

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ПОЧВ СРЕДНЕГО ТЕЧЕНИЯ Р. БОЛЬШОЙ КОКШАГИ

А.В. Исаев<sup>1</sup>, Ю.П. Демаков<sup>2</sup>, Р.Н. Шарафутдинов<sup>3</sup>, Л.В. Рыжова<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 4</sup> Государственный природный заповедник «Большая Кокшага»

<sup>3</sup> Набережночелнинский институт Казанского (Приволжского) Федерального университета

<sup>4</sup> Марийский государственный университет, Институт естественных наук и фармации

<sup>1</sup> Зам. директора по научной работе, канд. с.-х. наук; e-mail: avsacha@yandex.ru

<sup>2</sup> Гл. науч. сотр., д-р биол. наук; e-mail: ypdemakov@yandex.ru

<sup>3</sup> Кафедра химии и экологии, доц., канд. биол. наук; e-mail: sharafrn@yandex.ru

<sup>4</sup> Кафедра биологии, доц., канд. биол. наук; e-mail: procorjeva@mail.ru

В статье приведены результаты работы по выявлению парагенезиса химических элементов и радиальных геохимических барьеров в аллювиальных почвах (Fluvisols) среднего течения р. Большой Кокшаги (Республика Марий Эл), которые являются фоновыми. Установлено, что ведущим (типоморфным) элементом является Fe, с которым ассоциированы Mn, Ba, P, Zn и Ni. Al образует геохимическое семейство с K, Mg, Ti и Cr. Содержание Ca, S, Sr и Cu связано с величиной потери при прокаливании, а Na и Zr – с Si. На радиальных геохимических барьерах установлено закрепление определенных элементов: на механическом – Si и Zr, биогеохимическом – Ca, S, Sr и Cu, сорбционном – Al, K, Mg, Ti и Cr, кислородном – Fe и хемосорбционном – Mn, Ba, P, Zn и Ni. Пиковые концентрации Si и Zr определены на механическом барьере в профиле всех типов почв. На биогеохимическом барьере в дерновых и болотных почвах закрепляются Ca, S, Cu и Sr. На сорбционном барьере во всех типах почв установлены повышенные концентрации Al, K, Mg, Ti и Cr. Действие кислородного и хемосорбционного барьеров проявляется в луговых и перегнойно-глеевых почвах.

**Ключевые слова:** заповедник «Большая Кокшага», пойма, Fluvisols, парагенетические ассоциации, типоморфные элементы, тяжелые металлы и металлоиды

DOI: 10.55959/MSU0579-9414.5.79.5.3

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из фундаментальных и прикладных задач геохимии ландшафтов является выявление геохимических барьеров (ГХБ) [Васильев, Романова, 2014; Водяницкий и др., 2009; Геохимические барьеры..., 2002; Глазовская, 2012; Добровольский, 1997; Перельман, Касимов, 1999], формирование которых связано с субвертикальной миграцией растворов в почвах (радиальные ГХБ), а также с движением вод в субгоризонтальном направлении на границе элементарных ландшафтов (латеральные ГХБ). Их анализ позволяет определить условия закрепления химических элементов, в том числе тяжелых металлов и металлоидов, установить направления и пути их миграции, а также закономерности распределения и аккумуляции [Геохимические барьеры..., 2002].

Формирование ГХБ тесно связано с парагенезом, т. е. с совместной концентрацией химических элементов в различных компонентах ландшафтов, обусловленной единым процессом [Геохимические барьеры..., 2002; Касимов и др., 2019; Перельман, Касимов, 1999]. Изучение парагене-

тических ассоциаций, являющееся одной из главных задач геохимии [Перельман, Касимов, 1999], позволяет установить: а) причины формирования геохимических аномалий, как в природных, так и в техногенных ландшафтах, б) типоморфные (ведущие) элементы, наиболее активно мигрирующие и накапливающиеся в различных компонентах ландшафта, определяющие концентрацию других, геохимическую особенность системы, а также направленность почвообразовательных процессов.

Благодаря многолетним исследованиям накоплен обширный фактический материал по формированию ГХБ и установлению парагенетических ассоциаций элементов [Власов, Касимов, 2016; Геохимические барьеры..., 2002; Глазовская, 2012; Касимов и др., 2019; Kosheleva et al., 2014; Naruna et al., 2017; Enang et al., 2020; Sysuev, 2021], что позволило решить ряд фундаментальных и прикладных вопросов в области экологической геохимии ландшафтов. Актуальность нашей работы определяется отсутствием подобных исследований на территории Республики Марий Эл.

Цель работы – оценка геохимических особенностей аллювиальных почв среднего течения р. Большой Кокшаги. Для ее достижения были решены следующие задачи: 1) установлены парагенетические ассоциации элементов в аллювиальных почвах и конкреционных новообразованиях; 2) выявлены ведущие (типоморфные) элементы; 3) выделены классы радиальных геохимических барьеров.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Информационной основой для установления парагенетических ассоциаций и радиальных ГХБ послужили данные многолетних исследований [Исаев, 2008; Исаев и др., 2022; Isaev et al., 2023] аллювиальных почв, сформировавшихся в пойме среднего течения р. Большой Кокшаги в пределах территории одноименного заповедника (рис. 1), названия которых приводятся в соответствии с [Классификация и диагностика..., 1977]. Дополнительно провели исследование конкреционных новообразований (округлых ортштейнов диаметром от 0,5 до 9 мм), выделенных из слоев 0–10, 10–20 и 20–40 см восьми экотопов луговых почв.

Заповедник «Большая Кокшага» расположен в пределах лесной зоны Русской равнины подзоны хвойно-широколиственных лесов Ветлужско-Унженской географической провинции Ветлужско-Кокшагского полесского района Оршано-Кокшагской флювиогляциальной равнины [Васильева, 1979]. На его территории преобладают аккумулятивные формы рельефа, представленные речными долинами и задровыми равнинами.

Протяженность р. Большой Кокшаги, которая является левым притоком р. Волги и берет начало в Кировской области, составляет 294 км. Литологическая основа ее бассейна представлена покровными валунными и лессовидными суглинками, глинами и лессами [Колеватых, 2010]. В пределах Республики Марий Эл протяженность реки составляет 156 км, а литологическая основа представлена мощной толщей древнеаллювиальных и современных аллювиальных песков и супесей [Смирнов, 1968]. Долина реки имеет хорошо выраженную двухстороннюю почти симметричную пойму шириной до 3 км. Поверхность ее неровная, грядово-западинная, заболоченная, прорезанная старицами.



Рис. 1. Расположение заповедника «Большая Кокшага» на территории Республики Марий Эл (слева) с указанием мест отбора проб почвы (справа), выделенных квадратом

Fig. 1. Location of the Bolshaya Kokshaga Nature Reserve within the territory of the Republic of Mari El (left) with indication of soil sampling sites (right) highlighted by a square

В пойменных лесах доминируют дубово-липовые фитоценозы с примесью вяза гладкого (*Ulmus laevis* Pall.), осины (*Populus tremula* L.), березы пушистой (*Betula alba* L.) и ольхи черной (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn.) [Исаев, 2008]. Почвенный покров пойм представлен аллювиальными дерновыми кислыми (Eutric Fluvisols), луговыми кислыми (Gleyic Fluvisols), перегнойно-глеевыми (Pantogleyic Fluvisols) и иловато-торфяными (Subaquatic Fluvisols) почвами.

Дерновые кислые почвы (шесть экотопов 30 образцов), формирующиеся преимущественно в прирусловой части поймы, имеют маломощный профиль, гумусовый горизонт составляет от 10 до 30 см. Ниже зачастую залегают песчаные отложения, почти не обнаруживающие признаков развития почвенных процессов. Они имеют легкий гранулометрический состав, ожелезнение профиля отсутствует. Уровень грунтовых вод находится глубже 200 см, продолжительность затопления составляет от 23 до 35 дней.

Луговые кислые почвы (11 экотопов 55 образцов), имеющие тяжелый гранулометрический состав, занимают центральную область поймы. Гумусовый горизонт мощностью 10–15 см хорошо оструктурен, ореховато-зернистый, рыхлый, насыщен мелкими корнями растений. Под ним залегает более уплотненный переходный гумусово-иллювиальный горизонт (10 см), часто с признаками оглеения и/или ожелезнения в виде охристых или сизых примазок, реже дробовин различного размера (от 0,25 до 9 мм). Ниже находится сильноуплотненный иллювиальный горизонт, оглеенный с пятнами ожелезнения. Мощность профиля не превышает, как правило, 80–90 см; подстилаются они рыхлыми оглеенными песчаными отложениями, затапливаются на 30–35 дней.

Болотные почвы формируются в центральной и притеррасной частях поймы при уровне грунтовых вод, достигающем дневной поверхности. Срок их затопления превышает 40 дней. Перегнойно-глеевые почвы (шесть экотопов 30 образцов) имеют двучленное строение профиля: минеральные горизонты чередуются с высокоминерализованными торфяными. Они бесструктурные, вязкие, сильнооглеенные с ржавыми примазками. Иловато-торфяные почвы (два экотопа 10 образцов) имеют незначительное распространение и представлены высокозольным торфяным материалом разной степени разложения.

Валовое содержание элементов определяли в научно-исследовательском центре «ГеоЛаб» Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета с помощью рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра S8 Tiger (Bruker, Германия) по стандартизированной методике Geoquant® фирмы Bruker. Величину потери при прокаливании (ППП) определяли согласно ГОСТ 23740–2016. Для оценки степени обогащения ортштейнов относительно мелкозема почв рассчитывали коэффициент обогащения ( $K_o$ ):  $K_o = C_{орт} : C_{мелк}$ , где  $C_{орт}$  и  $C_{мелк}$  – содержание химического элемента в ортштейне и мелкоземе соответственно. Коэффициенты радиальной дифференциации ( $R$ ) элементов в профиле почв рассчитывали согласно [Перельман, Касимов, 1999].

Статистическую обработку данных провели с использованием кластерного и регрессионного анализов в пакете прикладных программ Statistica 6.0. С помощью кластерного анализа установили наличие групп, в которых элементы показывают генетическую близость накопления – формируют геохимические парагенезисы, определили ведущие (типоморфные). Для оценки связи между элементами использовали коэффициент корреляции Спирмена ( $r_s$ ). С помощью регрессионного анализа оценивали функциональную зависимость между элементами и ее форму, которую определяли путем

подбора функции, наилучшим образом аппроксимирующей исходные данные, представленную на графиках в виде тренда. Для оценки точности модели использовали коэффициент детерминации  $R^2$ . Выделение радиальных ГХБ проводили по физико-химическим свойствам и механизмам закрепления на них элементов на основе [Глазовская, 2012].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Парагенетические ассоциации элементов.** В аллювиальных почвах среднего течения р. Большой Кокшаги было установлено содержание 34 химических элементов, из которых наиболее распространенными являются 22 [Isaev et al., 2023]. Здесь анализируются только 18 элементов, чья встречаемость составляет более 95% (в расчет не берутся Rb, As, V и Cl).

По результатам группировки химических элементов по степени геохимической сопряженности выявили наличие четырех кластеров (рис. 2А) с анализом связей между элементами внутри каждого из них. Так, с содержанием Al тесно ассоциированы K, Mg, Ti и Cr, с Fe – Mn, Ba, P, Zn и Ni, с органическим веществом – по величине ППП – Ca, S, Sr и Cu. Данные связи аппроксимирует уравнение вида  $Y = a \cdot X^b$ , параметры которого представлены в табл. 1.

Группу элементов, ассоциированных с Al, по геохимической классификации можно отнести к литофильным. Их сродство в аллювиальных почвах обусловлено наличием глинистого вещества и формированием сорбционного ГХБ [Васильев, Романова, 2014], что подтверждается данными корреляционного анализа содержания этих элементов с содержанием пылеватых и илистых частиц (табл. 2). Накопление Ca, S, Sr и Cu связано с поступлением и миграцией органического вещества (величина ППП). Вместе с тем следует отметить, что Sr формирует более тесную связь с содержанием Ca ( $r_s = 0,63$ ,  $p < 10^{-5}$ ). Содержание элементов этого кластера статистически не связано с гранулометрическим составом (см. табл. 2).

Характер взаимоотношений между элементами, связанными с Fe, подробно рассмотрен в [Васильев, Романова, 2014; Водяницкий, 2008; Водяницкий и др., 2008; Barrón, Torrent, 2013; Michael et al., 2012]. В частности установлено, что Fe выступает в роли фазы-носителя Mn, P, Ba, Zn и Ni. Известно [Добровольский, 1997], что около 50% всего количества металлов связано с гидроксидами Fe, а у Mn в гумидных корах выветривания формируются вторичные геохимические барьеры в форме гидроксидов Fe, приводящие к формированию ортштейнов [Юдович, Кетрис, 2013]. Связь Mn с Fe в почвах может быть обусловлена их совместным осаждением на окислительном барьере, а Zn и Ni – миграцией

в кислых водах окислительной и восстановитель-  
но-глеевой обстановках, что способствует их за-  
креплению (гидр)оксидами Fe [Водяницкий, 2008;  
Водяницкий и др., 2009] в железомарганцевых кон-  
крециях (дробовинах). Содержание Fe, Mn и Ba до-  
стоверно связано с илом, а Zn и Ni – с пылеватыми  
частицами (см. табл. 2). Фосфор не проявляет связи  
с гранулометрическим составом.

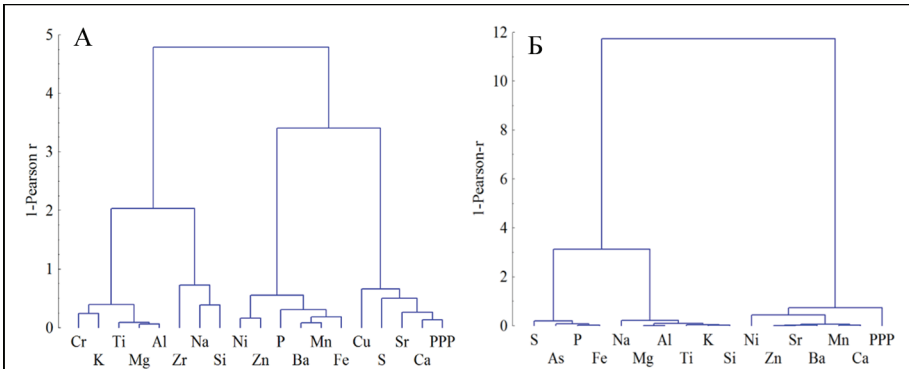


Рис. 2. Дендрограммы сходства содержания химических элементов и величины ППП по изменчивости их содержания в почве (А) и Fe–Mn ортштейнах (Б), построенные способом Варда

Fig. 2. Dendrograms of the similarity of the content of chemical elements and the PPP value in terms of the variability of their content in soil (A) and Fe–Mn ortsteins (Б), constructed by the Ward method

Таблица 1

**Значения параметров функции ( $Y = a \cdot X^b$ ), описывающей влияние различных фаз-носителей на содержание химических элементов, и значения коэффициентов корреляции Спирмена**

| Фаза-носитель<br>(Y) | Элемент (X) | Параметр уравнения   |      | Значение $R^2$ | $r_s$ |
|----------------------|-------------|----------------------|------|----------------|-------|
|                      |             | a                    | b    |                |       |
| Fe                   | Mn          | 0,01                 | 2,97 | 0,918          | 0,88  |
|                      | P           | 9,54                 | 1,29 | 0,677          | 0,71  |
|                      | Ba          | 4,14                 | 1,31 | 0,787          | 0,77  |
|                      | Zn          | 7,41                 | 0,66 | 0,731          | 0,76  |
|                      | Ni          | 9,47                 | 0,55 | 0,759          | 0,80  |
| Al                   | K           | 0,58                 | 0,70 | 0,667          | 0,74  |
|                      | Mg          | 0,06                 | 1,22 | 0,920          | 0,93  |
|                      | Ti          | 0,05                 | 1,04 | 0,913          | 0,92  |
|                      | Cr          | 11,3                 | 0,61 | 0,581          | 0,72  |
| ППП                  | Ca          | 1,82                 | 0,61 | 0,776          | 0,87  |
|                      | S           | $3,4 \times 10^{-3}$ | 1,75 | 0,824          | 0,77  |
|                      | Sr          | 25,70                | 0,56 | 0,448          | 0,42  |
|                      | Cu          | 31,40                | 0,30 | 0,517          | 0,80  |

Примечание: содержание Mn, K, Mg, Ti и Ca выражено в г/кг, остальных элементов – в мг/кг. Значения  $r_s$  достоверны при  $p < 0,0001$ .

Совершенно по-другому формируются геохимические сопряжения между Si (X, г/кг), Na и Zr. Выявленные зависимости аппроксимируются следующими уравнениями регрессии, графическое изображение которых приведено на рис. 3:

$$\begin{aligned} Na &= 10,1 \cdot 10^{-4} (467 - X)^{2,39} \times \\ &\times \exp \{ -2,07 \cdot 10^{-2} (467 - X) \}; \quad R^2 = 0,682 \end{aligned} \quad (1)$$

Таблица 2

**Коэффициенты корреляции Спирмена ( $r_s$ ) содержания химических элементов  
с гранулометрическим составом аллювиальных почв**

| Кластер | Элемент | Фракции гранулометрического состава |              |              |
|---------|---------|-------------------------------------|--------------|--------------|
|         |         | Песок                               | Пыль         | Ил           |
| 1       | Al      | <b>-0,73</b>                        | <b>0,66</b>  | <b>0,52</b>  |
|         | K       | <b>-0,46</b>                        | <b>0,39</b>  | <b>0,38</b>  |
|         | Mg      | <b>-0,65</b>                        | <b>0,55</b>  | <b>0,59</b>  |
|         | Ti      | <b>-0,73</b>                        | <b>0,67</b>  | <b>0,48</b>  |
|         | Cr      | <b>-0,49</b>                        | <b>0,43</b>  | <b>0,39</b>  |
| 2       | Sr      | -0,15                               | 0,20         | -0,10        |
|         | Ca      | -0,17                               | 0,26         | -0,24        |
|         | S       | 0,20                                | -0,10        | <b>-0,41</b> |
|         | Cu      | -0,28                               | <b>0,39</b>  | -0,25        |
| 3       | Fe      | <b>-0,58</b>                        | <b>0,47</b>  | <b>0,61</b>  |
|         | Mn      | <b>-0,36</b>                        | <b>0,21</b>  | <b>0,63</b>  |
|         | P       | -0,18                               | 0,16         | 0,12         |
|         | Ba      | <b>-0,41</b>                        | <b>0,32</b>  | <b>0,43</b>  |
|         | Zn      | <b>-0,44</b>                        | <b>0,44</b>  | 0,19         |
|         | Ni      | <b>-0,55</b>                        | <b>0,51</b>  | <b>0,34</b>  |
| 4       | Si      | <b>0,41</b>                         | <b>-0,48</b> | 0,05         |
|         | Na      | -0,12                               | 0,03         | <b>0,36</b>  |
|         | Zr      | -0,07                               | 0,08         | 0,01         |

Примечание: жирным шрифтом выделены значения, достоверные при  $p < 0,05$ .

$$Zr = 25,9 \cdot 10^{-3} (467 - X)^{2,38} \times \exp\{-1,77 \cdot 10^{-2} (467 - X)\}; R^2 = 0,690 \quad (2)$$

Следует отметить, что для Zr связь установлена при его содержании менее 300 мг/кг, при более высоких величинах связь слабая. Учитывая, что Zr является инертным малоподвижным элементом [Перельман, Касимов, 1999], значения более 300 мг/кг можно назвать «памятью» о прошлых эпохах седиментогенеза в истории формирования почв.

Как видно из рис. 3, тренд имеет куполообразный вид с левосторонней асимметрией: в дерновых почвах с увеличением концентрации Si содержание Na и Zr резко снижается, в болотных и луговых, наоборот, плавно возрастает. В дерновых почвах Na и Zr обнаруживают сродство с Al ( $r_s - 0,82$  и  $0,86$  соответственно,  $p < 0,0001$ ), что, скорее всего, обусловлено их вхождением в состав глинистого вещества. Na проявляет слабую связь с илистыми частицами, содержание Zr не связано с гранулометрическим составом (см. табл. 2).

Помимо выделенных парагенных ассоциаций необходимо указать на ряд установленных связей между содержанием элементов, входящих в различные кла-

стеры, функциональную зависимость между которыми можно представить в виде следующих уравнений:

$$Si = 320 \cdot \exp(-4,83 \cdot 10^{-2} \cdot X_1) + 113,3; R^2 = 0,908, (3)$$

$$Al = 71,6 \cdot 10^{-4} (467 - X_2)^{2,16} \times \exp\{-11,5 \cdot 10^{-3} (467 - X_2)\}; R^2 = 0,854 \quad (4)$$

$$Fe = 310 \cdot \exp(-4,77 \cdot 10^{-3} X_2) - 28,7; R^2 = 0,866 \text{ (дерновые и луговые почвы)} \quad (5)$$

где  $X_1$  – величина ППП, %;  $X_2$  – содержание Si, г/кг;  $R^2$  – коэффициент детерминации.

Связь Al, а также элементов, входящих с ним в один кластер, с Si отображает куполообразная кривая. Левое «крыло» тренда представлено иловаторфяными и перегнойно-глеевыми почвами, правое – дерновыми, центральная часть – луговыми. Точка перегиба приходится на величину содержания Si 225–275 г/кг. Совершенно по-другому проявляется связь между содержанием Fe и Si: в луговых и дерновых почвах отчетливо прослеживается снижение концентрации Fe с ростом содержания Si. В иловаторфяных почвах его концентрация изменяется сла-

бо, а в перегнойно-глеевых, с лучшими условиями аэрации, начинает постепенно увеличиваться.

Приведенные выше уравнения связи величины ППП с Si, а также Si с Al, Na и Zr показывают, в первом случае, что при приближении величины ППП к нулевому значению содержание Si стремится к

433 г/кг. Схожие значения были получены при анализе песков береговых отмелей, где величина ППП достигает 0,41%, а содержание Si – 454 г/кг [Isaev et al., 2023]. Во втором – критическое содержание Si (467 г/кг), при котором концентрация других элементов стремится к нулю.

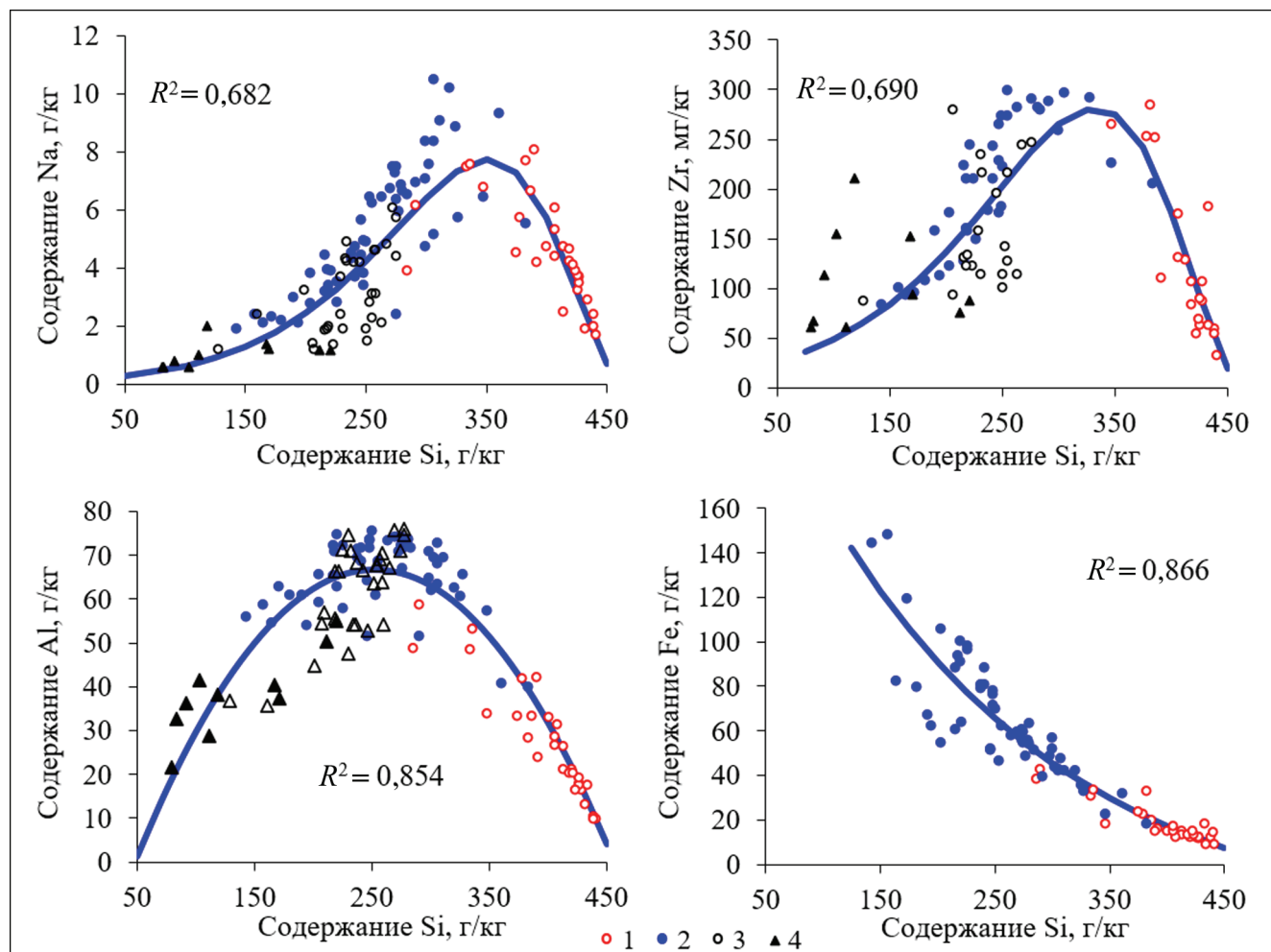


Рис. 3. Зависимость содержания Na, Zr, Al и Fe от Si:

1 – дерновые почвы; 2 – луговые; 3 – перегнойно-глеевые; 4 – иловато-торфяные;  $R^2$  – коэффициент детерминации

Fig. 3. Dependence of Na, Zr, Al and Fe content on Si:

1 – turf soils; 2 – meadow soils; 3 – humus-gley soils; 4 – silt-peat soils;  $R^2$  – coefficient of determination

Причина неоднозначного взаимодействия Al, K, Mg, Ti и Cr с Si в болотных почвах может быть обусловлена их гранулометрическим составом. Установлен особый характер связи содержания Si ( $Y$ , г/кг) с илистой фракцией ( $X$ , %) в разрезе каждого типа аллювиальных почв (рис. 4). В дерновых почвах с увеличением доли ила и, соответственно, уменьшением песчаной фракции, снижается содержание Si. Подобных зависимостей в луговых почвах не обнаружено. В болотных, наоборот, с увеличением доли илистой фракции возрастает и содержание Si с выходом на плато на уровне 10% без наличия связей с песчаной и пылевой фракциями. Точкой,

где сходятся тренды болотных и дерновых почв, является значение содержания Si в 250 г/кг. При этом значении происходит и смена влияния Si на Al и сопряженных с ним элементов: K, Mg, Ti и Cr и сменой знака с положительного на отрицательное. В луговых почвах связь содержания этих элементов с илистой фракцией отсутствует, а в дерновых она прямая положительная. Это не противоречит имеющимся представлениям: в почвах гидроморфного ряда растворы или осадки соединений Al являются геохимическими ловушками для растворенных соединений кремнезема, и, наоборот, осадки аморфного кремнезема сорбируют глинозем [Ковда, 1985].

При совместной миграции с полуторными окислами соединения кремнезема участвуют в формировании глинистых минералов.

В болотных почвах связь Si, Al, K и Na, может быть обусловлена вхождением их в состав минерала ортоклаза ( $K_2Al_2Si_6O_{16}$ ), мусковита  $K_2[Si_6Al_2]Al_4O_{20}(OH)_4$  или альбита ( $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ ), трудно поддающегося выветриванию [Перельман, Касимов, 1999]. Связь Si, Na и Zr может быть обусловлена образованием устойчивой промежуточной фазы  $ZrSiO_4$  в физико-химической системе  $ZrO_2-SiO_2$  [Гавриленко, Сахоненко, 1986], а также наличием в луговых и болотных почвах ряда минералов (власовит, эльпидит, гейдоннеит, нормандит и др.), содержащих эти элементы, которые могли поступить в долину р. Большой Кокшаги с Кольско-Карельской минералого-геохимической провинции (Хибины) с моренными отложениями ледников, а затем, в результате эрозионно-аккумулятивных процессов, с аллювиальными отложениями принять участие в формировании пойменных почв.

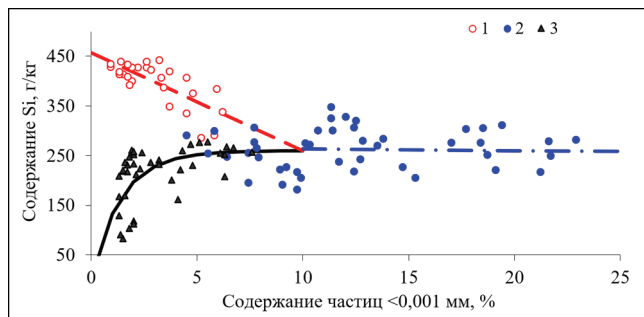


Рис. 4. Зависимость содержания Si от илистой фракции в различных типах аллювиальных почв. Пунктирная линия представляет тренд для дерновых почв, штрихпунктирная – луговых, сплошная – болотных; 1 – дерновые почвы; 2 – луговые; 3 – перегнойно-глеевые и иловато-торфяные

Fig. 4. Dependence of Si content on the silty fraction in various types of alluvial soils. The dotted line represents the trend for turf soils, the dashed line for meadow soils, the solid line for swamp soils; 1 – turf soils; 2 – meadow soils; 3 – humus-gley and silt-peat soils

**Парагенетические ассоциации элементов в Fe–Mn ортштейнах.** В ортштейнах луговых почв установлено содержание 21 элемента, но наиболее распространенными являются 16, которые по усредненной концентрации формируют следующий ранговый ряд:  $Fe > Si > Mn > Al > Ba > P > Ca > K > Mg > Ti > Na > S > Ni > Zn > As > Sr$  (табл. 3). По сравнению с мелкоземом почвы они накапливают Ba ( $K_o = 15,3$ ), P ( $K_o = 6,5$ ), Mn ( $K_o = 6,0$ ), Fe ( $K_o = 1,8$ ), As ( $K_o = 1,6$ ), S ( $K_o = 1,4$ ) и Ni ( $K_o = 1,3$ ), что свидетельствует об активной миграции и накоплении этих элементов.

Характер формирующихся связей между элементами в Fe–Mn ортштейнах отличается от такового в мелкоземе, выделено три парагенетические ассоциации (см. рис. 2Б). Первая представлена Si–Al–K–Na–Mg–Ti, вторая – Fe–P–S–As и третья – Ca–Mn–Ba–Sr–Zn–Ni, в которой синергизм элементов проходит при участии органического вещества (микроколоний бактерий), выраженного через величину ППП. Связи между элементами внутри ассоциаций достоверные ( $p < 0,05$ ).

Таблица 3

**Статистические показатели величины потери при прокаливании и содержания химических элементов в Fe–Mn ортштейнах**

| Элемент, размерность | Значение статистического показателя |       |       |       |           |       |
|----------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-----------|-------|
|                      | $n$                                 | $M_x$ | max   | min   | $C_v$ , % | $K_o$ |
| ППП, %               | 8                                   | 25,2  | 28,5  | 18,4  | 14,8      | –     |
| Fe, г/кг             | 8                                   | 151,2 | 179,7 | 125,9 | 15,4      | 1,8   |
| Si, г/кг             | 8                                   | 126,5 | 186,8 | 90,8  | 28,4      | 0,7   |
| Mn, г/кг             | 8                                   | 71,4  | 134,2 | 16,4  | 72,5      | 6,0   |
| Al, г/кг             | 8                                   | 39,7  | 48,4  | 31,3  | 17,7      | 0,7   |
| Ba, г/кг             | 8                                   | 17,6  | 29,8  | 6,4   | 56,9      | 15,3  |
| P, г/кг              | 8                                   | 14,9  | 18,3  | 12,8  | 16,1      | 6,5   |
| Ca, г/кг             | 8                                   | 9,7   | 11,8  | 7,8   | 17,6      | 0,9   |
| K, г/кг              | 8                                   | 7,1   | 10,0  | 5,5   | 23,5      | 0,9   |
| Mg, г/кг             | 8                                   | 6,2   | 7,8   | 4,7   | 21,1      | 0,6   |
| Ti, г/кг             | 8                                   | 2,5   | 3,6   | 1,8   | 23,9      | 0,8   |
| Na, г/кг             | 8                                   | 1,5   | 2,7   | 1,0   | 44,7      | 0,6   |
| S, г/кг              | 8                                   | 0,4   | 0,5   | 0,3   | 18,7      | 1,4   |
| Ni, мг/кг            | 7                                   | 131,9 | 189,0 | 49,0  | 46,4      | 1,3   |
| Zn, мг/кг            | 8                                   | 85,1  | 141,0 | 33,0  | 53,2      | 0,4   |
| As, мг/кг            | 7                                   | 44,0  | 52,0  | 36,0  | 13,8      | 1,6   |
| Sr, мг/кг            | 7                                   | 37,7  | 51,0  | 22,0  | 30,7      | 0,5   |

Примечание:  $n$  – объем выборки, ППП – потеря при прокаливании,  $M_x$  – среднее значение, max и min – максимальное и минимальное значения,  $C_v$  – коэффициент вариации,  $K_o$  – коэффициент обогащения.

Как видно из рисунка 2Б, в ортштейнах между Si и Al, Fe и S, а также Ca и Mn формируются прямые связи, чего не наблюдается в мелкоземе почв. Тогда как парагенез между Fe и Mn, установленный в почве, в конкрециях отсутствует, что подтверждается литературными данными [Водяницкий, 2008; Manseau et al., 2002], поскольку Fe и Mn неравномерно распределены в пределах одного ортштейна. Парагенез Mn и Ca обусловлен тем, что в оболочке крупных ортштейнов могут присутствовать зерна карбонатов [Manseau et al., 2002]. Процесс захвата

Si, Al, K, Na, Mg и Ti связан, как известно [Аристовская, 1980], с включением обломков минералов почвообразующей породы в состав конкреций, которые оказываются сцементированными друг с другом гидроокисями Fe и Mn. Таким образом, характер формирующихся связей в мелкоземной аллювиальной почве и в конкрециях не всегда совпадает. Этот вопрос требует дальнейшей глубокой проработки.

Проведенный анализ позволяет констатировать, что в аллювиальных почвах типоморфным элементом, что особенно четко проявляется в типе луговых и перегнойно-глеевых, является Fe, с которым образуют одно геохимическое семейство Mn, P, Ba, Zn и Ni. С геохимической точки зрения пойма реки представляет характерную картину миграции этих элементов, которая проявляется в их концентрации в почвенных новообразованиях и пределах варьирования их содержания в почве [Исаев, 2008, Isaev et al., 2023]. Это явление характерно для пойм многих равнинных рек, что находит подтверждение в ряде работ [Васильев, Романова, 2014; Добровольский, 2005].

**Вертикальная (радиальная) дифференциация элементов и геохимические барьеры.** Вертикальную дифференциацию элементов рассмотрим на примере ведущих в каждом из кластеров, выделенных на рис. 2А: ППП, Si, Al и Fe, а также ряда других, иллюстрирующих некоторые яркие ее особенности. Так, распределение величины ППП, а с ней Ca, S и Cu в аллювиальных почвах имеет регрессивно-аккумулятивный характер с максимальными значениями в верхнем слое, представленном гумусово-аккумулятивным горизонтом (рис. 5). В перегнойно-глеевых и иловато-торфяных почвах обнаруживается второй максимум этих элементов, приуроченный к высокозольным торфяным залежам (с величиной ППП > 40%), что особенно выражено для S, чье содержание в таковых может достигать 4,5–11,3 г/кг [Isaev et al., 2023]. Содержание Cu в луговых почвах слабо дифференцировано по профилю, в болотных типах максимум приходится на слой 40–60 см.

Содержание Si в дерновых и луговых почвах изменяется обратно пропорционально величине ППП, так как литологический профиль этих почв характеризуется облегчением гранулометрического состава в нижних горизонтах [Исаев и др., 2022]. В перегнойно-глеевых и иловато-торфяных почвах максимум содержания Si, а также ассоциированных с ним элементов (Al, Mg, Ti и Cr), приходится на слои почвы 20–40 и 40–60 см, которые имеют более тяжелый гранулометрический состав по сравнению с остальными. Содержание Na в луговых и болотных почвах с глубиной возрастает. Распределение Al, а с ним и K, Na, Mg, Ti и Cr по профилю дерновых почв имеет равномерно-аккумулятивный характер. В луговых

и болотных почвах максимум содержания этих элементов приходится на слои 20–40 и 40–60 см.

Содержание Fe и связанных с ним элементов в дерновых почвах, развивающихся без влияния грунтовых вод, носит регрессионно-аккумулятивный характер. В других типах почв наблюдается максимум в слое 10–20 см, особенно четко это прослеживается по концентрации Mn в луговых почвах, резкое перераспределение которого указывает на формирование слабоокислительной обстановки, что является индикатором окислительно-восстановительной зональности [Перельман, Касимов, 1999].

Особый интерес вызывает распределение по профилю почв Zr, который отличается слабой подвижностью в любой геохимической обстановке [Перельман, Касимов, 1999], так как находится в ней преимущественно в составе устойчивых минералов, слабо поддающихся разрушению в процессе почвообразования (циркона) [Гавриленко, Сахоненко, 1986]. В профиле всех типов аллювиальных почв отмечаются пиковые концентрации Zr, обусловленные составом аллювиальных отложений, в которых его содержание может достигать 2877 мг/кг [Исаев и др., 2020].

Основываясь на результатах проведенного выше анализа, можно выделить следующие ГХБ: механический, биогеохимический, сорбционный, кислородный и хемосорбционный. Кислотно-щелочной ГХБ в аллювиальных почвах не формируется [Исаев, 2008], так как они мало различимы по значениям фактической кислотности, величина которой изменяется от слабокислой до нейтральной реакции ( $C_p = 8,1\%$ ). Ни тип почвы ( $p = 0,07$ ), ни слой ( $p = 0,36$ ) не оказывают достоверного влияния на ее величину.

Рассмотрим проявление каждого ГХБ в различных типах почв. Почвенный покров поймы обязан своим происхождением действию в первую очередь механического барьера, благодаря которому в результате снижения скорости водных потоков латерального направления происходило отложение аллювия разного гранулометрического и химического состава. Механическая миграция зависит преимущественно от величины частиц минералов и пород, их плотности, скорости движения вод, тогда как химические свойства элементов не имеют значения [Перельман, Касимов, 1999]. Действие этого барьера будет проявляться до тех пор, пока поверхность поймы не выйдет из зоны затопления. Все рассмотренные типы почв сформировались в результате действия механического барьера, обусловленного неоднородностью поверхности поймы, сила проявления которого, выраженная в количестве и химическом составе аллювия, связана с удалением от русла реки и напряженностью эрозионно-аккумулятивных процессов [Исаев и др., 2020].

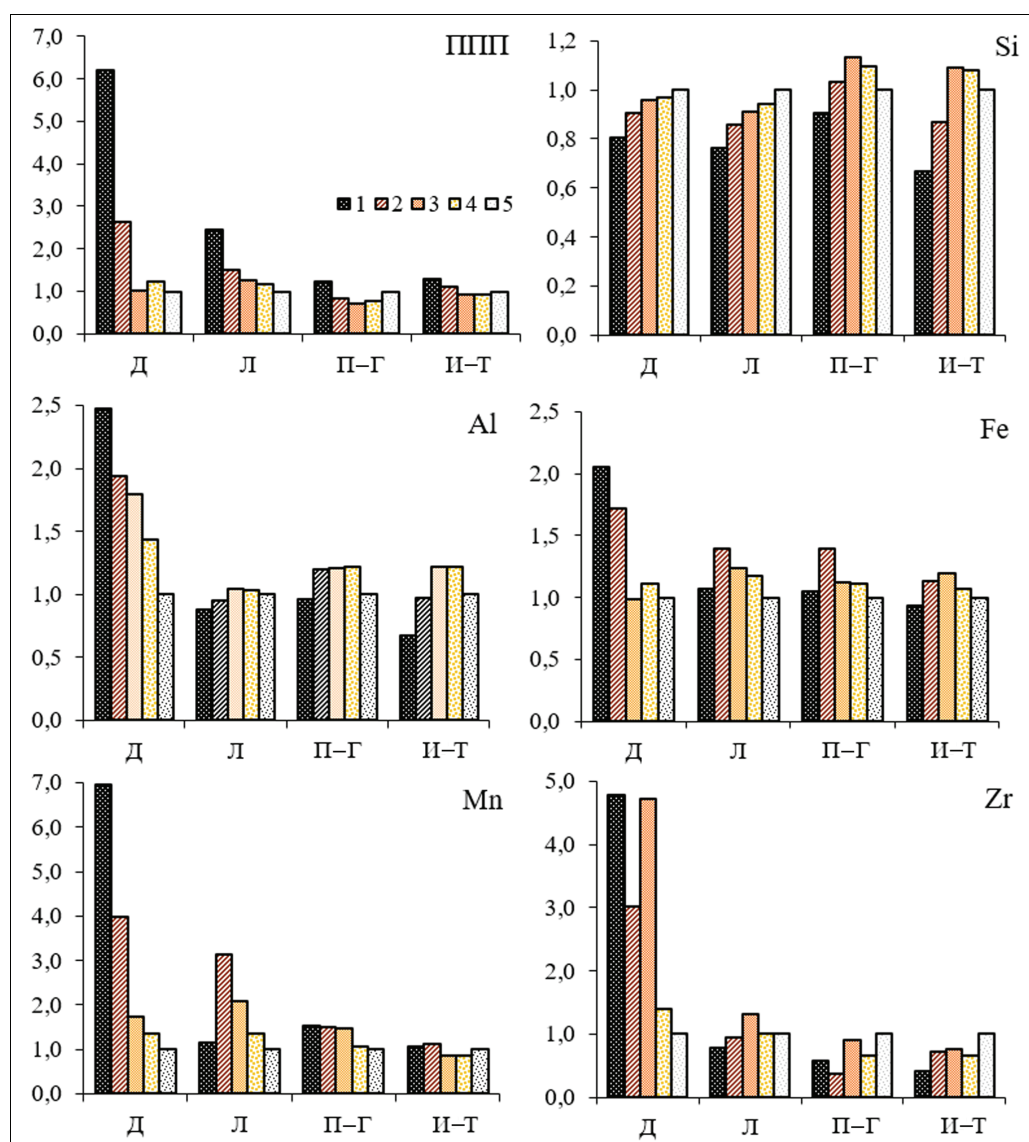


Рис. 5. Величина коэффициента радиальной дифференциации  $R$  ведущих элементов, величины ППП, а также Mn и Zr по градиенту глубины: Д – дерновые; Л – луговые; П-Г – перегнойно-глеевые; И-Т – иловато-торфяные; 1 – слой почвы 0–10 см; 2 – 10–20 см; 3 – 20–40 см; 4 – 40–60 см; 5 – 60–80 см

Fig. 5. The value of the radial differentiation coefficient  $R$  of leading elements, the PPP values, as well as Mn and Zr along the depth gradient: Д – turf soils; Л – meadow soils; П-Г – humus-gley soils; И-Т – silt-peat soils; 1 – soil layer 0–10 cm, 2 – 10–20 cm, 3 – 20–40 cm, 4 – 40–60 cm; 5 – 60–80 cm

Особенности аллювиального седиментогенеза в процессе латеральной дифференциации вещества во всех типах аллювиальных почв можно диагностировать по радиальному распределению некоторых элементов. Например, содержание Zr в профиле имеет несколько пиков во всех типах аллювиальных почв. Максимум содержания Si в дерновых и луговых почвах приходится на нижние слои, в перегнойно-глеевых и иловато-торфяных почвах – на слои 20–40 и 40–60 см. Приведенные примеры связаны с изменением условий седиментации, вызванной блужданием русла реки по дну долины.

Действие сорбционного ГХБ проявляется в дерновых почвах, в профиле которых нет признаков гидроморфизма, и связано со сродством K, Na, Mg, Ti,

Zr и Sr к Al. В этих почвах распределение большинства элементов имеет регрессивно-аккумулятивный тип: максимальное содержание приходится на верхний 10-сантиметровый слой, который соответствует гумусовому горизонту. В луговых и болотных типах почв на сорбционном барьере происходит осаждение K, Mg, Ti и Sr, ассоциированных с Al, а также Na и Zr, ассоциированных с Si. Распределение частиц физической глины в этих типах почв соответствует максимальным концентрациям в них элементов [Исаев и др., 2022].

Действие кислородного ГХБ в луговых и перегнойно-глеевых почвах проявляется в зоне внутрипочвенного испарения (преимущественно в слое почвы 10–20 см) в области капиллярной каймы

(привнос двухвалентного Fe капиллярными водами). Механизм его действия хорошо описан [Добровольский, 2005; и др.]. Вместе с Fe в результате парагенеза накапливаются и другие элементы: Mn, Ba, P, Zn, Ni, что является проявлением хемосорбционного ГХБ, действие которого приводит к прочному закреплению (гидр)оксидами Fe некоторых опасных тяжелых металлов и металлоидов.

Биогеохимический (органоминеральный) барьер формируется во всех типах аллювиальных почв в верхнем 10-сантиметровом слое, а также в нижних высокозольных торфяных слоях иловато-торфяных и перегнойно-глеевых почв, где происходит закрепление Ca, S, Sr и Cu.

Таким образом, в различных типах аллювиальных почв могут формироваться различные типы и сочетания ГХБ, что обусловлено особенностями пойменного режима реки, почвенно-геохимической характеристикой приречного ландшафта. Это подтверждает многочисленные выводы о роли аллювиальных почв как ГХБ на пути миграции тяжелых металлов и металлоидов с водораздельных территорий [Водяницкий и др., 2009, Добровольский, 2005].

### ВЫВОДЫ

В аллювиальных почвах среднего течения р. Большой Кокшаги ведущим (типоморфным) химическим элементом является Fe, с которым ассоциированы Mn, Ba, P, Zn и Ni. С геохимической точки зрения пойма представляет характерную картину миграции этих элементов, что подтверждается их накоплением в ортштейнах луговых почв относительно мелкозема (коэффициент обогащения Ba – 15,3; P – 6,5; Mn – 6,0 Fe – 1,8, Ni – 1,3).

С содержанием Si в луговых и болотных типах почв ассоциированы Na и Zr, для Zr связь установ-

лена при его содержании менее 300 мг/кг. В болотных типах почв с Si ассоциированы также Al, K, Mg, Ti и Cr. Содержание Ca, S, Sr и Cu во всех типах аллювиальных почв связано с величиной ППП. Al в луговых и болотных типах почв образует геохимическое семейство с K, Mg, Ti и Cr, а в дерновых – еще и с Na и Zr. Получены уравнения регрессии, с высокой долей точности описывающие связи содержания элементов между собой.

В Fe–Mn ортштейнах, выделенных из луговых почв, установлено три парагенетические ассоциации: первая представлена Si–Al–K–Na–Mg–Ti, вторая – Fe–P–S–As и третья – Ca–Mn–Ba–Sr–Zn–Ni, в которой синергизм элементов проходит при участии органического вещества.

В аллювиальных почвах выделены следующие радиальные ГХБ: механический – закрепление Si и Zr, биогеохимический – Ca, S, Sr и Cu, сорбционный – Al, K, Mg, Ti и Cr, кислородный – Fe и хемосорбционный – Mn, Ba, P, Zn и Ni. Механический ГХБ в условиях латерального седиментогенеза проявляется в профиле всех типов почв и связан с пиковыми концентрациями Si и Zr. Биогеохимический барьер проявляется во всех типах аллювиальных почв в верхнем 10-сантиметровом слое, а также в нижних высокозольных торфяных слоях болотных почв, где происходит закрепление Ca, S, Sr и Cu. Сорбционный барьер связан с повышенной концентрацией Al, K, Mg, Ti, Cr и проявляется в луговых и болотных почвах в слое 20–40 и 40–60 см, в дерновых – 0–10 см. Действие кислородного и хемосорбционного ГХБ обнаруживается преимущественно в луговых и перегнойно-глеевых почвах, приводит к закреплению на нем Fe и ассоциированных с ним элементов Mn, Ba, P, Zn и Ni.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аристовская Т.В. Микробиология процессов почвообразования. Л.: Наука, 1980. 187 с.
- Васильев А.А., Романова А.В. Железо и тяжелые металлы в аллювиальных почвах Среднего Предуралья. Пермь: Прокрость, 2014. 231 с.
- Васильева Д.П. Ландшафтная география Марийской АССР. Йошкар-Ола: Марийск. кн. изд-во, 1979. 136 с.
- Власов Д.В., Касимов Н.С. Геохимические аномалии металлов и металлоидов в компонентах ландшафтов в восточной части Москвы: парагенезисы элементов и типология // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2016. № 3. С. 50–57.
- Водяницкий Ю.Н. Сродство тяжелых металлов и металлоидов к фазам-носителям в почвах // Агрохимия. 2008. № 9. С. 87–94.
- Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Власов М.Н. Гидрогенное загрязнение тяжелыми металлами аллювиальных почв г. Пермь // Почвоведение. 2008. № 11. С. 1399–1408.
- Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Власов М.Н. и др. Роль соединений железа в закреплении тяжелых металлов и мышьяка в аллювиальных и дерново-подзолистых почвах в районе г. Пермь // Почвоведение. 2009. № 7. С. 794–805.
- Гавриленко В.В., Сахоненок В.В. Основы геохимии редких литофильных металлов. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1986. 172 с.
- Геохимические барьеры в зоне гипергенеза / под ред. Н.С. Касимова и А.Е. Воробьева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002. 395 с.
- Глазвинская М.А. Геохимические барьеры в почвах равнин, их типология, функциональные особенности и экологическое значение // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2012. № 1. С. 8–14.

- Добровольский В.В. Биосферные циклы тяжелых металлов и регуляторная роль почвы // Почвоведение. 1997. № 4. С. 431–441.
- Добровольский Г.В. Почвы речных пойм центра Русской равнины. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 293 с.
- Исаев А.В. Формирование почвенного и растительного покрова в поймах речных долин Марийского Полесья (на примере территории заповедника «Большая Кокшага»). Йошкар-Ола: Марийский гос. техн. ун-т, 2008. 240 с.
- Исаев А.В., Шарафутдинов Р.Н., Гареев Б.И. Эколого-геохимическая характеристика аллювиальных отложений в средней части р. Большая Кокшага и их роль в формировании почвенного покрова // Научные труды гос. природного заповедника «Большая Кокшага». 2020. Вып. 9. С. 8–29.
- Исаев А.В., Демаков Ю.П., Шарафутдинов Р.Н. Закономерности изменения гранулометрического состава аллювиальных почв в процессе развития пойм рек // Вестник Поволжского гос. техн. ун-та. Сер.: Лес. Экология. Природопользование. 2022. № 2. С. 80–93. DOI: 10.25686/2306-2827.2022.2.80.
- Касимов Н.С., Лычагин М.Ю., Чалов С.Р. и др. Парагенетические ассоциации химических элементов в ландшафтах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2019. № 6. С. 20–28.
- Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 224 с.
- Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. 264 с.
- Колеватых Е.А. К вопросу о генезисе и геохимии почвенных суглинков Вятско-Камского Предуралья // Литосфера. 2010. № 6. С. 55–65.
- Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта: учеб. пособие. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Астрель-2000, 1999. 768 с.
- Смирнов В.Н. Почвы Марийской АССР, их генезис, эволюция и пути улучшения. Йошкар-Ола: Марийское кн. изд-во, 1968. 532 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия марганца в процессах гипергенеза: обзор // Биосфера. 2013. Т. 5. № 1. С. 21–36.
- Barrón V., Torrent J. Iron, manganese and aluminium oxides and oxyhydroxides, *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*, 2013, vol. 14, Chapter 9, p. 297–336, DOI: 10.1180/EMU-notes.14.9.
- Enang R.K., Kfuban Yerima B.P., Kome G.K. et al. Trace elemental distribution in tephra soils of mounts Kupe and Manengouba (Cameroon), *Eurasian Soil Science*, 2020, no. 5, p. 595–606, DOI: 10.1134/s1064229320050051.
- Haruna I.V., Ishaku J.M., Mamman Y.D. Background Geochemistry of Soil in Part of Girei District, Upper Benue Trough, N. E. Nigeria, *International Journal of Geosciences*, 2017, no. 8, p. 888–901, DOI: 10.4236/ijg.2017.87051.
- Isaev A.V., Demakov Y.P., Sharafutdinov R.N. Specific Features of the Elemental Composition of Alluvial Soils in the Middle Reaches of the Bolshaya Kokshaga River, *Eurasian Soil Science*, 2023, vol. 56, no. 7, p. 868–878, DOI: 10.1134/S1064229323600653.
- Kosheleva N.E., Kasimov N.S., Vlasov D.V. Impact of Geochemical Barriers on the Accumulation of Heavy Metals in Urban Soils, *Doklady Earth Sciences*, 2014, vol. 458, part 1, p. 1149–1153, DOI: 10.1134/S1028334X14090165.
- Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. Quantative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques, *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, vol. 49, p. 341–428, DOI: 10.2138/gsrmg.49.1.341.
- Michael A.W., Allyson V.Y., Bruce D.K. et al. Geochemistry of Alluvial Soils Composed of Metal-Enriched Sediments, Main Stem of the Coeur d’Alene River, Idaho, *Soil Science Society of America Journal Abstract – Soil Mineralogy*, 2012, vol. 76, no. 4, p. 1462–1477, DOI: 10.2136/sssaj2011.0442.
- Sysuev V.V. Formation Processes and Parameters of the Landscape–Geochemical Barrier of the Eutrophic Swamp, *Geochemistry International*, 2021, vol. 59(7), p. 699–710, DOI: 10.1134/S0016702921060100.

Поступила в редакцию 10.11.2023

После доработки 15.05.2024

Принята к публикации 26.06.2024

# GEOCHEMICAL FEATURES OF ALLUVIAL SOILS OF THE MIDDLE REACHES OF THE BOLSHAYA KOKSHAGA RIVER

A.V. Isaev<sup>1</sup>, Y.P. Demakov<sup>2</sup>, R.N. Sharafutdinov<sup>3</sup>, L.V. Ryzhova<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 4</sup> State Nature Reserve "Bolshaya Kokshaga"

<sup>3</sup> Naberezhnye Chelny Institute of Kazan (Volga Region) Federal University

<sup>4</sup> Mari State University, Institute of Natural Sciences and Pharmacy

<sup>1</sup> Deputy Director for Scientific Department, Ph.D. in Agriculture; e-mail: avsacha@yandex.ru

<sup>2</sup> Chief Scientific Researcher, D.Sc. in Biology; e-mail: ypdemakov@yandex.ru

<sup>3</sup> Department of Chemistry and Ecology, Associate Professor, Ph.D. in Biology; e-mail: sharafn@yandex.ru

<sup>4</sup> Department of Biology, Associate Professor, Ph.D. in Biology; e-mail: procopjeva@mail.ru

The article presents the results of work on the identification of the paragenesis of chemical elements and radial geochemical barriers in the basic alluvial soils (Fluvisols) of the middle reaches of the Bolshaya Kokshaga River (Republic of Mari El). It was found that the leading (typomorphic) element is Fe, with which Mn, Ba, P, Zn and Ni are associated. Al forms a geochemical family with K, Mg, Ti and Cr. The content of Ca, S, Sr and Cu is related to the amount of loss during calcination, and Na and Zr are related to Si. Particular elements are fixed on radial geochemical barriers: Si and Zr on the mechanical, Ca, S, Sr and Cu on the biogeochemical, Al, K, Mg, Ti and Cr on the sorption, Fe on the oxygen and Mn, Ba, P, Zn and Ni on the chemisorptions one. The peak concentrations of Si and Zr were recorded on mechanical barrier in the profile of all types of soils. Ca, S, Cu and Sr are fixed on the biogeochemical barrier in turf and swamp soils. Increased concentrations of Al, K, Mg, Ti and Cr were found on the sorption barrier in all types of soils. The effect of oxygen and chemisorption barriers reveals itself in meadow and humus-gley soils.

**Keywords:** Bolshaya Kokshaga Nature Reserve, floodplain, Fluvisols, paragenetic associations, typomorphic elements, heavy metals and metalloids

## REFERENCES

- Aristovskaja T.V. *Mikrobiologiya processov pochvoobrazovaniya* [Microbiology of soil formation processes], Leningrad, Nauka Publ., 1980, 187 p. (In Russian)
- Barrón V., Torrent J. Iron, manganese and aluminium oxides and oxyhydroxides, *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy. Notes in Mineralogy*, 2013, vol. 14, ch. 9, p. 297–336, DOI: 10.1180/EMU-notes.14.9.
- Dobrovol'skij G.V. *Pochvy rechnyh pojm centra Russkoj ravniny* [Soils of river floodplains in the center of the Russian Plain], Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 2005, 293 p. (In Russian)
- Dobrovol'skij V.V. Biosphere cycles of heavy metals and regulatory role of soil, *Eurasian Soil Science*. 1997, no. 4, p. 371–380.
- Enang R.K., Kfuban Yerima B.P., Kome G.K., Rans E.V. Trace elemental distribution in tephra soils of mounts Kupe and Manengouba (Cameroon), *Eurasian Soil Science*, 2020, no. 5, p. 595–606, DOI: 10.1134/s1064229320050051.
- Gavrilenko V.V., Sahonenok V.V. *Osnovy geohimii redkih litofil'nyh metallov* [Fundamentals of geochemistry of rare lithophilic metals], Leningrad, Leningrad St. Univ. Publ., 1986, 172 p. (In Russian)
- Geohimicheskie bar'ery v zone gipergeneza* [Geochemical barriers in the hypergenesis zone], N.S. Kasimov, A.E. Vorob'jov (eds.), Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 2002, 395 p. (In Russian)
- Glazovskaja M.A. Geohimicheskie bar'ery v pochvah ravnin, ih tipologija, funkcional'nye osobennosti i jekologicheskoe znachenie [Geochemical barriers in plains soils, their typology, functional features and ecological significance], *Lomonosov Geography Journal*, 2012, no. 1, p. 8–14. (In Russian)
- Haruna I.V., Ishaku J.M., Mamman Y.D. Background Geochemistry of Soil in Part of Girei District, Upper Benue Trough, N. E. Nigeria, *International Journal of Geosciences*, 2017, no. 8, p. 888–901, DOI: 10.4236/ijg.2017.87051.
- Isaev A.V. *Formirovanie pochvennogo i rastitel'nogo pokrova v pojмах rechnyh dolin Marijskogo Poles'ja (na primere territorii zapovednika "Bol'shaja Kokshaga")* [Formation of soil and vegetation cover in floodplains of river valleys of the Mari Polesie (case study of the territory of the "Bolshaya Kokshaga" reserve)], Joshkar-Ola, Mari St. Technical Univ. Publ., 2008, 240 p. (In Russian)
- Isaev A.V., Demakov Ju.P., Sharafutdinov R.N. Zakonomernosti izmenenija granulometricheskogo sostava alljuvial'nyh pochv v processe razvitiya pojm rek [Regularities of changes in the granulometric composition of alluvial soils during the development of floodplains], *Vestnik Povolzhskogo gos. tehn. un-ta, Ser. Les. Ekologija. Prirodopol'zovanie*, 2022, no. 2, p. 80–93, DOI: 10.25686/2306-2827.2022.2.80. (In Russian)
- Isaev A.V., Demakov Y.P., Sharafutdinov R.N. Specific Features of the Elemental Composition of Alluvial Soils in the Middle Reaches of the Bolshaya Kokshaga River *Eurasian Soil Science*, 2023, vol. 56, no. 7, p. 868–878, DOI: 10.1134/S1064229323600653.
- Isaev A.V., Sharafutdinov R.N., Gareev B.I. Ekologo-geohimicheskaja harakteristika alljuvial'nyh otlozhenij v srednej chasti r. Bol'shaja Kokshaga i ih rol' v formirovanii pochvennogo pokrova [Ecological and geochemi-

- cal characteristics of alluvial deposits in the middle part of the Bolshaya Kokshaga River and their role in the formation of soil cover], *Nauch. tr. gos. prirodnogo zapovednika "Bol'shaja Kokshaga"*, 2020, iss. 9, p. 8–29. (In Russian)
- Judovich Ja.Je., Ketris M.P. Geohimija marganca v procesah gipergeneza: obzor [Geochemistry of manganese in hypergenesis processes: an overview], *Biosfera*, 2013, vol. 5, no. 1, p. 21–36. (In Russian)
- Kasimov N.S., Lychagin M.Ju., Chalov S.R., Shinkareva G.L. Parageneticheskie asociacii himicheskikh jelementov v landshaftah [Paragenetic associations of chemical elements in landscapes], *Lomonosov Geography Journal*, 2019, no. 6, p. 20–28. (In Russian)
- Klassifikacija i diagnostika pochv SSSR* [Classification and diagnostics of soils of the USSR], Moscow, Kolos Publ., 1977, 224 p. (In Russian)
- Kolevatyh E.A. K voprosu o genezise i geohimii pokrovnyh suglinkov Vjatsko-Kamskogo Predural'ja [On the genesis and geochemistry of the cover loams of the Vyatka-Kama Pre-Urals], *Litosfera*, 2010, no. 6, p. 55–65. (In Russian)
- Kosheleva N.E., Kasimov N.S., Vlasov D.V. Impact of Geochemical Barriers on the Accumulation of Heavy Metals in Urban Soils, *Doklady Earth Sciences*, 2014, vol. 458, pt. 1, p. 1149–1153, DOI: 10.1134/S1028334X14090165.
- Kovda V.A. *Biogeohimija pochvennogo pokrova* [Biogeochemistry of soil cover], Moscow, Nauka Publ., 1985, 264 p. (In Russian)
- Michael A.W., Allyson V.Y., Bruce D.K. et al. Geochemistry of Alluvial Soils Composed of Metal-Enriched Sediments, Main Stem of the Coeur d'Alene River, Idaho, *Soil Science Society of America Journal Abstract – Soil Mineralogy*, 2012, vol. 76, no. 4, p. 1462–1477, DOI: 10.2136/sssaj2011.0442.
- Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. Quantative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques, Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, vol. 49, p. 341–428, DOI: 10.2138/gsrmg.49.1.341.
- Perel'man A.I., Kasimov N.S. *Geohimija landshafta* [Geochemistry of the landscape], Moscow, Astreja-2000 Publ., 1999, 768 p. (In Russian)
- Smirnov V.N. *Pochvy Marijskoj ASSR, ih genezis, jevoljucija i puti uluchshenija* [Soils of the Mari ASSR, their genesis, evolution and ways of improvement], Joshkar-Ola, Marijsk. kn. izd-vo Publ., 1968, 532 p. (In Russian)
- Sysuev V.V. Formation Processes and Parameters of the Landscape–Geochemical Barrier of the Eutrophic Swamp, *Geochemistry International*, 2021, vol. 59(7), p. 699–710, DOI: 10.1134/S0016702921060100.
- Vasil'ev A.A., Romanova A.V. *Zhelezo i tiazhelye metally v alljuvial'nyh pochvah Srednego Predural'ja* [Iron and heavy metals in alluvial soils of the Middle Urals], Perm, Prokrost Publ., 2014, 231 p. (In Russian)
- Vasil'eva D.P. *Landshaftnaja geografija Marijskoj ASSR* [Landscape geography of the Mari ASSR], Joshkar-Ola, Marijsk. kn. izd-vo Publ., 1979, 136 p. (In Russian)
- Vlasov D.V., Kasimov N.S. Geohimicheskie anomalii metallov i metalloidov v komponentah landshaftov v vostochnoj chasti Moskvy: paragenезisы jelementov i tipologija [Geochemical anomalies of metals and metalloids in landscape components in the Eastern part of Moscow: paragenesis of elements and typology], *Lomonosov Geography Journal*, 2016, no. 3, p. 50–57. (In Russian)
- Vodjanickij Ju.N. Srodstvo tiazhelyh metallov i metalloidov k fazam-nositeljam v pochvah [Affinity of heavy metals and metalloids to carrier phases in soils], *Agrohimija*, 2008, no. 9, p. 87–94. (In Russian)
- Vodjanickij Ju.N., Vasil'ev A.A., Vlasov M.N. Hydrogenic heavy metal pollution of alluvial soils in the city of Perm, *Eurasian Soil Science*, 2008, no. 11, p. 1238–1246.
- Vodjanickij Ju.N., Vasil'ev A.A., Vlasov M.N., Korovushkin V.V. The role of iron compounds in fixing heavy metals and arsenic in alluvial and soddy-podzolic soils in the Perm area, *Eurasian Soil Science*, 2009, no. 7, p. 738–749.

Received 10.11.2023

Revised 15.05.2024

Accepted 26.06.2024