

МЕТОДЫ ГЕОГРАФИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 631.435:550.4(440.318)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФОНОВЫХ ЛЕСНЫХ ПОЧВАХ РАЗНЫМИ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

Е.Н. Асеева¹, О.А. Самонова²

^{1,2} *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет,
кафедра геохимии ландшафтов и географии почв*

¹ *Ст. науч. сотр., канд. геогр. наук; e-mail: asejeva@mail.ru*

² *Канд. геогр. наук; e-mail: oasamonova@mail.ru*

Изучено содержание Fe, Mn, Ti, Zr, Ni, Co, Cr, Zn, Pb в почвенной массе и в гранулометрических фракциях: 1–0,25, 0,25–0,05, 0,05–0,01, 0,01–0,001, <0,001 мм гумусовых горизонтов почв, типичных для юго-восточной части Смоленско-Московской возвышенности. Содержание элементов в дерново-подзолистых суглинистых почвах на покровных и делювиальных суглинках, дерновых почвах склонов и днищ малых эрозионных форм определялось двумя методами: дуговым атомно-эмиссионным спектральным (АЭС-ДР), а также атомно-эмиссионным спектральным с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). По данным ИСП-методов по сравнению с данными АЭС-ДР-метода содержание элементов в почвах оказалось более высоким: Mn – во фракции 0,25–0,05 мм; Fe и Ni – во фракции 0,05–0,01 мм; Fe, Ni, Co – во фракции 0,01–0,001 мм; Fe, Ni, Cr, Zn, Co – во фракции <0,001 мм. Метод анализа не повлиял на содержание: Fe и Ni – во фракции 0,25–0,05 мм; Co – во фракции 0,05–0,01 мм; Mn и Zn – во фракции 0,01–0,001 мм; Mn, Ti и Cu – во фракции <0,001 мм. В крупных гранулометрических фракциях содержание элементов, выявленное АЭС-ДР-методом, более высокое, чем определенное ИСП-методами, вследствие преобладания в них минеральных форм соединений. В илистой фракции, где содержание подвижных форм элементов максимально, результаты ИСП-методов слабо превышают данные АЭС-ДР-анализа или не отличаются от него. Регрессионный анализ показал корреляцию двух методов определения содержания элементов при рассмотрении широкого диапазона их концентраций. Применение полученных уравнений для прогноза содержания элементов может быть ограничено непостоянством дисперсии случайной ошибки регрессионной модели. По результатам обоих видов анализа, распределение содержания по гранулометрическим фракциям в почвенной массе полностью совпадает для Mn, Co, Pb, Zr, Cu и слабо различается для Zn, Fe, Ti, Ni – максимальные и минимальные концентрации этих элементов выявлены в одинаковых фракциях. Метод анализа максимально повлиял на гранулометрическое фракционирование Cr.

Ключевые слова: валовое содержание металлов, дерново-подзолистые почвы, гранулометрические фракции, АЭС-ДР- и ИСП-АЭС/МС-методы анализа

ВВЕДЕНИЕ

При изучении загрязнения окружающей среды большое внимание уделяется надежности и точности определения содержания потенциально токсичных элементов в природных средах. В середине и конце XX в. в геологии, почвоведении и геохимии ландшафтов [Зырин, Обухов, 1977] широко применялся дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС-ДР). АЭС-ДР-методом охарактеризовано содержание микроэлементов в почвах европейской части СССР, установлены закономерности варьирования их содержания [Микроэлементы..., 1973; Химия..., 1985]. Эколого-геохимические исследования городских территорий, начатые в середине 1970-х гг.,

также опирались на данные спектральных методов анализа. Под руководством Ю.Е. Саета в Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) этим методом получены данные о распределении металлов на территории Москвы и ее лесопарковой зоны [Сает и др., 1990]. Аналогичные работы получили широкое распространение на территории бывшего СССР: в промышленно-урбанизированных и сельскохозяйственных районах Армении, Казахстана, Латвии, Литвы, Эстонии. Накоплен обширный фактический материал, который может быть использован для оценки степени техногенной трансформации урбанизированных и сельскохозяйственных территорий в последующие годы.

В настоящее время особое внимание уделяется оценке содержания приоритетных загрязнителей в отдельных гранулометрических фракциях почвенной массы, особенно в пылеватых фракциях, присутствующих в атмосферном воздухе городов и оказывающих непосредственное влияние на здоровье населения [Ajmone-Marsan et al., 2008; Власов и др., 2015; Zhang et al., 2019]. Источником таких частиц является верхний почвенный слой в городах и гумусовый горизонт в фоновых почвах.

В конце XX в. для анализа горных пород, почв, растений и донных осадков стали широко использоваться методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), которые в настоящее время играют ведущую роль в исследовании почв. Методы ИСП-АЭС и ИСП-МС (далее по тексту ИСП) позволяют получать концентрацию 70 элементов в диапазоне до 100% при соответствующем разбавлении проб.

Анализ пространственно-временных трендов загрязнения компонентов окружающей среды с использованием результатов, полученных методом АЭС-ДР, требует оценки его совместимости (сходства результатов) с методами, применяющимися в настоящее время. Информация о корреляции результатов этих методов необходима для адекватной оценки геохимических изменений почвенного покрова за последние 30–50 лет. В иностранной литературе представлено сравнение результатов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), не требующего перевода твердых проб в жидкую фазу, и спектрометрических методов с использованием ИСП [Congiu et al., 2013; Amorosi, Sammartino, 2011; Kim et al., 2019]. Оба метода дают хорошую корреляцию по Pb и As [Kim et al., 2019], сопоставимые результаты в анализе почв и донных осадков получены по Cd, As, V и Ni, но большие расхождения выявлены по Cr, что объясняется неполным его извлечением кислотами при подготовке проб к ИСП-анализу [Congiu et al., 2013]. Аналогичные результаты для Cr продемонстрированы в [Amorosi, Sammartino, 2011]. В методической работе И. Е. Васильевой и Е. В. Шабановой [2019] приведено сравнение содержания микроэлементов по зашифрованным стандартным образцам растительного происхождения, выполненное АЭС-ДР- и ИСП-методами. Обнаружено, что для большинства элементов их концентрации, найденные по двум методикам, хорошо согласуются с аттестованными значениями в широких диапазонах значений. В настоящей статье представлена сравнительная характеристика данных, полученных АЭС-ДР- и ИСП-методами для гумусовых горизонтов фоновых лесных почв в средней части бассейна р. Протвы (центральный регион России). Опреде-

ление содержания элементов этими методами выполнялось в 2015–2016 гг. Результаты исследования помогут корректно оценивать различие содержания элементов, определенное в последние десятилетия методами ИСП с предшествующей информацией, полученной АЭС-ДР-методом, т.е. максимально использовать имеющиеся базы геохимических данных.

Цель работы – сравнить валовое содержание Fe, Mn, Ti, Zr, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb в почвенной массе и в гранулометрических фракциях гумусовых горизонтов фоновых лесных почв, проанализированное двумя методами: дуговым спектральным атомно-эмиссионным (АЭС-ДР), атомно-эмиссионным спектральным с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС/МС). Целью исследования также являлась оценка влияния данных методов на характер распределения содержания элементов по гранулометрическим фракциям в почвенной массе (гранулометрическое фракционирование).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовано содержание Fe, Mn, Ti, Zr, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb в почвенной массе и в гранулометрических фракциях: 1–0,25 (G1), 0,25–0,05 (G2), 0,05–0,01 (G3), 0,01–0,001 (G4), <0,001 мм (G5) гумусовых горизонтов почв, типичных для левобережной части долины р. Протвы (рис. 1). Участок исследования расположен в 90 км юго-западнее Москвы, в юго-восточной части Смоленско-Московской возвышенности, в центральной части бассейна р. Протвы [Строение и история..., 1996]. В системе почвенного районирования эта территория относится к Среднерусской провинции дерново-подзолистых среднегумусированных почв. [Добровольский, Урусеvская, 2004]. Автономные и трансэлювиальные позиции пологих склонов занимают дерново-средне- и слабоподзолистые почвы. На склонах и в днищах малых эрозионных форм сформировались дерновые и дерновые слабо развитые почвы; на конусах выноса эрозионных форм – дерновые среднemocные почвы [Герасимова, Исаченкова, 2003].

Методика отбора почвенных проб и их физико-химическая характеристика приведены в работах [Глазovская, 2002; Самонova и др., 2016; Самонova и др., 2018], гранулометрические фракции выделены в соответствии с рекомендациями [Аринuшкина, 2013]. В Бронницкой геолого-геохимической экспедиции ФГУП «ИМГРЭ» элементный анализ выполнен атомно-эмиссионным спектральным методом просыпки в 3-фазной дуге (АЭС-ДР) на приборе ДФС- 458, только Zr – методом испарения из камерного электрода. Подготовка проб для АЭС-

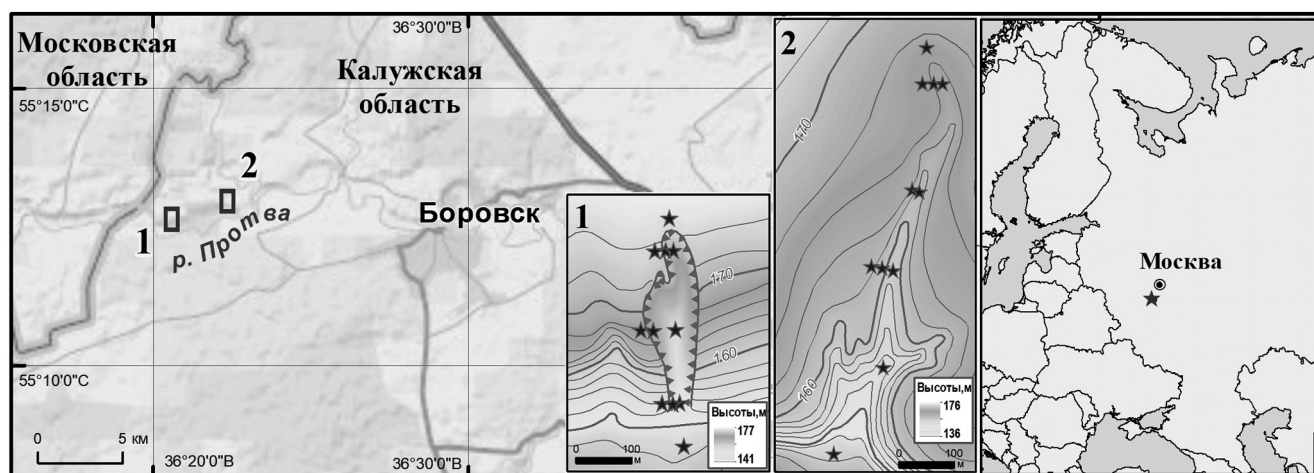


Рис. 1. Район исследования и места отбора проб: 1 – в овраге; 2 – в балке

Fig. 1. Study area and sampling locations: 1 – in a gully; 2 – in a balka

Таблица 1

Чувствительность определения элементов (пределы обнаружения), мг/кг

Метод	Fe	Mn	Ti	Zr	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
АЭС-ДР	10	30	30	10	5	3	5	5	30	4
ИСП-МС, ИСП-АЭС	1,4	0,12	0,4	0,056	0,11	0,0064	0,25	0,16	0,50	0,067

ДР-метода заключается в заполнении угольного тигля анализируемым материалом, который затем проходит стадию обжига при $t = 100^\circ\text{C}$.

Масс-спектральный с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионный спектральный с индуктивно-связанной плазмой анализы проб (ИСП)¹ по методике НСАМ №499-АЭС/МС на приборах Elan-6100 и Optima-4300 (Perkin Elmer, США) с предварительным разложением почвенного материала смесью кислот (HCl , HNO_3 , HF , HClO_4) выполнены в лаборатории ФГУП «ВИМС» (Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, Москва). Пределы обнаружения элементов разных методов приведены в табл. 1.

В каждой лаборатории проанализировано 22 пробы гумусовых горизонтов почв, 16 проб – фракции 1–0,25 мм, 21 проба – фракции 0,25–0,05 мм, по 22 пробы – фракции 0,05–0,01 и 0,01–0,001 мм, 19 проб – фракции <0,001 мм.

Исследования методики подготовки проб к анализу показывают, что величина погрешностей, воз-

никающих при переводе анализируемого материала из одного физического состояния в другое, зависит от минерального состава, свойств почв и форм нахождения в них элементов [Congiu et al., 2013]. В твердых пробах применение кислот в процессе их подготовки не обеспечивает полное разложение таких минералов, как хромшпинелиды, топаз, берилл, рутил, графит и, в некоторых случаях, циркон [Бычкова и др., 2016].

Для почвенной массы и ее гранулометрических фракций рассчитаны средние арифметические значения содержания металлов, коэффициенты вариации. Статистическая оценка значимости различий содержания металлов по данным различных методов (АЭС-ДР и ИСП) проведена с использованием двувыворочного t -теста Спирмена. За пороговое значение принят уровень значимости $\alpha = 0,05$.

Для исследования статистической зависимости результатов методов ИСП и АЭС-ДР применен регрессионный анализ. Предполагалось, что связь между сопряженными результатами двух методов можно выразить в виде функции $Y = f(X) + \epsilon$, где $f(X)$ – некоторая детерминированная функция, учитывающая множество факторов, а ϵ – случайная величина. Основными задачами регрессионного анализа являлись установление формы зависимо-

¹ Концентрации Fe, Mn, Ti определялись атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой; Ni, Co, Cr, Zn, Pb – масс-спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой + атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой; Zr – масс-спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой.

сти Y от набора других переменных – X , определение вида уравнения регрессии, описывающего зависимость между переменными при корреляционном характере связи [Дмитриев, 1992]. Регрессионные модели были построены в широком диапазоне концентраций элементов; использовалась выборка, включающая пробы общей почвенной массы и отдельных гранулометрических фракций ($n = 122$). В качестве фактора X в регрессионном анализе использовались данные, полученные с помощью АЭС-ДР-анализа, а в качестве фактора Y (отклика) – данные ИСП-методов. Вся статистическая обработка данных проводилась в программе SPSS v. 13.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительный анализ содержания металлов по данным двух методов определения. Содержание большинства элементов в почвенной массе, полученное с помощью АЭС-ДР-метода, больше, чем определенное ИСП-методами (табл. 2, рис. 2, 3). По величине этого превышения элементы образуют следующий ряд (нижний индекс рядом с символом элемента показывает, во сколько раз оно больше): $Zr_{3,5} > Pb_{1,9} > Cu, Cr_{1,6} > Ti_{1,5} > Zn, Co_{1,3} > Ni_{1,2}$. Максимальное различие, значительно превышающее возможную ошибку определения, выявлено только для Zr , что связано с его нахождением преимущественно в составе устойчивого акцессорного минерала, такого как циркон [Sposito, 2008]. По данным [Potts et al., 2015; Zhang, Hu, 2019] для Zr при подготовке к ИСП-анализу требуются более жесткие условия разложения. Для остальных элементов характерно более активное участие в почвообразовательных процессах и присутствие в почвенной массе в составе вторичных глинистых минералов, а также оксидов и гидроксидов Fe и Mn , легче поддающихся разложению минеральными кислотами. Подготовка почвенной массы пробы для АЭС-ДР-метода проводится без предварительного кислотного разложения, что позволяет определять все формы нахождения элемента, за исключением легко переходящих в газообразную форму органических и части металлоорганических соединений, которые сгорают при обжиге угольного тигля при $t = 100^\circ C$. При подготовке проб с использованием смеси кислот (ИСП-методы), по-видимому, некоторые минеральные формы элементов не переходят в раствор, что в результате уменьшает содержание элемента. Содержание Mn на 10%, а Fe – на 30% больше по данным ИСП-метода, чем определенное АЭС-ДР-методом. Вероятно, для Mn эта ситуация может объясняться вхож-

ждением значительной его части в состав органических комплексов, образующих летучие соединения во время обжига графитовых тиглей, заполненных почвенным материалом. Различия результатов для Fe могут быть связаны с более низкой, чем для других элементов, точностью определения при АЭС-ДР-анализе. Статистическая оценка значимости различий содержания элементов в почвенной массе по данным двух методов приведена в табл. 3. Для всех элементов, кроме Mn , эти различия оказались значимы.

Содержание большинства элементов в почвенной массе, полученное с помощью АЭС-ДР-анализа, ближе к их кларку (см. табл. 2), чем результаты ИСП-методов.

Содержание элементов во фракции $1-0,25$ мм ($G1$), полученное АЭС-методом, больше для всех элементов, чем полученное методом ИСП (см. табл. 2, рис. 2, 3). По величине этого превышения элементы образуют ряд: $Zr_{3,5} > Ti_{2,1} > Zn_{2,0} > Cu_{1,9} > Pb_{1,7} > Cr_{1,6} > Co, Ni_{1,5} > Mn_{1,4} > Fe_{1,3}$. Максимальное различие, как и в почвенной массе, характерно для Zr , что, очевидно, связано с формой нахождения этого элемента преимущественно в составе устойчивых акцессорных минералов, в частности циркона. Различия содержания Ti , Zn и Cu , по данным двух методов, также указывают на значительную долю прочносвязанных форм элементов: Ti в почвах на территории исследования в песчаных фракциях часто присутствует в виде рутила [Комплексный..., 1992; Панин и др., 2009], а Zn , Cu , Pb и Cr – в акцессорных минералах в виде элементов-примесей, большинство которых сосредоточено в крупной фракции и не полностью разрушаются смесью кислот при подготовке проб для ИСП-методов [Бычкова и др., 2016; Zhang, Hu, 2019]. В данной фракции Fe и Mn присоединились к основной группе проанализированных элементов, вероятно, их содержание в составе первичных минералов максимально по сравнению с более тонкими фракциями, а содержание форм, связанных с органическим веществом, – минимально. В крупных песчаных фракциях Fe и Mn образуют гидроксидные пленки и агрегаты, легко разрушающиеся при подготовке проб, а также входят в состав кристаллических решеток тяжелых железистых минералов – роговой обманки, граната, ильменита и глауконита, которые часто встречаются в почвообразующих породах района исследования [Комплексный..., 1992].

В данной фракции статистически значимы различия среднего содержания для Zr , Ti , Zn , Pb , Cu , Cr , Ni ; для Fe , Mn , Co – они статистически не значимы (см. табл. 3).

Таблица 2
Среднее содержание элементов (I) в почвенной массе и в гранулометрических фракциях гумусовых горизонтов фоновых почв (мг/кг, Fe – в %) по данным ИСП(МС/АЭС)- и АЭС-ДР-методов и (II) различие полученных значений: отношение большего к меньшему содержанию

Элемент	Метод	Кларки литосферы ²	Кларки почв ³	Почвенная масса		Фракции почвы, мм											
						1–0,25		0,25–0,05		0,05–0,01		0,01–0,001		<0,001			
				I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Fe, %	ИСП	4,06	3,5	2,4	1,3*	4,6	1,3	4,7	1,0	1,7	1,1*	4,0	1,8*	9,5	1,5*		
	АЭС-ДР			1,8		6,0		4,8		1,5		2,2		6,2			
Mn	ИСП	770	488	927	1,1*	1923	1,4	398	1,1	238	1,3	671	1,0	3393	1,0		
	АЭС-ДР			835		2697		448		317		664		3323			
Cu	ИСП	27	38,9	17,7	1,6	41,6	1,9	41,0	1,3	35,2	1,4	175,3	1,1	177,1	1,0		
	АЭС-ДР			28,9		79,5		53,3		49,9		189,0		183,1			
Zn	ИСП	75	70	56,6	1,3	35,0	2,0	31,7	1,4	43,4	1,2	151,9	1,0	303,7	1,1*		
	АЭС-ДР			73,2		68,4		45,2		50,5		145,5		280,0			
Pb	ИСП	17	27	16,2	1,9	14,8	1,7	14,0	1,5	17,4	1,5	43,5	1,5	53,4	1,3		
	АЭС-ДР			31,1		24,6		21,3		26,0		64,3		70,2			
Co	ИСП	15	11,3	8,8	1,3	17,0	1,5	6,9	1,2	5,6	1,0	16,6	1,3*	29,7	1,1*		
	АЭС-ДР			11,5		26,1		8,4		5,5		12,6		27,7			
Ni	ИСП	50	29	21,7	1,2	27,4	1,5	29,1	1,0	15,9	1,3*	45,2	1,6*	90,2	1,4*		
	АЭС-ДР			26,2		41,7		29,5		11,8		28,4		64,1			
Cr	ИСП	92	59,5	38,6	1,6	31,3	1,6	38,0	1,4	20,7	2,7	52,3	1,2	118,6	1,3*		
	АЭС-ДР			62,3		50,5		52,9		56,9		61,2		89,9			
Zr	ИСП	170	267	156,4	3,5	40,0	3,5	115,8	4,0	199,0	4,4	142,1	3,6	103,3	1,9		
	АЭС-ДР			553,6		139,0		466,8		869,1		515,0		196,8			
Ti	ИСП	3900	7038	3314	1,5	714	2,1	2021	1,4	3136	1,7	4722	1,4	4619	1,0		
	АЭС-ДР			4832		1530		2800		5509		6418		4491			

Примечание. Звездочка рядом с цифрой, выделенной жирным шрифтом, показывает, что более высокое содержание элемента дают ИСП-методы, в остальных случаях более высокие средние концентрации определяются с помощью АЭС-ДР-метода.

² Кларки верхней континентальной коры: Fe, Mn, Ti, Cr, Ni, Zn, Pb (по Н.А. Григорьеву, 2009), Co, Cu (по Z. Hu, S. Gao, 2008), Zr (по А.П. Виноградову, 1962).

³ По данным А. Kabata-Pendias, 2011.

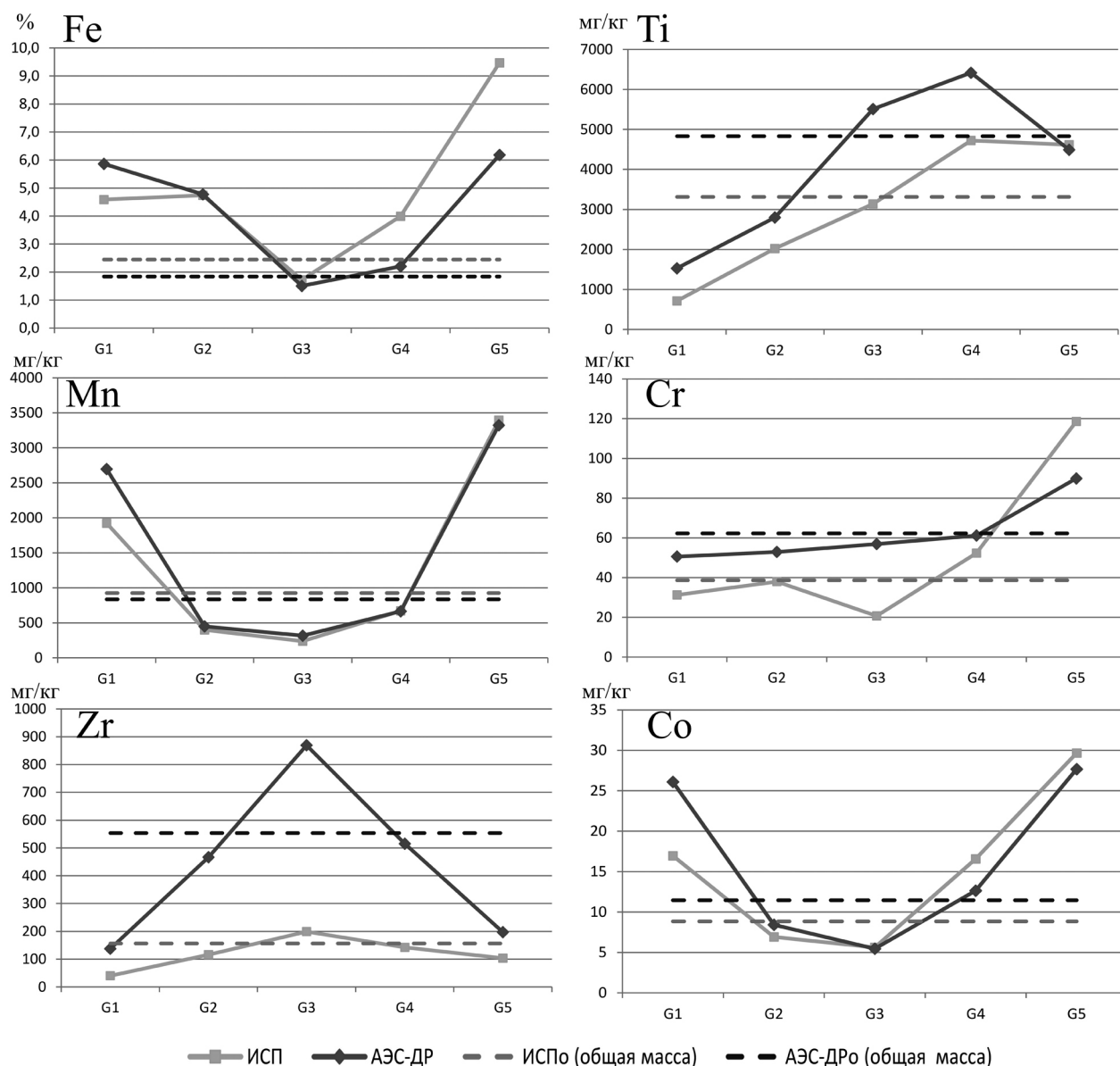


Рис. 2. Средние содержания Fe, Ti, Mn, Cr, Zr и Co в гранулометрических фракциях (сплошные линии) и в почвенной массе (пунктирные линии) гумусовых горизонтов почв по данным ИСП-АЭС/МС-методов и АЭС-ДР-метода.

Ось X – гранулометрические фракции: G1 – крупный и средний песок (1–0,25 мм); G2 – мелкий песок (0,25–0,05 мм);

G3 – крупная пыль (0,05–0,01 мм); G4 – средняя и мелкая пыль (0,01–0,001 мм); G5 – ил (<0,001 мм)

Fig. 2. Average concentrations of Fe, Ti, Mn, Cr, Zr, and Co in particle size fractions (solid lines) and in the bulk samples (dashed lines) of humus horizons according to ICP-AES/MS methods and DC-ARC-AES method.

X-axis – particle size fractions: G1 – coarse and medium sand (1–0,25 mm); G2 – fine sand (0,25–0,05 mm);

G3 – coarse silt (0,05–0,01 mm); G4 – medium and fine silt (0,01–0,001 mm); G5 – clay (<0,001 mm)

Во фракции 0,25–0,05 мм (G2) содержание элементов, полученных по результатам АЭС-ДР-анализа, больше: $Zr_{4,0} > Pb_{1,5} > Ti, Zn, Cr_{1,4} > Cu_{1,3} > Co_{1,2}$ (см. табл. 2, рис. 2, 3), по сравнению с данными ИСП-методов. Максимальное различие между методами в почвенной массе и во фракции G1 выявлено для Zr, причина этому описана выше; для Pb, Ti, Zn, Cr, Cu, Co – различия стали менее контрастными, о чем свидетельствуют цифры ря-

дом с элементами. Это, вероятно, обусловлено возрастанием доли форм элементов, извлекаемых смесью кислот. Содержание Fe и Ni в данной фракции не зависит от метода анализа, очевидно, формы содержания данных элементов полностью разрушаются смесью кислот, используемых при подготовке проб для ИСП-анализа. По данным ИСП-метода содержание Mn на 10% больше, чем определенное АЭС-ДР-методом, что повторяет результат для по-

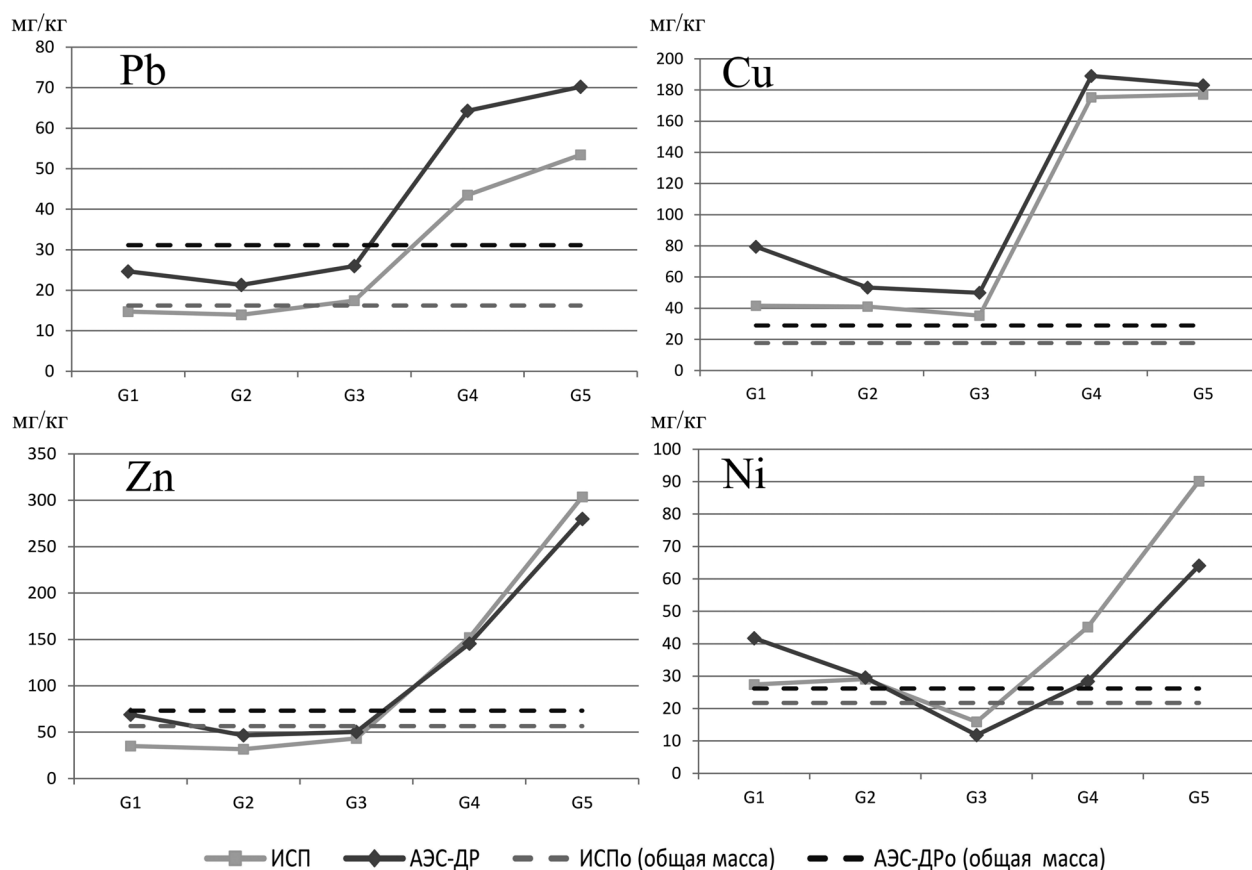


Рис. 3. Среднее содержание Zn, Ni, Cu и Pb в гранулометрических фракциях (сплошные линии) и в почвенной массе (пунктирные линии) гумусовых горизонтов по данным ИСП-АЭС/МС-методов и АЭС-ДР-метода.

Ось X – гранулометрические фракции: G1 – крупный и средний песок (1–0,25 мм); G2 – мелкий песок (0,25–0,05 мм); G3 – крупная пыль (0,05–0,01 мм); G4 – средняя и мелкая пыль (0,01–0,001 мм); G5 – ил (<0,001 мм)

Fig. 3. Average concentrations of Zn, Ni, Cu and Pb in particle size fractions (solid lines) and in the bulk samples (dashed lines) of humus horizons according to ICP-AES/MS methods and DC-ARC-AES method.

X-axis – particle size fractions: G1 – coarse and medium sand (1–0,25 mm); G2 – fine sand (0,25–0,05 mm); G3 – coarse silt (0,05–0,01 mm); G4 – medium and fine silt (0,01–0,001 mm); G5 – clay (<0,001 mm)

чвенной массы и может объясняться указанными выше причинами. Различия среднего содержания по данным двух методов во фракции мелкого песка статистически значимы только для Ti, Zr и Pb (см. табл. 3).

Во фракции 0,05–0,01 мм (G3) содержание элементов по результатам АЭС-ДР-анализа больше: $Zr_{4,4} > Cr_{2,7} > Ti_{1,7} > Pb_{1,5} > Cu_{1,4} > Mn_{1,3} > Zn_{1,2}$ (см. табл. 2, рис. 2, 3) по сравнению с данными ИСП-методов. Максимальное различие между методами также выявлено для Zr, но оно больше, чем в более крупных фракциях и почвенной массе; для Cr и Ti – этот показатель также увеличился, для Pb и Cu – остался на прежнем уровне, а для Zn – уменьшился по сравнению с фракцией мелкого песка (G2). Содержание Fe на 10%, а Ni – на 30% больше по данным ИСП-методов; это позволяет говорить о преобладании непрочно связанных форм данных элементов в крупной пыли и о значительном содер-

жании в их составе форм, связанных с органическим веществом, которые были «потеряны» в процессе АЭС-ДР-анализа. Содержание Mn по данным АЭС-ДР-анализа на 30% больше, чем по результатам ИСП-метода, что может быть связано как с формой его нахождения в этой фракции, так и со спецификой аналитических методов. Содержание Co, полученное разными методами, одинаковое. Во фракции G3 различия содержания по данным двух методов для Ti, Zr, Pb, Cr, Ni, Mn статистически значимы, а для Fe, Cu, Co и Zn – не значимы (см. табл. 3).

Содержание элементов во фракции 0,01–0,001 мм (G4) по результатам АЭС-ДР-анализа больше: $Zr_{3,6} > Pb_{1,5} > Ti_{1,4} > Cr_{1,2} > Cu_{1,1}$ (см. табл. 2, рис. 2, 3), по сравнению с данными ИСП-метода. Сохраняется максимальное различие между методами для Zr, менее контрастно оно проявляется для Ti, Cr, Cu и остается неизменным для Pb по сравнению с крупнопылевой фракцией. По данным

ИСП-анализа сравнительно с АЭС-ДР-методом больше содержание Fe, Ni, Co ($Fe_{1,8} > Ni_{1,6} > Co_{1,3}$). Возможно, в данной фракции возросло содержание форм этих элементов, связанных с органическим веществом, сгорающим в процессе проведения АЭС-ДР-анализа. Содержание Mn и Zn, полученное различными методами, одинаково. Во фракции G4 различия содержания по данным двух методов для Ti, Zr, Fe, Cr, Ni, Co, Pb статистически значимы; для Mn, Zn, Cu – не значимы (см. табл. 3).

Содержание элементов во фракции $<0,001$ мм (G5) по данным АЭС-ДР-анализа больше только для двух элементов: $Zr_{1,9}$ и $Pb_{1,3}$. Контрастность различия для Zr уменьшилась более чем в два раза по сравнению с более крупными фракциями из-за домини-

рования в илистой фракции вторичных глинистых минералов [Hardy, Cornu, 2006]. Содержание следующих элементов по данным ИСП-метода больше, чем по результатам АЭС-ДР-анализа: $Fe_{1,5} > Ni_{1,4} > Cr_{1,3} > Zn, Co_{1,1}$. Известно [Пляскина, Ладонин, 2005], что к илистой фракции приурочено максимальное содержание органического вещества и связанных с ним соединений элементов, значительная часть которых при обжиге пробы для АЭС-ДР-анализа сгорает, что и обуславливает потери части их валового содержания. Содержание Mn, Ti и Cu, полученное различными методами, одинаково. Различия содержания во фракции G5 по данным двух методов для Zr, Fe, Cr, Ni, Pb статистически значимы; для Mn, Cu, Zn, Co, Ti – не значимы (см. табл. 3).

Таблица 3

Достоверность различий среднего содержания элементов в гранулометрических фракциях и в почвенной массе гумусовых горизонтов фоновых почв по данным ИСП(МС/АЭС)- и АЭС-ДР-методов, по результатам *t*-теста Стьюдента для двух независимых выборок

Элемент	Гранулометрические фракции, мм					Почвенная масса
	G1 1–0,25	G2 0,25–0,05	G3 0,05–0,01	G4 0,01–0,001	G5 <0,001	
Cu	0,009*	0,241	0,133	0,747	0,850	<0,001*
Zn	0,001*	0,080	0,191	0,690	0,354	<0,001*
Pb	0,001*	0,002*	<0,001*	0,009*	0,001*	<0,001*
Co	0,076	0,260	0,744	0,006*	0,285	<0,001*
Ni	0,042*	0,930	0,008*	<0,001*	<0,001*	<0,001*
Cr	0,024*	0,114	<0,001*	0,003*	<0,001*	<0,001*
Mn	0,284	0,342	0,007*	0,926	0,876	0,481
Fe	0,179	0,965	0,530	0,005*	<0,001*	<0,001*
Ti	0,002*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	0,458*	<0,001*
Zr	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*

Примечание. *Значение уровня значимости p ниже порогового (0,05), показывающее высокую статистическую достоверность различий среднего для двух выборок.

Регрессионный анализ. Использовалась линейная регрессия, величина коэффициентов детерминации позволила ранжировать элементы по качеству полученных регрессионных прямых следующим образом: Cu, Mn, Zn ($R^2 \sim 0,9$, табл. 4) > Co, Ni ($R^2 = 0,78–0,76$) > Pb ($R^2 = 0,73$) > Zr, Ti, Cr ($R^2 \sim 0,67–0,62$) > Fe ($R^2 = 0,58$). В соответствии с этим рядом, качество линейной формы связи и, следовательно, сопряженность двух методов оказались наименьшими для Fe, что может быть обусловлено разной точностью методов его определения (значительно более низкой при применении АЭС-ДР). Для элементов, часто встречающихся в устойчивых первичных минералах – Zr, Ti, Cr, а также для Co, Ni и Pb получены

достаточно высокие коэффициенты детерминации (см. табл. 4), свидетельствующие о том, что между исследуемыми методами существует закономерное соотношение. Наилучшие показатели линейности связи выявлены для Cu, Mn, Zn (рис. 4).

Коэффициенты линейной регрессии a и b , полученные на основе метода наименьших квадратов, приведены в табл. 4. Пользуясь уравнением регрессии можно прогнозировать концентрацию, определяемую методами ИСП при заданном содержании элемента, полученным методом АЭС-ДР. Величины углового коэффициента (b), которые позволяют оценить интенсивность и направление влияния X на результирующую переменную Y , варьиро-

вали от 0,16 (Zr) до 1,31 (Cr). Большое отличие b от 1, полученное для Pb ($b = 0,567$), Ti ($b = 0,639$) и особенно Zr ($b = 0,160$), свидетельствует о том, что регрессионные уравнения дают более низкое содержание для ИСП-метода по сравнению с данными метода АЭС-ДР, особенно в случае с Zr (см. рис. 4). Исключением являются ситуации, когда со-

держание перечисленных элементов, определенное АЭС-ДР-методом, находится в области пределов обнаружения. Наименьшее расхождение между двумя методами по содержанию (согласно коэффициентам регрессии) получены для Cu и Mn (отчасти Zn), у которых угловой коэффициент близок к 1 (см. табл. 4, рис. 4).

Таблица 4

Результаты регрессионного анализа

Элемент	Коэффициент детерминации R^2	Уравнение регрессии*	
		Константа a	Коэффициент регрессии b
Fe	0,578	0,866	1,033
Mn	0,903	54,91	0,914
Cu	0,937	-3,19	0,932
Zn	0,894	-11,58	1,076
Pb	0,736	4,30	0,567
Co	0,783	2,171	0,818
Ni	0,763	-0,765	1,243
Cr	0,622	-30,65	1,314
Zr	0,671	54,86	0,160
Ti	0,641	357	0,639

Примечание. *Уравнение вида $Y = a + bX$, где X – данные спектрального анализа, а фактор Y – результирующие величины ИСП-методов.

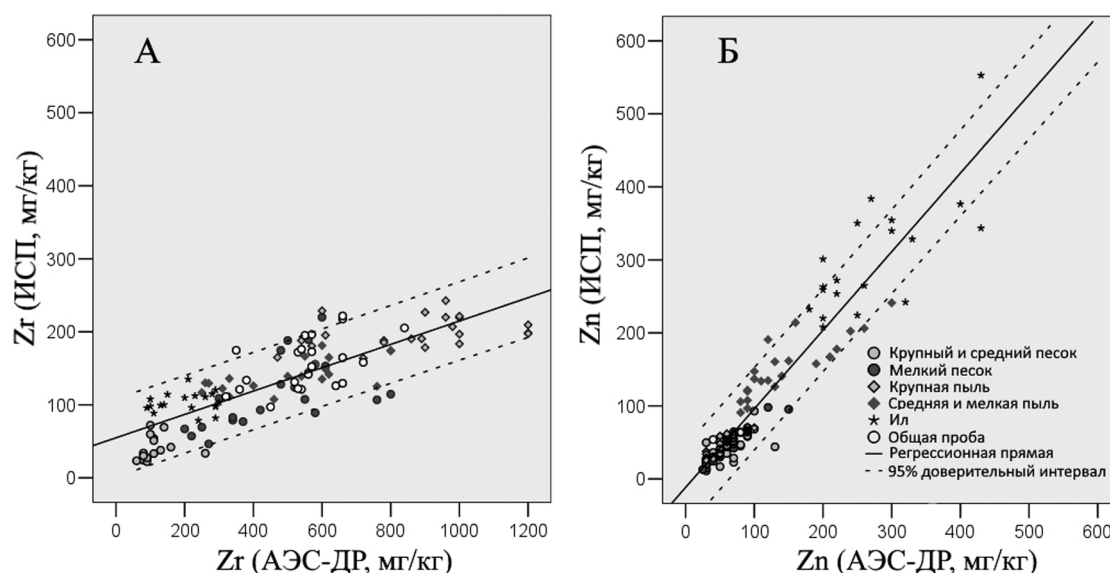


Рис. 4. Диаграммы рассеяния для концентраций Zr (А) и Zn (Б), показывающие связь данных, полученных ИСП-методами (ось Y) и АЭС-ДР-методом (ось X).

Для построения диаграмм использовались выборки из 122 проб, которые включали общие пробы и пробы отдельных гранулометрических фракций. Коэффициент детерминации регрессионной модели для Zr $R^2 = 0,671$, для Zn $R^2 = 0,894$; коэффициенты регрессии $b = 1,076$ и $0,160$, соответственно

Fig. 4. Scatter diagrams of Zr (A) and Zn (Б) concentrations showing the relationship between the data obtained by ICP methods (Y-axis) and DC-ARC-AES method (X-axis) with regression lines and a confidence corridor.

Data on 122 samples were used for the graphs, including bulk soil samples and samples of individual particle size fractions. Determination coefficients of the regression model are $R^2 = 0,671$ for Zr, and $R^2 = 0,894$ for Zn; regression coefficients are $b = 1,076$ and $0,160$, respectively

Оценка адекватности линейной модели исходным данным проведена на основе изучения величин остатков регрессии. Анализ графического представления остатков указывает на факт непостоянства дисперсии, что связано, по-видимому, с зависимостью точности методов от диапазона определяемых концентраций. Гетероскедастичность⁴ ограничивает применение полученных уравнений в связи с неодинаковой воспроизводимостью концентраций при анализе разных фракций.

Сравнительный анализ гранулометрического фракционирования металлов по результатам двух методов анализа. По результатам обоих аналитических методов максимальное содержание Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Zn, Pb (см. рис. 2, 3) выявлено в илистой фракции (G5), Ti – во фракции средней и тонкой пыли (G4), Zr концентрируется во фракции крупной пыли (G3). Различие между аналитическими методами выявлено лишь для Cu, максимальное содержание которой по данным ИСП-анализа приурочено к илистой фракции (G5), а по данным АЭС-ДР-метода – к средней и тонкой пыли (G4); однако отличие от илистой фракции в последнем случае составляет лишь 6,7%. Данные обоих методов анализа выявили минимальное содержание Fe, Mn, Ni, Co, Cu во фракции крупной пыли (G3), Zn и Pb – в мелкопесчаной фракции (G2), Ti и Zr – во фракции крупного и среднего песка (G1). Метод анализа повлиял на распределение по гранулометрическим фракциям Cr, его минимальное содержание по данным ИСП методов обнаружено в крупной пыли (G3), а по результатам АЭС-ДР-метода – во фракции крупного и среднего песка (G1), причем содержание во фракции G1 в 1,5 раза больше, чем во фракции G3. Убывание содержания в ряду фракций $G5 > G4 > G3 > G2 > G1$ наблюдается (с некоторым допущением) только для Ti –

по данным ИСП-анализа и для Cr – по результатам АЭС-ДР-анализа.

ВЫВОДЫ

Различия среднего содержания по данным АЭС-ДР- и ИСП-методов статистически значимы: в почвенной массе – для Fe, Ti, Zr, Ni, Co, Cu, Cr, Zn, Pb; во фракции G1 – для Ti, Zr, Zn, Pb, Cu, Cr, Ni; во фракции G2 – для Ti, Zr, Pb; во фракции G3 – для Ti, Zr, Pb, Cr, Ni, Mn; во фракции G4 – для Ti, Zr, Fe, Cr, Ni, Co, Pb; во фракции G5 – для Zr, Fe, Cr, Ni, Pb. Метод анализа не повлиял на содержание Fe и Ni во фракции G2, Co – во фракции G3, Mn и Zn – во фракции G4, Mn, Ti и Cu – во фракции G5.

В крупных гранулометрических фракциях метод АЭС-ДР показывает более высокое содержание элементов, чем ИСП-методы, что обусловлено преобладанием в них минеральных форм соединений. В илистой фракции, где содержание вторичных глинистых минералов и подвижных форм элементов максимально, результаты ИСП-анализа слабо превышают данные АЭС-ДР-метода или не отличаются от него.

Регрессионный анализ показал линейную корреляцию двух методов определения содержания элементов в широком диапазоне их концентраций. Наименьшее качество регрессионной прямой выявлено для Fe, а наибольшее – для Cu, Mn и Zn. Использование полученных уравнений ограничено непостоянством дисперсии случайной ошибки регрессионной модели.

По данным обоих методов распределение содержания по гранулометрическим фракциям совпадает для Zr, Mn, Co, Pb; для Fe, Ti, Ni, Zn различия выражаются в последовательности двух фракций внутри интервала: максимальное – минимальное содержание. Максимальное влияние метод анализа оказал на гранулометрическое фракционирование Cr.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-77-30004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 487 с.
- Бычкова Я.В., Синицын М.Ю., Петренко Д.Б., Николаева И.Ю., Бугаев И.А., Бычков А.Ю. Методические особенности многоэлементного анализа горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2016. № 6. С. 56–63. DOI: 10.33623/0579-9406-2016-6-56-63.
- Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Определение микроэлементов в растениях методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 3. С. 298–313. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.3.011.
- Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
- Власов Д.В., Касимов Н.С., Кошелева Н.Е. Геохимия дорожной пыли (Восточный округ г. Москвы) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2015. № 1. С. 23–33.

⁴ Гетероскедастичность – неоднородность наблюдений, которая выражается в неодинаковой (непостоянной) дисперсии случайной ошибки регрессионной модели.

- Герасимова М.И., Исаченкова Л.Б. Почвы и почвенный покров Сатинского учебного полигона. М.: Полиграф. отдел географического ф-та МГУ, 2003. 39 с.
- Глазовская М.А. Геохимические основы типологии и методики исследования природных ландшафтов. 2-е изд. Смоленск: Ойкумена, 2002. 288 с.
- Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.
- Добровольский Г.В., Урусевская И.С. География почв. М.: Изд-во МГУ, 2004. 460 с.
- Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. М.: Книжный дом Либроком, 2009. 327 с.
- Зырин Н.Г., Обухов А.И. Спектральный анализ почв, растений и других биологических объектов. М.: Изд-во МГУ, 1977. 333 с.
- Комплексный анализ четвертичных отложений Сатинского учебного полигона / под ред. Г.И. Рычагова и С.И. Антонова. М.: Изд-во МГУ, 1992. 51 с.
- Микроэлементы в почвах Советского Союза / под ред. В.А. Ковды, Н.Г. Зырина. М.: Изд-во МГУ, 1973. 281 с.
- Панин А.В., Каревская И.А., Фузеина Ю.Н., Шереметьская Е.Д. Среднеголоценовая фаза оврагообразования в юго-западном Подмоскowie // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2009. № 6. С. 60–70.
- Пляскина О.В., Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в гранулометрических фракциях некоторых типов почв // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2005. № 4. С. 36–43.
- Саен Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
- Самонова О.А., Асеева Е.Н., Касимов Н.С. Металлы в гранулометрических фракциях почв овражной системы (юго-восточная часть Смоленско-Московской возвышенности) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2016. № 3. С. 18–28.
- Самонова О.А., Касимов Н.С., Асеева Е.Н. Распределение металлов по гранулометрическим фракциям в балочной системе (юго-восточная часть Смоленско-Московской возвышенности) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2018. № 6. С. 34–46.
- Строение и история развития долины р. Протвы / С.И. Антонов, Г.И. Рычагов. М.: Изд-во МГУ, 1996. 127 с.
- Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / под ред. Н.Г. Зырина, Л.К. Садовникова. М.: Изд-во МГУ, 1985. 209 с.
- Ajmone-Marsan F., Biasioli M., Kralj T., Grčman H., Davidson C.M., Hursthouse A.S., Madrid L., Rodrigues S. Metals in particle-size fractions of the soils of five European cities, *Environmental Pollution*, 2008, vol. 152, p. 73–81, DOI: 10.1016/j.envpol.2007.05.020.
- Amorosi A., Sammartino I. Assessing natural contents of hazardous metals in soils by different analytical methods and its impact on environmental legislative measures, *Int. J. Environment and pollution*, 2011, no. 46, p. 164–177.
- Congiu A., Perucchini S., Cesti P. Trace metal contaminants in sediments and soils: comparison between ICP and XRF quantitative determination, *E3S Web of Conferences*, 2013, no. 1, DOI: 10.1051/e3sconf/20130109004.
- Hardy M., Cornu S. Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation, *Geoderma*, 2006, vol. 133, p. 295–308.
- Hu Z., Gao S. Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update, *Chemical Geology*, 2008, vol. 253, iss. 3–4, p. 205–221.
- Kabata-Pendias A. *Trace elements in soils and plants*, 4th ed., London, New York, CRC Press, Boca Raton, 2011, 548 p.
- Kim H.-R., Kim K.-H., Yu S., Moniruzzaman M., Hwang S.-I., Lee G.-T., Yun S.-T. Better assessment of the distribution of As and Pb in soils in a former smelting area, using ordinary co-kriging and sequential Gaussian co-simulation of portable X-ray fluorescence (PXRF) and ICP-AES data, *Geoderma*, 2019, vol. 341, p. 26–38, DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.01.031.
- Potts P.J., Webb P.C., Thompson M. Bias in the determination of Zr, Y and rare earth element concentrations in selected silicate rocks by ICP-MS when using some routine acid dissolution procedures: evidence from the GeoPT proficiency testing programme, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2015, vol. 39(3), p. 315–327, DOI: 10.1111/j.1751-908X.2014.00305.x.
- Sposito G. *The chemistry of soils*, 2nd ed., New York, USA, Oxford University Press, 2008, 328 p.
- Zhang W., Hu Z. Recent advances in sample preparation methods for elemental and isotopic analysis of geological samples, *Spectrochimica Acta Part B, Atomic Spectroscopy*, 2019, vol. 160, 105690, DOI: 10.1016/j.sab.2019.105690.
- Zhang J., Wu L., Zhang Y., Li F., Fang X., Mao H. Elemental composition and risk assessment of heavy metals in the PM10 fractions of road dust and roadside soil, *Particulology*, 2019, no. 44, p. 146–152, DOI: 10.1016/j.partic.2018.09.003.

Поступила в редакцию 21.08.2021

После доработки 15.02.2022

Принята к публикации 09.03.2022

COMPARISON OF RESULTS OBTAINED THROUGH THE ANALYSIS OF CHEMICAL ELEMENTS IN BACKGROUND FOREST SOILS BY DIFFERENT SPECTROSCOPY METHODS

E.N. Aseyeva¹, O.A. Samonova²

^{1,2} Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography,
Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography

¹ Senior Scientific Researcher, Ph.D. in Geography; e-mail: aseyeva@mail.ru

² Ph.D. in Geography; e-mail: oasamonova@mail.ru

The contents of Fe, Mn, Ti, Zr, Ni, Co, Cr, Zn, Pb in soil bulk samples and in five particle size fractions (1–0,25, 0,25–0,05, 0,05–0,01, 0,01–0,001, <0,001 mm) separated from the humus horizons of soils characteristic of the southeastern part of the Smolensk – Moscow Upland were studied. Two methods, namely quantitative direct current arc atomic emission spectroscopy (DC-ARC-AES method) and ICP-AES/ICP-MS (ICP methods) were employed to assess concentrations of the elements in soddy soils of the sides and bottoms of two small erosional landforms and in loamy sod-podzolic soils on cover and deluvial loams. The analysis of bulk samples using ICP methods revealed higher concentrations relative to the results of DC-ARC-AES method for Mn in the 0,25–0,05 mm particle size fraction, Fe and Ni in the 0,05–0,01 mm particle size fraction, Fe, Ni, Co in the 0,01–0,001 mm particle size fraction; Fe, Ni, Cr, Zn, Co in the fraction with particle sizes <0,001 mm. The analytic method did not impact the results for Fe and Ni in the 0,25–0,05 mm particle size fraction, Co in the 0,05–0,01 mm fraction, Mn and Zn in the 0,01–0,001 mm particle size fraction, Mn, Ti and Cu in the <0,001 mm particle size fraction. The DC-ARC-AES method revealed higher concentrations of elements in the coarse particle size fraction than those determined by ICP, because the fraction is dominated by mineral phases of the studied metals. The results obtained by the ICP methods for the clay fraction with the maximum content of mobile phases of elements slightly exceed those of the DC-ARC-AES analysis or show nearly equal concentrations. The regression analysis revealed a correlation between DC-ARC-AES and ICP methods if the entire range of concentrations is considered. Application of the equations for the predictive modeling of element concentrations could be limited because the residuals of the regression models do not have constant variance. According to the results obtained by two methods, the distribution of elements across the particle size fractions completely coincides for Mn, Co, Pb, Zr and Cu and is similar for Zn, Fe, Ti and Ni, i.e. the maximum and minimum concentrations of these elements were found in the same particle size fractions. Method of analysis had the maximum impact on the partitioning of Cr among particle size fractions.

Keywords: total concentrations of metals, Retisols, particle size fractions, DC-ARC-AES and ICP-AES/ICP-MS methods of analysis

Acknowledgements. This study was financially supported by the Russian Science Foundation (project no. 19-77-30004).

REFERENCES

- Ajmone-Marsan F., Biasioli M., Kralj T., Grčman H., Davidson C.M., Hursthouse A.S., Madrid L., Rodrigues S. Metals in particle-size fractions of the soils of five European cities, *Environmental Pollution*, 2008, vol. 152, p. 73–81, DOI: 10.1016/j.envpol.2007.05.020.
- Amorosi A., Sammartino I. Assessing natural contents of hazardous metals in soils by different analytical methods and its impact on environmental legislative measures, *Int. J. Environment and pollution*, 2011, no. 46, p. 164–177.
- Arinushkina E.V. *Rukovodstvo po himicheskomu analizu pochv* [Guidelines for soil chemical analysis], Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 1970, 487 p. (In Russian)
- Bychkova Ja.V., Sinicyn M.Ju., Petrenko D.B. et al. Metodicheskie osobennosti mnogojelementnogo analiza gornyh porod metodom mass-spektrometrii s induktivno svjazannoj plazmoj [Methodological features of multi-element analysis of rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 4, Geologija*, 2016, no. 6, p. 56–63, DOI: 10.33623/0579-9406-2016-6-56-63. (In Russian)
- Congiu A., Perucchini S., Cesti P. Trace metal contaminants in sediments and soils: comparison between ICP and XRF quantitative determination, *E3S Web of Conferences*, 2013, no. 1, DOI: 10.1051/e3sconf/20130109004.
- Dmitriev E.A. *Matematicheskaja statistika v pochvovedenii* [Mathematical statistics in soil science], Moscow, Knizhnyj dom Librokom Publ., 2009, 327 p. (In Russian)
- Dobrovol'skij G.V., Urusevskaja I.S. *Geografija pochv* [Geography of soils], Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 2004, 460 p. (In Russian)
- Gerasimova M.I., Isachenkova L.B. *Pochvy i pochvennyj pokrov Satinskogo uchebnogo poligona* [Soils and soil cover of the Satino training station], Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 2003, 39 p. (In Russian)
- Glazovskaja M.A. *Geohimicheskie osnovy tipologii i metodiki issledovanija prirodnih landshaftov* [Geochemical foundations of typology and methods for the study of natural landscapes], Smolensk, Ojkumena Publ., 2002, 288 p. (In Russian)

- Grigor'ev N.A. *Raspredelenie himicheskikh elementov v verhnej chasti kontinental'noj kory* [Distribution of chemical elements in the upper part of the continental crust], Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2009, 382 p. (In Russian)
- Hardy M., Cornu S. Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation, *Geoderma*, 2006, vol. 133, p. 295–308.
- Himija tyazhelyh metallov, mysh'jaka i molibdena v pochvah [Chemistry of heavy metals, arsenic and molybdenum in soils], N.G. Zyrin, L.K. Sadovnikov (eds.), Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 1985, 209 p. (In Russian)
- Hu Z., Gao S. Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update, *Chemical Geology*, 2008, vol. 253, iss. 3–4, p. 205–221.
- Kabata-Pendias A. *Trace elements in soils and plants*, 4th ed., London, New York, CRC Press, Boca Raton, 2011, 548 p.
- Kim H.-R., Kim K.-H., Yu S., Moniruzzaman M., Hwang S.-I., Lee G.-T., Yun S.-T. Better assessment of the distribution of As and Pb in soils in a former smelting area, using ordinary co-kriging and sequential Gaussian co-simulation of portable X-ray fluorescence (PXRF) and ICP-AES data, *Geoderma*, 2019, vol. 341, 2019, p. 26–38, DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.01.031.
- Kompleksnyj analiz chetvertichnyh otlozhenij Satinskogo uchebnogo poligona [Comprehensive analysis of Quaternary deposits of the Satino training station], G.I. Rychagov, S.I. Antonov (eds.), Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 1992, 51 p. (In Russian)
- Mikrojelementy v pochvah Sovetskogo Sojuza [Trace elements in the soils of the Soviet Union], V.A. Kovda, N.G. Zyrin (eds.), Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 1973, 281 p. (In Russian)
- Panin A.V., Karevskaja I.A., Fuzeina Ju.N., Sheremeckaja E.D. *Srednegolocenovaja faza ovragoobrazovaniya v jugo-zapadnom Podmoskov'e* [The Middle Holocene phase of gully formation in the southwestern Moscow region], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2009, no. 6, p. 60–70. (In Russian)
- Pljaskina O.V., Ladonin D.V. Soedineniya tjazhelyh metallov v granulometricheskikh frakcijah nekotoryh tipov pochv [Compounds of heavy metals in particle size fractions of some soil types], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 17, Pochvovedenie*, 2005, no. 4, p. 36–43. (In Russian)
- Potts P.J., Webb P.C., Thompson M. Bias in the determination of Zr, Y and rare earth element concentrations in selected silicate rocks by ICP-MS when using some routine acid dissolution procedures: evidence from the GeoPT proficiency testing programme, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2015, vol. 39(3), p. 315–327, DOI: 10.1111/j.1751-908X.2014.00305.x.
- Saet Ju.E., Revich B.A., Janin E.P. *Geohimija okruzhajushhej sredy* [Geochemistry of the environment], Moscow, Nedra Publ., 1990, 335 p. (In Russian)
- Samonova O.A., Aseeva E.N., Kasimov N.S. Metally v granulometricheskikh frakcijah pochv ovrazhnoj sistemy (jugo-vostochnaja chast' Smolensko-Moskovskoj vozvyshehnosti) [Grain-size distribution of metals in soils of a gully system (southeastern part of the Smolensk-Moscow Upland)], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2016, no. 3, p. 18–28. (In Russian)
- Samonova O.A., Kasimov N.S., Aseeva E.N. Raspredelenie metallov po granulometricheskikh frakcijah v balochnoj sisteme (jugo-vostochnaja chast' Smolensko-Moskovskoj vozvyshehnosti) [Distribution of metals in granulometric fractions of a balka soil-geochemical system (south-eastern part of the Smolensk-Moscow Upland)], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2018, no. 6, p. 34–46. (In Russian)
- Sposito G. *The chemistry of soils*, 2nd ed., New York, USA, Oxford University Press, 2008, p. 328.
- Stroenie i istorija razvitiya doliny r. Protvy [Structure and history of the evolution of the Protva river valley], S.I. Antonov, G.I. Rychagov (eds.), Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 1996, 127 p. (In Russian)
- Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Opredelenie mikrojelementov v rastenijah metodom dugovoj atomno-emissionnoj spektrometrii [Determination of trace elements in plants by arc atomic emission spectrometry], *Analitika i kontrol*, 2019, vol. 23, no. 3, p. 298–313, DOI: 10.15826/analitika.2019.23.3.011. (In Russian)
- Vinogradov A.P. Srednee soderzhanie himicheskikh jelementov v glavnyh tipah izverzhennyh porod zemnoj kory [Abundances of chemical elements in main types of igneous rocks of the earth's crust], *Geohimija*, 1962, no. 7, p. 555–571. (In Russian)
- Vlasov D.V., Kasimov N.S., Kosheleva N.E. Geohimija dorozhnoj pyli (Vostochnyj okrug g. Moskvy) [Geochemistry of road dust (Eastern District of Moscow)], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2015, no. 1, p. 23–33. (In Russian)
- Zhang J., Wu L., Zhang Y., Li F., Fang X. and Mao H. Elemental composition and risk assessment of heavy metals in the PM10 fractions of road dust and roadside soil, *Particuology*, 2019, no. 44, p. 146–152, DOI: 10.1016/j.partic.2018.09.003.
- Zhang W., Hu Z. Recent advances in sample preparation methods for elemental and isotopic analysis of geological samples, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, vol. 160, 105690, DOI: 10.1016/j.sab.2019.105690.
- Zyrin N.G., Obuhov A.I. *Spektral'nyj analiz pochv, rastenij i drugih biologicheskikh ob'ektov* [Spectral analysis of soils, plants and other biological objects], Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 1977, 333 p. (In Russian)

Received 21.08.2021

Revised 15.02.2022

Accepted 09.03.2022