 206$, $p = 0,02$) и аллювиальным луговым насыщенным ($W = 141$, $p = 0,02$) почвам (рис. 3, d).

Таблица 4 [Table 4]

Содержание и подвижность Cd, Co и Zn по типам почв
[Total content and mobility of Cd, Co and Zn according to soil types]

Тип почвы [Soil type]	Min	Me	Max	Min	Me	Max
	Cd вал. [Cd tot.]			Cd подв./Cd вал. [Cd mob./Cd tot.]		
P	0,15	0,41	0,94	0,000	0,231	0,667
L	0,04	0,38	1,30	0,000	0,175	0,963
Ch	0,04	0,30	1,98	0,020	0,185	0,889
Dk	0,08	0,34	1,08	0,000	0,188	0,974
Adn	0,05	0,27	1,41	0,000	0,266	0,800
Aln	0,10	0,36	1,35	0,022	0,190	0,476
U	0,13	0,55	1,20	0,023	0,188	0,956
	Co вал. [Co tot.]			Co подв./Co вал. [Co mob./Co tot.]		
P	1,35	9,24	26,42	0,000	0,009	0,103
L	2,43	11,45	37,47	0,000	0,009	0,103
Ch	3,38	10,31	22,39	0,001	0,009	0,074
Dk	5,14	11,28	41,85	0,000	0,007	0,036
Adn	1,91	9,57	27,70	0,001	0,014	0,127
Aln	3,31	10,13	23,90	0,001	0,008	0,075
U	0,30	7,21	11,75	0,001	0,022	0,213
	Zn вал. [Zn tot.]			Zn подв./Zn вал. [Zn mob./Zn tot.]		
P	7,36	36,62	82,66	0,011	0,066	0,382
L	13,87	43,66	85,29	0,002	0,021	0,173
Ch	19,09	43,29	62,22	0,000	0,007	0,089
Dk	20,02	46,74	73,03	0,000	0,011	0,073
Adn	6,11	37,54	62,49	0,008	0,031	0,216
Aln	17,90	47,42	80,02	0,008	0,028	0,115
U	12,10	48,03	244,19	0,003	0,080	0,870

Статистически значимые различия по содержанию цинка при сравнении типов землепользования наблюдаются для черноземов ($W = 2\ 362$, $p = 0,01$) и серых лесных ($W = 33\ 990$, $p < 0,01$) почв (рис. 3, e). Сельскохозяйственная деятельность снижает подвижность цинка почти во всех типах почв: серых лесных ($W = 42\ 849$, $p < 0,01$), черноземах ($W = 4\ 053$, $p = 0,03$), дерново-карбонатных ($W = 3\ 959$, $p = 0,01$) и аллювиальных дерновых насыщенных ($W = 197$, $p = 0,04$) (см. рис. 3, f).

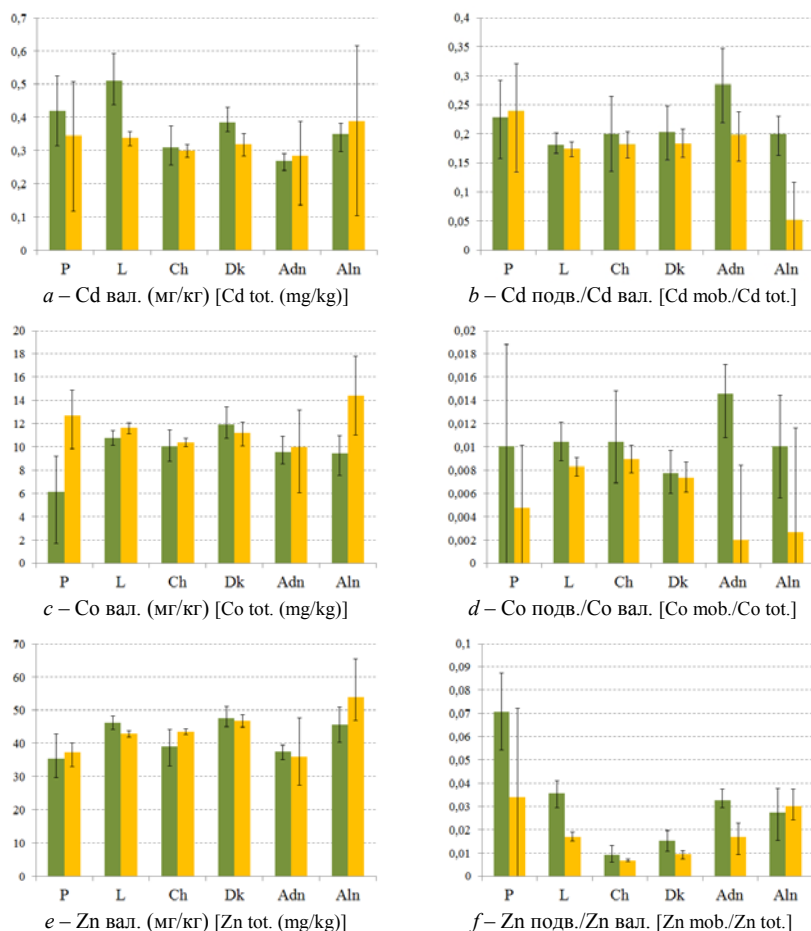


Рис. 3. Валовое содержание и подвижность (медианные значения) Cd, Co и Zn в почвах при различных типах землепользования: зеленым цветом обозначен естественный ТЗ, оранжевым – с/х ТЗ; «усами» на графиках обозначены

95%-ные доверительные интервалы

[Fig. 3. Total content and mobility of Cd, Co and Zn (medians) in soils under different land use types: Green indicates natural land use, Orange - Agricultural land use; the whiskers on the graphs indicate 95% confidence intervals]

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

Региональные фоновые уровни тяжелых металлов в почвах, рассчитанные по образцам гумусовых горизонтов, составляют: Cd ($0,44 \pm 0,24$ мг/кг), Co ($10,4 \pm 3,6$ мг/кг) и Zn ($43,3 \pm 12,8$ мг/кг.) Полученные значения $Me \pm 2MAD$ соответствуют региональным нормативам качества почв, утвержденным в Республике Татарстан [28].

На основе верхнего порога фоновых значений рассчитаны коэффициенты концентрации металлов в почвах, численные значения которых характеризуют тот или иной уровень загрязнения (см. рис. 2, *b, d, f*). Пространственный анализ полученных данных указывает на дифференциацию территории республики по уровню относительного накопления в почвах рассматриваемых металлов: 86% общей площади республики имеет индекс загрязнения кадмия $P_i \leq 1$ и характеризуется как чистая, 13% площади с индексом $1 < P_i \leq 2$ характеризуется как потенциально загрязненная кадмием (см. рис. 2, *b*); 12 и 9% территории характеризуется как потенциально загрязненная кобальтом и цинком соответственно относительно регионального фона (см. рис. 2, *d, f*). Площадь территорий с индексом $P_i > 2$ занимает менее 1% для всех исследуемых металлов. Распределение P_i над фоном по типам землепользования (в процентах от количества полевых точек) представлено в табл. 5.

Таблица 5 [Table 5]

Распределение значений P_i по типам землепользования, %
[P_i values distribution according to land use types, %]

Тип землепользования [Land use type]	$0 < P_i \leq 1$	$1 < P_i \leq 2$	$2 < P_i \leq 3$	$3 < P_i \leq 4$	$4 < P_i \leq 5$
Cd					
Все типы [All types]	86	13,8	0,2	0	0
Естествен. [natural]	81,4	18,4	0,3	0	0
С/х [agricultural]	90,1	9,8	0,1	0	0
Урбан. [urban]	72,6	27,4	0	0	0
Co					
Все типы [All types]	81,8	17,1	1,1	0	0
естествен. [natural]	84,1	15,6	0,3	0	0
с/х [agricultural]	78,5	19,8	1,7	0	0
урбан. [urban]	100	0	0	0	0
Zn					
Все типы [All types]	90,2	9,5	0,2	0,1	0,1
естествен. [natural]	85,5	14,5	0	0	0
с/х [agricultural]	95,7	4,3	0	0	0
урбан. [urban]	64,3	31	2,4	1,2	1,2

Схожие пропорции распределения значений индекса загрязнения между естественным и сельскохозяйственным типом землепользования подтверждает отсутствие значимого антропогенного привноса рассматриваемых металлов, непосредственно связанного с сельскохозяйственной деятельностью. Наибольшее загрязнение кадмием наблюдается в пробах урбаноземов, отобранных на территории городов Набережные Челны и Казань, где P_i достигает 1,8 и 1,5 соответственно. Высокий индекс загрязнения цинком на-

блюдается для почв городов Альметьевск (P_i достигает 4,4), Набережные Челны (P_i достигает 3,2) и Казань (P_i достигает 2,0). В отношении загрязнения кобальтом городские почвы региона характеризуются как чистые ($P_i \leq 1$).

Структура геохимических связей. Взаимодействие тяжелых металлов с почвенными компонентами имеет сложную структуру, которая к тому же осложняется воздействием внешних факторов почвообразования, например типом землепользования. С помощью метода деревьев регрессии оценена структура почвенно-геохимических связей, определяющих содержание и подвижность тяжелых металлов в гумусовом горизонте почв рассматриваемой территории.

Поведение и общее содержание кадмия в почвах сильно варьирует между типами почв (рис. 4, *a, b*). В аллювиальных дерновых насыщенных почвах и черноземах проявляются манганофильные свойства кадмия (см. рис. 4, *a*). В естественных аллювиальных луговых насыщенных, дерново-карбонатных и подзолистых почвах кадмий ведет себя как сидерофил. В серых лесных почвах и урбаноземах содержание кадмия возрастает с повышением содержания органического вещества и актуальной кислотности. В сельскохозяйственных почвах кадмий проявляет сочетание органофильных, сидерофильных и манганофильных свойств (см. рис. 4, *a*). Диаграмма зависимости Cd подв./Cd вал. от почвенных свойств несколько неоднозначна (см. рис. 4, *b*) и показывает рост подвижности кадмия с увеличением содержания железа. В то же время наблюдается обратная зависимость от содержания соединений марганца. Подобные результаты могут быть следствием низких концентраций кадмия, особенно его обменных и карбонатных форм. Вместе с тем есть свидетельства более тесной ассоциации кадмия с Mn, чем с Fe [29, 30]. Структура геохимических связей кобальта в почвах РТ имеет общий вид для всех рассматриваемых типов почв (рис. 4, *c*). В геохимической классификации Co относят к группе сидерофилов [29]. Зависимость кобальта от присутствия соединений железа сохраняется и в гумусовых горизонтах почв РТ. В слабогумусированных почвах содержание кобальта возрастает с повышением содержания марганца. Соединения последнего являются важным фактором, определяющим соотношение Co подв./Co вал. в гумусовых горизонтах (рис. 4, *d*). Также подвижность кобальта ограничивается содержанием соединений железа и физической глины.

В гумусовых горизонтах почв РТ цинк проявляет сидерофильные свойства: его содержание возрастает с увеличением содержания соединений железа. При этом тип землепользования определяет сродство цинка к различным фазам-носителям. В легких по гранулометрическому составу естественных и сельскохозяйственных почвах проявляется также аддитивная зависимость от содержания марганца. В то же время в образцах городских почв, помимо прямой зависимости от содержания физической глины, цинк проявляет органофильные свойства (рис. 4, *e*). В песчаных почвах цинк высокоподвижен (рис. 4, *f*), а в почвах с более тяжелым ГМС его подвижность ограничивается содержанием соединений марганца.

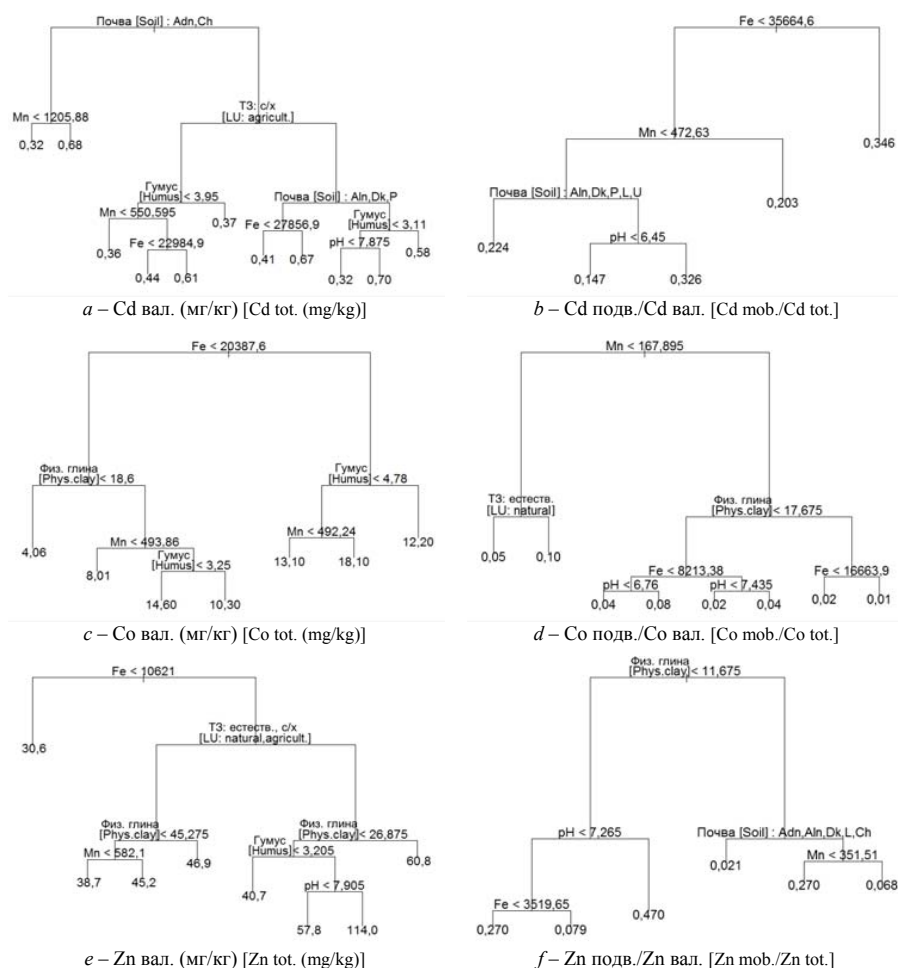


Рис. 4. Структура почвенно-геохимических взаимодействий тяжелых металлов
[Fig. 4. The structure of soil-geochemical interactions of heavy metals]

Заключение

Пространственное распределение содержания тяжелых металлов в гумусовых горизонтах почв Республики Татарстан имеет неоднородный характер: на территории региона выделяется геохимическая зона повышенного содержания Cd, Co и Zn, приуроченная к восточной части Предкамья и северо-западу Предволжья.

Для Cd и Zn отсутствуют значимые свидетельства антропогенного приноса, связанного непосредственно с сельскохозяйственной деятельностью. Цинк в почвах естественного и сельскохозяйственных типов землепользования зависит от содержания физической глины и соединений Fe и Mn, что

совместно с низкими значениями P_i для данных типов землепользования говорит о его преимущественно литогенном происхождении. При отсутствии значимого экзогенного привноса Cd в результате сельскохозяйственной деятельности наблюдаются различия в почвенно-геохимической структуре естественных и сельскохозяйственных почв.

Пахотные горизонты серых лесных и подзолистых почв характеризуются более высокими концентрациями Co, чем образцы гумусовых горизонтов естественных почв, что может быть свидетельством экзогенного привноса данного металла и требует дополнительного подтверждения на малых масштабах. Структура геохимических связей Co с почвенными компонентами имеет общий вид для всех типов почв.

Литература

1. Li W., Zhang X., Wu B., Sun S., Chen Y., Pan W., Zhao D., Cheng S. A Comparative Analysis of Environmental Quality Assessment Methods for Heavy Metal-Contaminated Soils // *Pedosphere*. 2008. № 18 (3). PP. 344–352.
2. Romic M., Hengl T., Romic D., Husnjak S. Representing soil pollution by heavy metals using continuous limitation scores // *Computers & Geosciences*. 2007. № 3. PP. 1316–1326.
3. Esmaeili A., Moore F., Keshavarzi B., Jaafarzadeh N., Kermani M. A geochemical survey of heavy metals in agricultural and background soils of the Isfahan industrial zone, Iran // *Catena*. 2014. № 12. PP. 88–98.
4. Albanese S., De Vivo B., Lima A., Cicchella D., Civitillo D., Cosenza A. Geochemical baseline and risk assessment of the Bagnoli brownfield site coastal sea sediments (Naples, Italy) // *J. Geochem. Explor.* 2010. № 105. PP. 19–33.
5. WHO Regional Office for Europe 2007. Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution. Scherfigsvej 8, DK-2100 Copenhagen Ø, Denmark, Germany. 2007. 144 p. URL: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0007/78649/E91044.pdf (accessed: 01.07.2017).
6. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М. : Мир, 1989. 440 с.
7. Violante A., Cozzolino V., Peremolov L., Caporale A.G., Pigna M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments // *J. Soil. Sci. Plant Nutr.* 2010. № 10 (3). PP. 268–292.
8. Vega F.A., Andrade M.L., Covelo E.F. Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by 20 soil horizons: Comparison of linear regression and tree regression analyses // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. № 174. PP. 522–533.
9. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в агроландшафте. СПб. : Изд-во ПИЯФ РАН, 2008. 216 с.
10. Атлас Республики Татарстан / под ред. Г.В. Поздняка. СПб. : Иван Федоров, 2005. 216 с.
11. Александрова А.Б., Бережная Н.А., Григорьян Б.Р., Иванов Д.В., Кулагина В.И. Красная книга почв Республики Татарстан / под ред. Д.В. Иванова. Казань : Фолиант, 2012. 192 с.
12. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2015 году / Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан ; под ред. Ф.С. Абдулганиева. Казань, 2015. 505 с.

13. РД 52.18.191-89: Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. Утв. Государственным комитетом СССР по гидрометеорологии. М., 1990.
14. РД 52.18.289-90: Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. Утв. Государственным комитетом СССР по гидрометеорологии. М., 1991.
15. Hawkes H., Webb J. Geochemistry in mineral exploration. New York : Harper & Row, 1962. 415 p.
16. Kheir R., Shomar B., Greve M., Greve M. On the quantitative relationships between environmental parameters and heavy metals pollution in Mediterranean soils using GIS regression-trees: the case study of Lebanon // J. Geochem. Explor. 2014. № 147. PP. 250–259.
17. James G., Witten D., Hastie T., Tibshirani R. An introduction to Statistical Learning with Applications in R. New York : Springer-Verlag, 2013. 440 p.
18. R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2016. URL: <http://www.R-project.org/> (accessed: 05.07.2017).
19. Pebesma E.J. Multivariable geostatistics in S: the gstat package // Computers & Geosciences. 2004. № 30. PP. 683–691.
20. Ripley B. tree: Classification and Regression Trees. R package version 1.0-37. 2016. URL: <https://CRAN.R-project.org/package=tree> (дата обращения: 05.07.2017).
21. QGIS Development Team. QGIS Geographic Information System. Open Source Geospatial Foundation, 2016. URL: <http://qgis.osgeo.org> (accessed: 05.07.2017).
22. Isaaks E., Srivastava R. Applied Geostatistics. New York : Oxford University Press, 1989. 561 p.
23. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. М. : ACADEMIA, 2003. 397 с.
24. Reimann C., De Caritat P. Chemical elements in the environment. Berlin : Springer-Verlag, 1998. 398 p.
25. Rezaee H., Asghari O., Yamamoto J.K. On the reduction of the ordinary kriging smoothing effect // Journal of Mining & Environment. 2011. № 2 (2). PP. 102–117.
26. Cambardella C., Moorman T., Novak J., Parkin T., Karlen D., Turco R., Konopka A. Field-Scale Variability of Soil Properties in Central Iowa Soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1994. № 58. PP. 1501–1511.
27. Кауричев И.С., Панов Н.П., Розов Н.Н., Стратонович М.В., Фокин А.Д. Почвоведение. М. : Агропромиздат, 1989. 719 с.
28. Иванов Д.В. Разработка региональных нормативов качества почв по содержанию тяжелых металлов // Геохимия ландшафтов : материалы всерос. науч. конф (Москва, 18–20 октября 2016 г.) / под ред. Н.С. Касимова. М. : Географический факультет МГУ, 2016. С. 232–235.
29. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М. : Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. 86 с.
30. Орешкин В.Н., Ульяночкина Т.И., Кузьменкова В.С., Балабко П.Н. Кадмий, свинец и другие металлы в железо-марганцевых конкрециях некоторых пойменных почв // «Fe-конкреции в почвах: состав, генезис, строение : материалы конф. / под ред. Л.О. Карпачевского. Тбилиси : АН ГССР, 1990. С. 33.

*Поступила в редакцию 13.07.2017 г.; повторно 07.08.2017 г.;
принята 19.10.2017 г.; опубликована 26.12.2017 г.*

Авторский коллектив:

Рязанов Станислав Сергеевич – н.с. лаборатории экологии почв Института проблем экологии и недропользования АН РТ (Россия, 420087, г. Казань, ул. Даурская, 28).

E-mail: erydit@yandex.ru

Иванов Дмитрий Владимирович – канд. биол. наук, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией биогеохимии Института проблем экологии и недропользования АН РТ (Россия, 420087, г. Казань, ул. Даурская, 28).

E-mail: water-rf@mail.ru

Кулагина Валентина Ивановна – канд. биол. наук, заведующий лабораторией экологии почв Института проблем экологии и недропользования АН РТ (Россия, 420087, г. Казань, ул. Даурская, 28).

E-mail: viksoil@mail.ru

Сахабиев Ильназ Алимович – ассистент кафедры почвоведения Института экологии и природопользования Казанского (Приволжского) федерального университета (Россия, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18).

E-mail: ilnassoil@yandex.ru

For citation: Ryazanov SS, Ivanov DV, Kulagina VI, Sahabiev IA. Total content and mobility of cadmium, cobalt, and zinc in humus horizons of soils in the Republic of Tatarstan. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Biologiya* = *Tomsk State University Journal of Biology*. 2017;40:6-24. doi: 10.17223/19988591/40/1/ In Russian, English Summary

Stanislav S. Ryazanov¹, Dmitriy V. Ivanov¹, Valentina I. Kulagina¹, Ilnaz A. Sahabiev²

¹ *Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use, Tatarstan Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation*

² *Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation*

Total content and mobility of cadmium, cobalt and zinc in humus horizons of soils in the Republic of Tatarstan

Despite the fact that in recent decades there has been a decrease in anthropogenic emissions of heavy metals into the environment, the danger of technogenic pollution of soils is still acute in industrially developed countries. The combination of soil properties and components, such as pH, content of organic matter and clay minerals, carbonates and minerals with variable charge, determines the ability of soils to accumulate and retain heavy metals. The aim of this research was to assess the territory of the Republic of Tatarstan in relation to soil contamination with cadmium, cobalt and zinc, taking into account soil-geochemical interactions under different land use types.

In the territory of the Republic of Tatarstan, located in the western part of the Russian Federation (55°20'36,1"N; 50°47'31,7"E), we collected 1170 topsoil samples. Sampling was conducted at a distance of at least 200 m from the nearest road from a depth of 0-20 cm. Samples are represented by zonal and nonzonal soil types of natural and agricultural types of land use (See Tables). Urban soils are united in the type of urbanozems. We determined the following parameters in soil samples: humus content, particle size distribution, and pH. Determination of the total content of Cd, Co, Zn, Mn and Fe was carried out after extraction using 5M HNO₃. The mobile forms of Cd, Co and Zn were extracted using acetate-ammonium buffer solution with pH 4.8. The final detection of heavy metals content was carried out by the atomic absorption method. Statistical data analysis was carried out using R Core Team package. Variogram analysis and spatial interpolation were performed using "gstat" package, and the method of regression trees using "tree" package. Maps were developed in QGIS geoinformation system.

We estimated the regional background level from samples of the zonal soils of natural land use and amounted to 0.44±0.24 mg/kg for Cd, 10.4±3.6 mg/kg for Co

and 43.3 ± 12.0 mg/kg for Zn. Two geochemical zones of high heavy metal content are observed in the Republic of Tatarstan: the eastern part of Predkam'e and the northwest of Predvolzh'e (See Figures). The distribution of the pollution index (actual content / background level) according to land use types makes it possible to conclude that there is no significant anthropogenic contribution of the Cd, Co and Zn related to agricultural activity. Nevertheless, significant pollution with cadmium and zinc is observed for samples collected in the cities of Kazan, Naberezhnye Chelny and Almetyevsk. With respect to cobalt pollution, urban soils are characterized as uncontaminated. We assessed the structure of soil-geochemical interactions of metals in topsoil using the method of regression trees (See Figures). Cadmium shows a complex structure of geochemical interactions with a strong impact of soil type and land use type. In saturated alluvial meadow, soddy-carbonate and podzol soils siderophilic properties of Cd are pronounced. In the gray forest soil and urban soils Cd content increases with the humus content and pH increasing. The interaction structure of Co is the same for all soil types. In topsoil siderophilic and manganophilic properties of Co are manifested. The affinity of zinc to different carrier phases is strongly determined by the land use type: in natural and agricultural soil with low clay content the relation to Fe and Mn content is manifested; in the samples of urban soils the relation to content of physical clay and organic matter is observed.

This article contains 4 Figures, 5 Tables and 31 References.

Key words: heavy metals; soils; contamination assessment; geocology.

References

1. Li W, Zhang X, Wu B, Sun S, Chen Y, Pan W, Zhao D, Cheng S. A Comparative analysis of environmental quality assessment methods for heavy metal-contaminated soils. *Pedosphere*. 2008;18(3):344-352. doi: [10.1016/S1002-0160\(08\)60024-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(08)60024-7)
2. Romic M, Hengl T, Romic D, Husnjak S. Representing soil pollution by heavy metals using continuous limitation scores. *Computers & Geosciences*. 2007;3:1316-1326. doi: [10.1016/j.cageo.2007.05.002](https://doi.org/10.1016/j.cageo.2007.05.002)
3. Esmaeili A, Moore F, Keshavarzi B, Jaafarzadeh N, Kermani M. A geochemical survey of heavy metals in agricultural and background soils of the Isfahan industrial zone, Iran. *Catena*. 2014;12:88-98. doi: [10.1016/j.catena.2014.05.003](https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.05.003)
4. Albanese S, De Vivo B, Lima A, Cicchella D, Civitillo D, Cosenza A. Geochemical baselines and risk assessment of the Bagnoli brownfield site coastal sea sediments (Naples, Italy). *J Geochem Explor*. 2010;105:19-33. doi: [10.1016/j.gexplo.2010.01.007](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.01.007)
5. WHO Regional Office for Europe 2007. Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution. Scherfigsvej 8, DK-2100 Copenhagen Ø, Denmark, Germany. 2007. 144 p. [Electronic resource]. Available at: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0007/78649/E91044.pdf (accessed 01.07.2017).
6. Kabata-Pendias A, Pendias H. Mikroelementy v pochvakh i rasteniyakh [Microelements in soils and plants]. Moscow: Mir Publ.; 1989. 440 p. In Russian
7. Violante A, Cozzolino V, Peremolov L, Caporale AG, Pigna M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *J Soil Sci Plant Nutr*. 2010;10(3):268-292. doi: [10.4067/s0718-95162010000100005](https://doi.org/10.4067/s0718-95162010000100005)
8. Vega FA, Andrade ML, Covelo EF. Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by 20 soil horizons: Comparison of linear regression and tree regression analyses. *J Hazardous Materials*. 2010;174:522-533. doi: [10.1016/j.jhazmat.2009.09.083](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.083)

9. Alekseev YV. Tyazhelye metally v agrolandshafte [Heavy metals in agrolandscape]. St. Petersburg: PIYaF RAN Publ.; 2008. 216 p. In Russian
10. *Atlas Respubliki Tatarstan* [Atlas of the Republic of Tatarstan]. Pozdnyak GV, editor. St. Petersburg: "Ivan Fedorov" Publ.; 2005. 216 p. In Russian
11. Aleksandrova AB, Berezhnaya NA, Grigoryan BR, Ivanov DV, Kulagina VI. Krasnaya kniga pochv Respubliki Tatarstan [The Red Data Book of soils of the Republic of Tatarstan]. Ivanov DV, editor. Kazan: "Foliant" Publ.; 2012. 192 p. In Russian
12. *Gosudarstvennyy doklad o sostoyanii prirodnnykh resursov i ob okhrane okruzhayushchey sredy Respubliki Tatarstan v 2015 godu* [State report on the state of natural resources and environmental protection in the Republic of Tatarstan in 2015]. Abdulganiev FS, editor. Kazan: Ministry of Ecology and Natural Resources of the Republic of Tatarstan; 2015. 505 p. In Russian
13. RD 52.18.191-89. Metodika vypolneniya izmereniy massovoy doli kislotorastvorimyykh form metallov (medi, svintsya, tsinka, nikelya, kadmiya) v probakh pochvy atomno-absorbtsionnym analizom [Guidance Document 52.18.191-89. Methods of measuring the mass fraction of acid-soluble metal forms (copper, lead, zinc, nickel, cadmium) in soil samples by atomic absorption analysis]. Moscow: The USSR State Committee for Hydrometeorology. In Russian
14. RD 52.18.289-90. Metodika vypolneniya izmereniy massovoy doli podvizhnykh form metallov (medi, svintsya, tsinka, nikelya, kadmiya, kobal'ta, khroma, margantsa) v probakh pochvy atomno-absorbtsionnym analizom [Guidance Document 52.18.289-90. Methods of measuring the mass fraction of mobile metal forms (copper, lead, zinc, nickel, cadmium, cobalt, chromium, manganese) in soil samples by atomic absorption analysis]. Moscow: The USSR State Committee for Hydrometeorology. In Russian
15. Hawkes H, Webb J. Geochemistry in mineral exploration. New York: Harper & Row Publ.; 1962. 415 p.
16. Kheir RB, Shomar B, Greve MB, Greve MH. On the quantitative relationships between environmental parameters and heavy metals pollution in Mediterranean soils using GIS regression-trees: The case study of Lebanon. *J Geochem Explor.* 2014;147:250-259. doi: [10.1016/j.gexplo.2014.05.015](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.05.015)
17. James G, Witten D, Hastie T, Tibshirani R. An introduction to statistical learning with applications in R. New York: Springer-Verlag Publ.; 2013. 440 p. doi: [10.1007/978-1-4614-7138-7](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7138-7)
18. R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing; 2016. [Electronic resource]. Available at: <http://www.R-project.org/> (accessed 06.07.2017)
19. Pebesma EJ. Multivariable geostatistics in S: the gstat package. *Computers & Geosciences.* 2004;30:683-691. doi: [10.1016/j.cageo.2004.03.012](https://doi.org/10.1016/j.cageo.2004.03.012)
20. Ripley B. (2016) tree: Classification and Regression Trees. R package version 1.0-37 [Electronic resource]. Available at: <https://CRAN.R-project.org/package=tree> (accessed 05.07.2017)
21. QGIS Development Team. QGIS Geographic Information System. Open Source Geospatial Foundation; 2016 [Electronic resource]. Available at: <http://qgis.osgeo.org> (accessed 06.07.2017)
22. Isaaks E, Srivastava R. Applied Geostatistics. New York: Oxford University Press; 1989. 561 p.
23. Dobrovol'skiy VV. Osnovy biogeokhimii [Fundamentals of biogeochemistry]. Moscow: ACADEMIA Publ.; 2003. 397 p. In Russian
24. Reimann C, de Caritat P. Chemical elements in the Environment. Berlin: Springer-Verlag Publ.; 1998. 398 p. doi: [10.1007/978-3-642-72016-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-72016-1)
25. Rezaee H, Asghari O, Yamamoto JK. On the reduction of the ordinary kriging smoothing effect. *J Mining & Environment.* 2011;2(2):102-117. doi: [10.22044/jme.2011.538](https://doi.org/10.22044/jme.2011.538)

26. Cambardella CA, Moorman TB, Parkin TB, Karlen DL, Novak JM, Turco RF, Konopka AE. Field-scale variability of soil properties in Central Iowa soils. *Soil Sci Soc Am J*. 1994;58:1501-1511. doi: [10.2136/sssaj1994.03615995005800050033x](https://doi.org/10.2136/sssaj1994.03615995005800050033x)
27. Kaurichev IS, Panov NP, Rozov NN, Stratonovich MV, Fokin AD. Pochvovedenie [Soil science]. Moscow: Agropromizdat Publ.; 1989. 719 p. In Russian
28. Ivanov DV. Razrabotka regional'nykh normativov kachestva pochv po sodержaniyu tyazhelykh metallov [Development of regional soil quality standards for heavy metals]. In: *Geokhimiya landshaftov*. Mater. vsross. nauch. konf. [Geochemistry of landscapes. Proc. of the All-Russian Sci. Conf. (Moscow, Russia, 18-20 October, 2016)]. Kasimov NS, editor. Moscow: Faculty of Geography, Moscow State University Publ.; 2016. pp. 232-235. In Russian
29. Vodyanitskiy YuN. Tyazhelye metally i metalloidy v pochvakh [Heavy metals and metalloids in soils]. Moscow: Dokuchaev Soil Science Institute of the Russian Academ of Agricultural Sciences Publ.; 2008. 86 p. In Russian
30. Oreshkin VN, Ul'yanochkina TI, Kuz'menkova VS, Balabko PN. Kadmiy, svinets i drugie metaly v zhelezo-margantsevykh konkretsiyakh nekotorykh poymennykh pochv [Cadmium, lead and other metals in ferromanganese concretions of some floodplain soils]. In: *Fe-konkretsii v pochvakh: sostav, genezis, stroenie*. Mater. konf. [Fe-concretions in soils: Composition, genesis, structure. Proc. of the Conf.]. Karpachevskiy LO, editor. Tbilisi: Academy of Sciences of GSSR Publ.; 1990. pp. 33.

*Received 07 July 2017; Revised 07 August 2017;
Accepted 19 October 2017; Published 26 December 2017*

Author info:

Ryazanov Stanislav S, Researcher, Laboratory of Soil Ecology, Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use, Tatarstan Academy of Sciences, 28 Daur'skaya Str., Kazan 420087, Russian Federation.

E-mail: erydit@yandex.ru

Ivanov Dmitriy V, Cand. Sci. (Biol.), Deputy Director for Research, Head of the Laboratory of Biogeochemistry, Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use, Tatarstan Academy of Sciences, 28 Daur'skaya Str., Kazan 420087, Russian Federation.

E-mail: water-rf@mail.ru

Kulagina Valentina I, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, Head of the Laboratory of Soil Ecology, Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use, Tatarstan Academy of Sciences, 28 Daur'skaya Str., Kazan 420087, Russian Federation.

E-mail: viksoil@mail.ru

Sahabiev Ilnaz A, Assistant, Faculty of Soil Science, Institute of Environmental Sciences, Kazan Federal University, 18 Kremlevskaya Str., Kazan 420008, Russian Federation.

E-mail: ilnasoil@yandex.ru