— химия почв —

УДК 631.42;550.47

МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ ЮЖНЫХ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ

© 2024 г. М. Г. Опекунова^{а, *}, А. Ю. Опекунов^а, С. Ю. Кукушкин^а, С. А. Лисенков^а, А. Р. Никулина^а, И. Ю. Арестова^а, В. В. Сомов^а

^aСанкт-Петербургский государственный университет, 10 линия В.О., 31-33, 199178 Россия *e-mail: m.opekunova@mail.ru

Поступила в редакцию 02.03.2024 г. После доработки 08.05.2024 г. Принята к публикации 13.05.2024 г.

Изучен химический состав вулканических почв южных Курильских островов (Итуруп, Кунашир, Шикотан), испытывающих периолическое возлействие пеплопалов преимущественно основного состава при извержении вулканов. Определено валовое содержание металлов (К, Са, Мg, Na, Ва, Cu, Co, Cd, Cr, Fe, Mo, Ni, Pb, Sc, Sr, V, Zn) и концентрации подвижных форм, извлекаемых ацетатно-аммонийным буфером при pH 4.8. Валовые концентрации Sc, V, Fe, Zn в 1.5-5 раз выше, а содержание Cr, Ni, Sr, Ва в 2-10 раз ниже кларков. Почвы характеризуются контрастным распределением рН 3.75—7.81, что предопределяет лабильность металлов. Максимальная активность радиальной и латеральной миграции отмечается при низких значениях кислотно-шелочного показателя, приводя к резкой дифференциации химического состава генетических горизонтов почв в различных катенарных позициях, коэффициенты радиальной и латеральный миграции при этом могут увеличиваться до 12 и 29 соответственно. Результаты факторного анализа показали ведущую роль почвообразующих пород в формировании химического состава почв (около 63% дисперсии выборки), в меньшей степени влияют процессы гумусообразования, трансформации минеральных и органических веществ в почвах, гидротермальная активность. Для почв, формирующихся на средних и основных породах кайнозойской вулканической толщи, характерна Ca-Mg-Na парагенетическая ассоциативность, липарит-дацитового комплекса – Ba-K-Pb-Mo, габброидного – Ni-Cr-Cu, псаммитового – V-Sc-Fe-Co. Парагенезис Мо-Рb типичен для участков современной гидротермальной активности. Показано влияние процессов образования россыпей на химический состав почв прибрежных районов островов Итуруп и Шикотан. Распределение подвижных форм связано с процессами хелатообразования, геохимическими барьерами кислотно-щелочного, сорбционного и окислительно-восстановительного типа. Выявлено локальное загрязнение почв, обусловленное, главным образом, работой автотранспорта. На территории пгт Крабозаводское и Южно-Курильск отмечается увеличение концентрации Ва, Sr и К, связанное с деятельностью рыбокомбинатов, в г. Курильск - Cr, Ni, Cu, Co, Zn и Pb, источником которых является ремонтная база. Рассчитанный индекс вероятности токсичности почв (MERMQ), а также результаты биотестирования на Daphnia magna Straus. и Chlorella vulgaris Beijer показали низкую токсичность почв. Это объясняется небольшой плотностью населения и низкой степенью хозяйственного освоения островов.

Ключевые слова: геохимия почв, валовое содержание и подвижные формы металлов, ассоциативность, токсичность, слоисто-охристые почвы, Vitric Andosols

DOI: 10.31857/S0032180X24100013, EDN: JYGMML

ВВЕДЕНИЕ

Курильские острова представляют собой уникальный регион с неповторимыми ландшафтами, обширной курортно-бальнеологической и сырьевой базами, огромным туристическим потенциалом [4, 39, 46]. Дальнейшее экономическое

развитие островов будет сопряжено с увеличением воздействия на окружающую среду, что потребует изучения геохимических особенностей территорий и установления закономерностей распределения химических элементов в компонентах ландшафтов, в частности в почвах [21, 35, 63].

Курильские острова до сих пор остаются малоизученной территорией. Имеются единичные публикации о кислотно-щелочных показателях и содержании некоторых микроэлементов в почвах Шикотана, Итурупа и Кунашира, как правило, на ограниченной территории [9—11, 21, 24, 30].

Цель работы — изучение особенностей и механизмов распределения содержания металлов под влиянием природных и антропогенных факторов в почвах южных Курильских островов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Курильские острова относятся к южному звену Курило-Южно-Камчатской островодужной системы. Они представляют собой две гряды: западную — Большую Курильскую и восточную – Малую Курильскую, разделенные междуговым Срединно-Курильским прогибом. Для этой системы характерны высокая сейсмичность, палео- и современный вулканизм. Большая Курильская гряда сложена поролами неогенового и четвертичного возраста. Малая Курильская гряда в большей части представлена породами позднемелового и палеогенового периодов. Островодужная обстановка в Большекурильской зоне сохраняется с середины неоплейстоцена. Вулканическая деятельность не ослабевает, для нее типичны продукты кислого, среднего и основного состава. В пределах Малой Курильской гряды вулканическая активность отсутствует с конца палеогена [1].

В геологическом строении Кунашира и Итурупа принимают участие неоген-четвертичные породы четырех основных фаз вулканизма [1, 52, 58]. В позднеплиоцен-раннечетвертичный период сформировался фрегатский андезибазальтовый комплекс. Он включает вулканиты, туфы, туффиты андезибазальтов и базальтов. Роковский дацитовый комплекс поздненеоплейстоценового возраста состоит в основном из пемзовых туфов. туффитов и тефроидов дацитов, реже риодацитов и риоандезитов. Современный богатырский андезитовый вулканический комплекс состоит из пяти пачек. В их строении участвуют андезиты, андезибазальты и базальты. Четвертичные осадочные породы представлены отложениями четырех морских террас. Это разные по гранулометрическому составу образования, иногда обогащенные кислым пемзовым материалом (3 и 4 террасы). Пляжевые фации на некоторых участках побережья состоят из титаномагнетитовых песков.

Шикотан, входящий в систему Малой Курильской гряды, сложен вулканическими и вулканогенно-осадочными образованиями основного и среднего состава позднемелового и палеогенового возраста, которые делятся на три основных комплекса: вулканогенно-молассовые матакотанский и шикотанский и вулканический Томари-Ноторо

комплексы [5, 14, 23]. Они представлены в основном базальтовыми, андезибазальтовыми, реже андезитовыми, лавами, лавобрекчиями, агломератовыми туфами. В северной и южной частях острова известны дайки габброидов [14, 25]. Распределение четвертичных отложений, представленных делювиальными, коллювиальными и элювиальными комплексами, отражает контрастный характер рельефа территории Шикотана.

Почвенный покров островов разнообразен. Согласно почвенно-географическому районированию, территория Южных Курильских островов относится к Южно-Курильскому округу вулканических охристых, слоисто-охристых, слоисто-пепловых и вулканических сухоторфянистых почв [29]. Почвы, сформировавшиеся на вулканических отложениях, по классификации почв России 2004 г. относятся к типу слоисто-охристых [32] (по WRB Vitric Andosols [43]). Сложное геологическое строение, контрастный рельеф, разнообразие растительности способствуют фрагментации почвенного покрова и частой смене почвенных разностей. Большое влияние на химический состав почв оказывает поступление тонкой тефры при извержении вулканов Большой Курильской гряды. Камчатки и Японских островов. В результате совместного проявления зональных и синлитогенных почвообразовательных процессов формируются почвы со сложным морфологическим строением профиля, для которого характерна слоистость и полигенетичность, наличие погребенных горизонтов, высокое содержание органического вещества по всему профилю. Для таких почв характерны особые физико-химические свойства: высокая пористость, провальная фильтрация и одновременно высокая водоудерживающая способность, преобладание легко выветривающихся минералов и обилие аморфных минеральных фаз и органоминеральных соединений [32]. Согласно работе [1], на Итурупе, Кунашире и Шикотане ведущими почвами являются охристые и буроземы (57% площади островов). Преобладают охристые типичные (32.3%), буроземы охристые (12.2%) и светло-охристые почвы (8.4%). Существенную площадь занимают подбуры охристые и буроземы грубогумусированные [15].

Южные Курильские острова относятся к Сахалино-Хоккайдской провинции Маньчжуро-Северояпонской подобласти Сино-Японской области Восточно-Азиатского подцарства [33]. Современный растительный покров Южно-Курильских островов формировался под влиянием периодической смены климатической обстановки, проявлений вулканической активности и наличия тесных связей с близлежащими территориями. Доминируют темнохвойные (Abies sachalinensis Fr. Schmidt, Picea ajanensis (Lindl. et Gord.) Fisch. ex Carr.,), каменноберезовые (Betula ermanii Cham.),

широколиственные леса (Quercus crispula Blume, Q. dentata Thunb ex. Murray, Acer ukurunduense Trautv. et Mey., A. mayrii Schwer., Ulmus laciniata (Trautv.) Mayr и др.), также встречаются осинники, тополевники, ивняки. Повсеместно распространены заросли кедрового стланика Pinus pumila (Pall.) Regel (кроме Шикотана), а также ольховника Duschekia fruticosa (Rupr.) Pouzar. Лиственничные леса из Larix kamtschatica (Rupr.) Сагг. произрастают на о. Итуруп и фрагментарно представлены на Шикотане [6]. Существенные площади заняты бамбучниками — сазовыми лугами — зарослями курильского бамбука (видами Sasa sp.). Вдоль морских берегов развиваются луга с доминированием разнотравья, вейника, галофитных видов.

Основными источниками загрязнения природной среды являются немногочисленные населенные пункты, расположенные на островах, объекты инфраструктуры урбанизированных территорий, а также автотранспорт. Дополнительным источником поступления поллютантов на острова Южных Курил служит трансграничный перенос, с которым на территорию могут поступать загрязняющие вещества из промышленно развитых районов Японии и материковой Азии. В последнее время возрастает риск загрязнения компонентов ландшафтов в связи с развитием туристической деятельности.

В августе 2021 г. были проведены комплексные геоэкологические исследования на островах Итуруп, Кунашир и Шикотан (рис. 1) [21]. Работы проводили на 181 пробной площадке (размером 20 × 25 м) на 9 профилях, включая территории трех населенных пунктов (г. Курильск, пгт Южно-Курильск, пгт Крабозаводское, по квартальной сетке). В комплекс исследований входил отбор проб почв из двух генетических горизонтов: поверхностного аккумулятивного (A) и срединного (BF, BHF, BG). Отбор проб почв осуществляли в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-2017. Всего было отобрано и проанализировано 190 проб почв, в том числе 49 проб из поверхностного слоя (0-10 см) на территории населенных пунктов. В почвах естественной влажности в полевых условиях определяли величину рН с помощью pH-метра (Horiba LAQUAtwin pH22: шаг измерения 0.01) с горизонтальным электродом для измерения твердых, рассыпчатых (5% влажности и более) и жидких веществ.

Валовое содержание металлов (Na, Mg, K, Ca, Sc, V, Sr, Fe, Cr, Co, Cu, Ni, Zn, Mo, Cd, Ba, Pb) исследовали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ISP-MS) на приборе ELAN-6100 DRC с полным кислотным разложением проб по ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 в лаборатории Всероссийского научно-исследовательского геологического института имени А.П. Карпинского. Концентрацию подвижных форм химических элементов в почвах (вытяжка

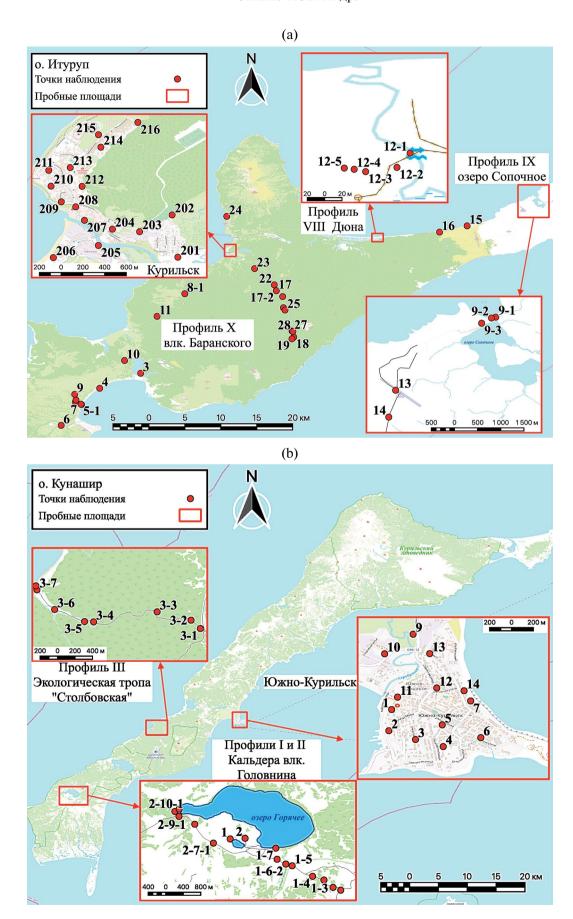
ацетатно-аммонийного буфера, рН 4.8) устанавливали в Ресурсном центре "Методы анализа состава вещества" СПбГУ атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICPE-9000 Shimadzu, аналитик В.Н. Григорьян. Биотестирование проб почв проводили с использованием *Daphnia magna* Straus и *Chlorella vulgaris* Beijer [26, 27].

Деление химических элементов на фельсифильные (элементы кислых пород) и фемафильные (элементы ультраосновных и основных пород) дано в соответствии с классификацией [3]. Для оценки интенсивности миграции химических элементов в вертикальной и горизонтальной структуре почвенного покрова рассчитывали коэффициенты радиальной (R) и латеральной (L) дифференциации: R — как отношение содержания химического элемента в гумусовом горизонте к его содержанию в срединном горизонте и L — соотношение содержания химического элемента в соответствующем горизонте автономной и подчиненной почвы [8].

Математическая обработка результатов включала описательную статистику, корреляционный, однофакторный дисперсионный, регрессионный и факторный анализы в программном пакете Statistica 26.0. Учитывая, что анализируемые выборки не отвечают нормальному закону распределения, при многомерном статистическом анализе использованы логарифмы содержания химических элементов. При этом логарифмы содержания химических элементов соответствовали требованиям нормальности выборок - величина асимметрии (<1) и эксцесса (<5) [19]. Уровень загрязнения и вероятности проявления токсичности почв урбанизированных территорий оценивали по индексу токсичности (MERMQ), который в настоящее время широко используется для оценки токсичности как донных осадков, так и почв [40, 48, 56]:

$$MERMQ = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{ERM_i}}{n},$$

где C_i — концентрация i-го анализируемого металла; ERM_i — медианная величина концентрации i-го металла, выше которой биологические эффекты наблюдаются часто или всегда [51]; n — количество используемых в расчете металлов, для которых установлена величина ERM_i (Ni, Cu, Cr, Zn, Pb) [51]. К этим металлам добавлен Ва, ERM которого принята за 2800 мг/кг [37]. Использованы четыре уровня риска величины MERMQ: менее 0.1 — низкий (средняя вероятность токсичности пробы — 9%); 0.1—0.5 — средний (21%); 0.5—1.5 — высокий (49%); более 1.5 — очень высокий (76%) [50].



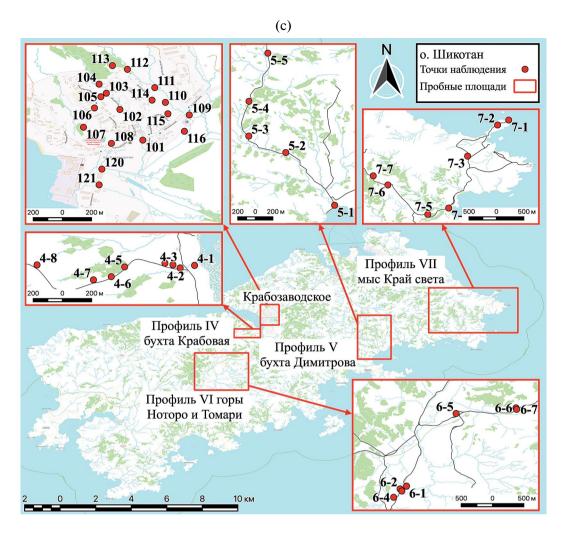


Рис. 1. Карта-схема расположения пробных площадей на Южных Курилах: о. Итуруп (a), о. Кунашир (b), о. Шикотан (c).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кислотно-шелочные свойства почв. Величина рН изученных почв варьирует в широких пределах от 2.75 до 7.81. Ведущим фактором, определяющим изменение кислотно-щелочного показателя, служат почвообразующие породы. Нейтральной и слабощелочной реакцией отличаются почвы, развивающиеся на туфоконгломератах и вулканомиктитах основного и среднего составов (базальтов, андезибазальтов), на тектонитах пород основного и ультраосновного состава (габбро, пироксениты), на лавах и лавобрекчиях основного состава (базальтов и андезибазальтов). Это подтверждается результатами корреляционного анализа значений рН и содержания изученных элементов в почвах. Статистически значимая положительная корреляция рН отмечается с элементами-фемафилами и кальцием ($r_{\text{кp}} = 0.21$ при p = 0.05): Co (r = 0.57) > Fe (0.55) > V (0.49) > Mg (0.46) > Sc (0.44) > Ca (0.35) > Ni (r = 0.24). Слабокислая реакция характерна для

почв, развивающихся на туфопесчаниках и туфоалевролитах кислого состава, на терригенном полимиктовом меланже среднего и кислого составов, на лавах и лавобрекчиях среднего состава (андезибазальтов). Одним из факторов снижения рН служит современная гидротермальная деятельность [7, 45, 60]. В почвах геотермального поля (о. Итуруп, влк. Баранского) величина рН составляет 3.6—4.9, а в кальдере вулкана Головнина на Кунашире на берегу оз. Кипящее рН 2.75.

При переходе от гумусового к срединному горизонту в большинстве почв внутренних районов островов наблюдается увеличение рН, что хорошо согласуется с опубликованными данными [7]. На морских террасах, где есть прямое влияние океанических воздушных масс, отмечается повышение рН в самом верхнем слое почв [21, 34, 36, 38, 62]. Подкисление поверхностного горизонта зафиксировано в почвах под елово-пихтовыми

мертвопокровными лесами за счет опада хвои, содержащей большое количество смоляных кислот [42, 59].

Содержание химических элементов в почвах. Анализ валового содержания металлов свидетельствует о гетерогенности выборок, обусловленной многообразным геологическим строением территории (табл. 1). Почвы Южных Курил характеризуются высокой концентрацией Sc, V, Fe, Zn, превышающей в 1.5–5 раз кларковые значения; содержание Cr, Ni, Sr, Ва в 2–10 раз ниже кларков, сравнимые результаты были получены ранее для соседних островов [24].

Почвы, сформировавшиеся на кислых породах (дацитах, риодацитах, отложениях пемзового кислого материала), отличаются более высоким валовым содержанием фельсифильных элементов (К. Ва. Рь. Мо). Почвам, развитым на породах среднего и основного состава (андезиты, андезибазальты, базальты), свойственны повышенные содержания фемафилов (Mg, Sc, V, Cu, Zn, Ni, Cd, Fe, Co), зафиксированные ранее для соседних территорий [2, 61]. Это достигается за счет вхождения перечисленных элементов в состав пироксенов, магнетита, роговой обманки, оливинов, ильменита и амфиболов, типичных для андезибазальтов и базальтов. Для габбрового комплекса показательно повышенное содержание Ca, Cr, Cu, Ni, что соответствует современным представлениям о геохимической специализации данных пород [14].

Полученные результаты дисперсионного анализа содержания химических элементов (p=0.05; критерий Шеффе) дают основание говорить о Cu-Ni-Cr специализации химического состава почв о. Шикотан, накоплении халькофилов Zn, Cd, Pb, а также Na в почвах о. Кунашир и обеднении почв о. Итуруп K и Ba.

Результаты сравнения средних для двух независимых выборок на основе критерия Стьюдента показали, что в гумусовом горизонте происходит статистически значимое накопление Cd и Pb, в срединном — Sc, V и Fe. Необходимо отметить, что ассоциация Cd—Pb в органогенных горизонтах является характерной для разных типов почв и обусловлена образованием прочных комплексов металлов с гуминовыми кислотами при pH 5—7 [13, 20, 31, 44]. Накопление фемафилов в срединном горизонте указывает на преимущественно основной состав почвообразующих пород [64].

Содержание подвижных форм металлов в почвах в целом невысоко (табл. 2), а в некоторых пробах — ниже порога чувствительности метода (<0.02 мг/кг). По мобильности существенно выделяется Cd, высокая подвижность которого в зоне гипергенеза является характерным свойством этого халькофила [8, 44]. Среднее значение доли подвижных форм в валовом содержании металлов в

фоновых условиях представляет следующий ряд: Cd (21%)—Zn (5.0)—Ba (4.8)—Ni (4.1)—Sr (4.1)—Pb (3.7)—Cu (3.4)—Cr (1.8)—Fe (0.23)—V (0.15%).

Корреляционный анализ выявил связь между валовым содержанием металлов и количеством их подвижных форм: Pb (r=0.84), Ba (r=0.64); Cu (r=0.63), Cd (r=0.62), Sr (r=0.54), Zn (r=0.53) (p=0.05, $r_{\rm kp}=0.16$). Статистически достоверной связи не обнаружено для Cr, Ni, Fe, V. При уменьшении pH почв увеличивается доля подвижных форм Cd (r=-0.33), Fe (r=-0.28), Zn (r=-0.41), Sr (r=-0.21) и Pb (r=-0.17) ($r_{\rm kp}=0.17$, p=0.05), что отвечает представлениям о подвижности катионогенных элементов в кислой среде [8, 44].

В гумусовых горизонтах почв по сравнению со срединными гетерогенность выборок содержания подвижных форм элементов выражена сильнее. На основе дисперсионного анализа показано, что в гумусовом горизонте почв достоверно выше содержание Cd, Pb, Sr и Zn, в срединном горизонте — V и Fe. Это согласуется с результатами сравнения валового содержания элементов и отражает связь ассоциированных и подвижных форм металлов в почвах.

Факторы формирования химического состава почв. Дисперсионный анализ трех независимых выборок содержания подвижных форм в почвенных горизонтах (гумусовый и срединный) и в почвах населенных пунктов выявил более высокое содержание Cd и Pb в гумусовом горизонте, а V — в срединном. Вместе с тем в гумусовом горизонте установлен дефицит Fe, в срединном — Zn. В почвах урбанизированных территорий наблюдается максимальное содержание подвижных форм Cu, Ba, Cr и Sr. Сравнение содержания подвижных форм металлов в почвах островов показало значимые различия только для Cu (p = 0.05), содержание которой выше на о. Шикотан. Дефицит содержания подвижных Ni и V установлен на о. Кунашир и Ba — на о. Итуруп.

На основе факторного анализа валового содержания металлов в гумусовом и срединном горизонтах (табл. 3) установлены основные факторы формирования химического состава и парагенетическая ассоциативность металлов в почвах. Фактор I, объясняющий 42.5% дисперсии выборки, отражает ведущую роль в формировании химического состава почв средних и основных пород, слагающих кайнозойскую вулканическую толщу островов. Он выражен парагенезисом Ca—Mg—Na. Альтернативной ассоциацией в факторе I выступает парагенезис Мо—Рb, который характерен для участков современной гидротермальной активности (о. Итуруп), вызывающей подкисление почв и обогащение их фельсифилами [57].

Фактор II (вес 18.5%) отражает участие в процессах почвообразования титаномагнетитовых песков. Они встречаются на дюнах, пляже и морской

Таблица 1. Валовое содержание металлов в почвах островов (гумусовый и срединный горизонты) и почвогрунтах населенных пунктов (над чертой — среднее \pm доверительный интервал среднего (p=0.05), под чертой — медиана), мг/кг

Кларк	почв [28]	2000	2000	14000	15000	7.0	06	70	40000	8.0	90	30	06	250	1.2	0.35	200	12
Кунашир	Южно-Курильск, поверхностный слой, $0-10$ см $(n=14)$	$\frac{13900\pm1900}{12500}$	$\frac{11750 \pm 1550}{12100}$	$4800 \pm 1300 \over 4100$	$\frac{24\ 700\pm3600}{26500}$	$\frac{26\pm3.3}{25}$	$\frac{161 \pm 26}{165}$	$\frac{26 \pm 10.1}{22}$	$\frac{57400 \pm 7000}{52300}$	$\frac{17.4 \pm 3.3}{16.6}$	$\frac{15.1 \pm 10.2}{11.4}$	$\frac{41 \pm 15.0}{36}$	$\frac{176 \pm 46}{145}$	$\frac{235 \pm 118}{180}$	$\frac{1.5 \pm 0.44}{1.3}$	$\frac{0.32 \pm 0.07}{0.30}$	$\frac{373\pm30}{229}$	$\frac{23\pm5.7}{22}$
	(n = 7)	$\frac{18400 \pm 2800}{17000}$	$\frac{10650 \pm 2200}{10550}$	$\frac{7000 \pm 1900}{6700}$	$\frac{18800 \pm 4300}{18700}$	18.6 ± 4.5 17.4	$\frac{128 \pm 26}{127}$	$\frac{12.4 \pm 3.5}{11.8}$	$\frac{47300 \pm 11200}{42400}$	11.7 ± 3.0 11.8	$\frac{4.7 \pm 1.6}{4.2}$	$\frac{17.1 \pm 5.3}{18.0}$	118 ± 29 114	$\frac{160 \pm 36}{147}$	$\frac{1.5 \pm 0.37}{1.5}$	$\frac{0.33 \pm 0.19}{0.23}$	$\frac{307 \pm 105}{296}$	$\frac{27\pm9.3}{25}$
	ГУМУСОВЫЙ (<i>n</i> = 7)	$\frac{17400 \pm 2200}{17300}$	12300 ± 3000 11750	$\frac{7500 \pm 2300}{7300}$	$19200 \pm 4600 16900$	$\frac{20 \pm 5.3}{18.4}$	$\frac{139 \pm 26}{146}$	14.8 ± 4.2 17.1	$\frac{51700 \pm 11600}{55200}$	$\frac{13.0 \pm 3.4}{13.8}$	$\frac{6.3 \pm 2.1}{7.1}$	$\frac{22 \pm 7.7}{20}$	$\frac{154 \pm 40}{147}$	$\frac{161 \pm 40}{147}$	$\frac{1.6 \pm 0.34}{1.5}$	$\frac{0.47 \pm 0.36}{0.37}$	$\frac{352 \pm 129}{289}$	$\frac{32 \pm 13.5}{25}$
	Крабозаводское, поверхностный слой, $0-10$ см $(n=19)$	$\frac{10900\pm1800}{9600}$	$\frac{13\ 800\pm3300}{10000}$	$\frac{9400\pm1200}{9000}$	$\frac{17\ 900\pm2700}{16900}$	$\frac{18.6 \pm 2.7}{16.3}$	$\frac{186 \pm 27}{169}$	$\frac{39\pm9.5}{33}$	$\frac{55\ 700\pm 5400}{52200}$	$\frac{21\pm3.2}{18.5}$	$\frac{24\pm4.6}{25}$	$100 \pm 18.0 \over 90$	$\frac{162 \pm 36}{146}$	$\frac{229 \pm 36}{225}$	$\frac{1.3 \pm 0.30}{1.3}$	$\frac{0.33 \pm 0.06}{0.30}$	$\frac{583 \pm 124}{543}$	$\frac{147 \pm 242}{21}$
Шикотан	срединный (<i>n</i> = 26)	$\frac{10200 \pm 1200}{10100}$	$\frac{12600 \pm 2400}{10400}$	$6400 \pm 900 \over 5600$	$\frac{16600 \pm 2500}{14800}$	$\frac{20\pm1.3}{20}$	194 ± 16.7 189	30.8 ± 9.7 19.6	$\frac{59100 \pm 3500}{58000}$	19.5 ± 2.4 17.3	$\frac{15.6 \pm 5.3}{11.4}$	69 ± 13.0 54	$\frac{91 \pm 6.0}{88}$	$\frac{153 \pm 44}{116}$	$\frac{1.5 \pm 0.21}{1.7}$	$\frac{0.24 \pm 0.02}{0.24}$	$\frac{243 \pm 39}{210}$	12.0±1.2 11.9
	Гумусовый $(n=27)$	$\frac{10000 \pm 1600}{9300}$	$\frac{10600 \pm 3000}{9800}$	$\frac{5800 \pm 750}{5700}$	$\frac{18600 \pm 4500}{16200}$	$\frac{15.3 \pm 2.6}{15.0}$	$\frac{144 \pm 23}{155}$	$\frac{42 \pm 22}{19.8}$	$\frac{42900 \pm 6300}{48200}$	14.7 ± 2.4 15.2	15.5 ± 4.4 11.3	$\frac{57 \pm 14.6}{52}$	$\frac{85\pm8.0}{87}$	$\frac{168 \pm 45}{131}$	$\frac{1.3 \pm 0.17}{1.39}$	$\frac{0.32 \pm 0.08}{0.29}$	$\frac{235 \pm 38}{219}$	16.7±1.8 17.1
	Курильск, поверхностный слой, $0-10$ см (n=16)	$8900 \pm 590 \\ 8500$	$\frac{18400 \pm 5400}{15100}$	$4050 \pm 330 \over 4000$	$\frac{25\ 500\pm5100}{22900}$	$\frac{28\pm4.5}{26}$	$\frac{266\pm56}{235}$	$\frac{82\pm28}{56}$	$\frac{70600 \pm 11800}{61600}$	$\frac{24\pm4.5}{21}$	$\frac{26\pm6.5}{20}$	$\frac{43\pm3.3}{44}$	$\frac{129 \pm 24}{99}$	$\frac{173\pm18}{181}$	$\frac{1.5 \pm 0.26}{1.4}$	$\frac{0.27 \pm 0.04}{0.26}$	$\frac{192 \pm 25}{196}$	20 ± 7.9 13.1
Итуруп	срединный (n = 29)	12300±1900 13100							- 1					$\frac{192 \pm 26}{186}$				
	гумусовый (<i>n</i> = 31)	$\frac{10100 \pm 1800}{9900}$	$\frac{14400 \pm 4200}{11300}$	3900 ± 800 3300	$\frac{22800 \pm 5000}{18600}$	$\frac{24 \pm 5.9}{19.8}$	$\frac{217 \pm 67}{183}$	$\frac{19.4 \pm 4.1}{15.2}$	$\frac{65800 \pm 20100}{49600}$	17.5 ± 4.8 13.7	$\frac{7.2 \pm 1.3}{5.5}$	$\frac{25\pm4.0}{23}$	$\frac{101 \pm 28}{70}$	$\frac{159 \pm 28}{145}$	$\frac{1.3 \pm 0.30}{1.1}$	$\frac{0.28 \pm 0.04}{0.26}$	$\frac{159 \pm 33}{129}$	$\frac{14.5 \pm 2.9}{14.9}$
	тнэмэпЕ	Na	Mg	×	Ca	Sc	>	Cr	Fe	ပိ	ï	Cu	Zn	Sr	Мо	Сд	Ba	Pb

Таблица 2. Содержание подвижных форм металлов в горизонтах почв островов и в почвах населенных пунктов (над чертой — среднее ± доверительный интервал среднего (p=0.05), мг/кг; под чертой — доля от валового содержания, %), мг/кг

	2										[
	Южно-Курильск $(n = 14)$	$\frac{0.05 \pm 0.04}{0.03}$	$\frac{0.26 \pm 0.07}{1.45}$	$\frac{79 \pm 75}{0.15}$	$\frac{0.09 \pm 0.08}{1.36}$	$\frac{0.88 \pm 0.69}{2.47}$	$\frac{5.9 \pm 1.9}{3.55}$	$\frac{8.4 \pm 3.3}{4.45}$	$\frac{\langle 0.02}{3.51}$	$\frac{24 \pm 11.6}{8.79}$	$\frac{0.10 \pm 0.09}{0.37}$
Кунашир	горизонт В $(n=7)$	<0.02 0.01	$\frac{0.12 \pm 0.08}{0.90}$	$\frac{95 \pm 73}{0.23}$	$\frac{<0.02}{0.26}$	$\frac{0.38 \pm 0.28}{2.34}$	$\frac{2.0 \pm 1.3}{1.83}$	$\frac{6.2 \pm 3.5}{3.93}$	$\frac{0.06 \pm 0.05}{13.94}$	$\frac{31 \pm 19}{10.97}$	$\frac{0.61 \pm 0.60}{1.62}$
	горизонт A $(n=5)$	<0.02 0.01	$0.48 \pm 0.46 \\ 4.62$	$\frac{57 \pm 42}{0.14}$	0.13 ± 0.12 1.96	$\frac{2.9 \pm 2.8}{20.05}$	$\frac{4.2 \pm 1.3}{3.71}$	9.9 ± 5.61 5.63	$\frac{0.09 \pm 0.09}{13.78}$	$\frac{43 \pm 42}{8.75}$	$\frac{1.1 \pm 1.0}{3.67}$
	\mathbf{K} рабозаводское $(n=19)$	$\frac{0.42 \pm 0.36}{0.23}$	$\frac{0.38 \pm 0.08}{1.12}$	$\frac{322 \pm 130}{0.63}$	$\frac{0.59 \pm 0.14}{2.81}$	$\frac{4.3 \pm 0.73}{5.03}$	$\frac{13.8 \pm 7.24}{7.07}$	43 ± 13.5 16.84	$0.17 \pm 0.06 \\ 44.6$	$\frac{92 \pm 41}{13.29}$	$\frac{34 \pm 33}{2.96}$
Шикотан	горизонт В $(n = 26)$	$\frac{0.36 \pm 0.08}{0.19}$	$\frac{0.28 \pm 0.09}{1.34}$	$\frac{122 \pm 33}{0.21}$	$\frac{0.21 \pm 0.06}{2.46}$	$\frac{1.7 \pm 0.78}{2.47}$	$\frac{1.7 \pm 0.35}{1.95}$	$\frac{5.4 \pm 2.8}{3.15}$	$\frac{0.02 \pm 0.01}{8.01}$	$\frac{13.8 \pm 6.1}{4.76}$	$\frac{0.10 \pm 0.08}{0.96}$
	горизонт A $(n = 25)$	$\frac{0.13 \pm 0.07}{0.10}$	$\frac{0.21 \pm 0.11}{0.93}$	$\frac{124 \pm 60}{0.27}$	$\frac{0.27 \pm 0.08}{2.42}$	$\frac{2.9 \pm 2.1}{4.81}$	$\frac{5.5 \pm 1.5}{6.96}$	8.5 ± 3.9 6.50	$\frac{0.12 \pm 0.06}{34.02}$	$\frac{12.6 \pm 4.3}{5.76}$	$\frac{2.2 \pm 2.0}{5.40}$
	Курильск $(n = 16)$	$\frac{0.13 \pm 0.07}{0.06}$	$ \begin{array}{c} 0.46 \pm 0.38 \\ 0.66 \end{array} $	$\frac{225 \pm 111}{0.36}$	$\frac{0.24 \pm 0.10}{1.14}$	$\frac{3.8 \pm 0.61}{9.11}$	$\frac{7.8 \pm 5.3}{4.87}$	$8.6 \pm 0.70 \over 4.87$	$\frac{0.02 \pm 0.02}{6.95}$	23 ± 6.4 11.08	$\frac{0.56 \pm 0.55}{1.42}$
Итуруп	(n = 20)	$0.38 \pm 0.14 \\ 0.27$	$\frac{0.19 \pm 0.07}{1.22}$	$\frac{145 \pm 70}{0.24}$	$\frac{0.21 \pm 0.05}{5.39}$	$\frac{0.82 \pm 0.20}{2.36}$	$\frac{2.2 \pm 0.63}{3.39}$	$\frac{1.8 \pm 0.70}{1.07}$	$\frac{0.03 \pm 0.02}{11.88}$	$2.9 \pm 1.3 \\ 1.86$	$\frac{0.19 \pm 0.21}{1.68}$
	гумусовый $(n = 22)$	0.16 ± 0.10 0.12	$\frac{0.15 \pm 0.06}{1.21}$	$\frac{71 \pm 32}{0.20}$	$\frac{0.22 \pm 0.04}{4.28}$	$\frac{0.45 \pm 0.15}{1.69}$	$6.0 \pm 1.8 \\ 9.21$	$\frac{6.0 \pm 2.1}{5.15}$	$\frac{0.10 \pm 0.04}{31.69}$	6.2 ± 3.1 4.20	$\frac{1.2 \pm 0.41}{6.82}$
THS	эмэпЕ	>	C	Fe	ïZ	Cu	Zn	Sr	рЭ	Ba	Pb

Таблица 3. Парагенезисы химических элементов в почвах южных Курильских островов в обобщенных факторных нагрузках (значения нагрузок умножены на 100; метод выделения — метод максимального правдоподобия; метод вращения — варимакс с нормализацией Кайзера)

Номер фактора	Парагенезис	Парагенезис	Вес фактора, %							
	Валовое содержание металлов в по	очвах островов (фоновые условия)								
I	Формационный	$\frac{Ca_{94}Na_{87}Mg_{82}Zn_{69}Co_{68}Sr_{58}Fe_{56}{}^{*}}{Mo_{42}Pb_{37}{}^{**}}$	42.5							
II	Органогенно-псаммитовый	$\frac{\mathrm{V_{94}Sc_{79}Fe_{75}Co_{49}}}{\mathrm{Pb_{55}Cd_{39}K_{32}}}$	18.5							
III	Габброидный	$Ni_{95}Cr_{75}Cu_{71}$	11.3							
IV	Липарит-дацитовый	$Ba_{95}K_{81}Pb_{47}Mo_{43}$	9.5							
Содержание подвижных форм металлов в почвах островов (фоновые условия)										
I	Органогенный	$Cd_{85}zn_{83}pb_{69}$	29.6							
II	Минеральный	$Fe_{79}Cu_{56}V_{53}Cr_{51}Ni_{43}$	20.8							
III	Породный	$\frac{\mathrm{Ba_{98}Sr_{65}}}{\mathrm{Ni_{39}}}$	15.8							
Доля подвижных форм металлов в почвах островов (фоновые условия)										
I	Органогенный	$Zn_{96}Pb_{59}Cd_{57}$	25.3							
II	Минеральный	$\mathrm{Ni_{85}V_{82}Cr_{36}}$	22.0							
III	Андезитовый	$\mathrm{Sr}_{81}\mathrm{Ba}_{65}$	14.0							
IV	Габброидный	$Cu_{77}Cr_{62}Ni_{33}$	10.8							
Валовое содержание металлов в почвах урбанизированных территорий										
I	Формационный	$Co_{93}V_{92}Mg_{89}Sc_{87}Cr_{85}Fe_{82}Ni_{70}Ca_{70}$	35.1							
II	Техногенный	$\frac{K_{95}Ba_{92}Cu_{90}Sr_{67}Ni_{55}Zn_{55}Co_{30}}{Sc_{31}}$	22.2							
III	Органогенный	$Zn_{90}Pb_{75}Cd_{77}Mo_{35}Ba_{32}$	12.7							
IV	Солевой	$Na_{65}Ca_{65}Sr_{50}Mg_{30}$	8.2							

^{*} Химические элементы с положительными нагрузками на парагенезис.

террасе зал. Простор (о. Итуруп), как продукт денудации базальтов и андезибазальтов раннемиоценового возраста [18]. В почвах это индицируется парагенезисом V—Sc—Fe—Co, характерным для псаммоземов, бедных органическим веществом. В качестве геохимической альтернативы присутствует ассоциация Pb—Cd—K, которая типична, как отмечалось выше, для почв с развитым гумусовым горизонтом [13, 20, 31, 44].

Фактор III (вес 11.3%) характеризуется ассоциацией Ni-Cr-Cu, которая выражена в почвах о. Шикотан в пределах изученных геологических образований, но особенно на породах шикотанского комплекса габброидов. Парагенезис в равной степени характерен как для гумусового, так и срединного горизонтов разных типов почв, что позволяет

говорить о Cu—Cr—Ni-специализации почвообразующих пород острова. Это подтверждается дисперсионным анализом и сравнением средних содержаний металлов в горных породах [23, 30] и почвах изученных островов (табл. 1).

Фактор IV (9.5%) представлен ассоциацией фельсифилов Ba-K-Pb-Мо и отражает формирование почв на участках, сложенных кислыми породами, а также в районах современной гидротермальной активности на островах Кунашир и Итуруп. Кислые разности вулканитов отмечаются в образованиях вулканического комплекса Томари-Ноторо о. Шикотан, в отложениях морских террас, обогащенных кислым пемзовым материалом фрегатского комплекса на о. Итуруп,

^{**} Химические элементы с отрицательными нагрузками на парагенезис.

состава рыбаковской свиты о. Кунашир.

Таким образом, химический состав почв определяется, прежде всего, подстилающими горными породами (все 4 компоненты). Другими факторами формирования геохимической структуры выступают гумусообразование и трансформация минеральных и органических веществ в почве (отрицательные значения фактора II), а также современная гидротермальная деятельность (отрицательные значения фактора I).

По результатам факторного анализа содержания подвижных форм в почвах островов выделяются три главных фактора, объясняющих 66.2% дисперсии выборки. Фактор I (вес 29.6%) представлен парагенезисом Cd-Zn-Pb, который типичен только для органогенного горизонта и связан с процессами хелатообразования. Об этом свидетельствует средняя величина значений фактора для гумусового горизонта — 0.58 ($r_{\text{kp}} = 0.17$, p = 0.05). На основании показателей значения фактора, в максимальной степени этот парагенезис выражен в почвах островов Итуруп и Шикотан, в меньшей степени – на Кунашире. Фактор II (20.8% дисперсии выборки) определяется ассоциацией подвижных форм фемафилов Fe-V-Cr-Ni и Cu. Парагенезис типичен для почв всех трех островов, но по значениям фактора наиболее выражен на о. Шикотан, особенно в нижних катенарных позициях. Он характеризует подвижность металлов в основном в срединном горизонте (средняя величина значений фактора для срединного горизонта 0.20, для гумусового — -0.20). Фактор III (вес 15.8%) представлен ассоциацией подвижных форм Ba-Sr и альтернативным ей Ni. Подвижность щелочноземельных металлов в основном характерна для суглинистых почв о. Кунашир, залегающих на туфах и туффитах андезитового, риодацитового и дацитового состава. Ва и Sr являются элементами средних пород, а подвижность их может определяться адсорбцией катионов на глинистых минералах и при хелатообразовании. На о. Итуруп при низком содержании металлов их подвижность резко снижается, особенно в псаммоземах, но возрастает лабильность Ni. Кроме того, слабая подвижность Ва и Sr характерна для районов современной гидротермальной деятельности, где они, по-видимому, находятся в составе барита и целестина. В противовес им подвижные формы Ni ассоциируются с почвами на породах основного состава на Итурупе и Шикотане. Ассоциации в равной степени проявляются в гумусовом и срединном горизонтах.

При изучении возможности включения металлов в биогеохимический круговорот важным представляется оценка их миграционной способности через процент подвижных форм от валового содержания. Согласно результатам факторного анализа, ведущая роль (вес 25.3%) принадлежит ассоциации

и в туфопесчаниках и туфоалевролитах кислого Zn-Pb-Cd. В ее состав входят металлы, которые индицируют активность процессов хелатообразования [13, 20, 31, 44]. Вероятно, здесь большое значение имеют обменные формы металлов, ассоциированные в почвенно-поглощающий комплекс. Данный парагенезис характерен для гумусового горизонта почв Итурупа (за исключением псаммоземов) и Шикотана. Фактор II (вес 22.0%) отражает степень вовлеченности в почвенную миграцию металлов-фемафилов Ni-V-Cr, главным образом, в срединном горизонте почв на породах основного состава Итурупа и Шикотана. Фактор III (14.0%) с парагенезисом Sr-Ва определяет повышенную подвижность в почвах щелочноземельных металлов на породах кислого состава, что наблюдается в изученном районе о. Кунашир, а также на участках залегания кислых пород о. Шикотан. Фактор IV (10.8%) проявляется через ассоциацию Cu-Cr-Ni, которая, как отмечалось выше, отражает геохимическую специализацию пород о. Шикотан. В данном случае наблюдается повышенная подвижность этих металлов в почвах о. Шикотан, а также Кунашир, в почвах которого одна из причин повышенной миграции – низкий рН.

> Характеризуя основные особенности химического состава почв изученных островов, важно подчеркнуть наследование состава ассоциаций металлов в валовом содержании, содержании и доли подвижных форм, что проявилось в однотипной парагенетической ассоциативности элементов всех трех выборок. Вероятно, это можно рассматривать как общую закономерность природных процессов формирования химического состава почв. В свою очередь, выделенные на основе факторного анализа ведущие ассоциации отражают принадлежность к разным группам почвообразующих пород (основным, средним, кислым) через ассоциацию фемафилов (Zn, Cu, Fe, V, Cr, Co, Ni) и фельсифилов (Cd, Pb, Sr). Определенное влияние на геохимическую структуру почв оказывает проявление россыпей: титаномагнетитовые пески (о. Итуруп) и пляжевые образования Cu-Cr-Ni специализации (о. Шикотан) [21], как почвообразующие тела, а также гидротермальная активность на островах Большой Курильской гряды.

> Сравнительный анализ химического состава разных типов почв позволил объединить их в семь основных генетических групп (табл. 4). Буроземы темные и грубогумусированные встречаются в основном на изученных территориях Шикотана и Кунашира, в меньшей степени на о. Итуруп. В то же время все типы охристых почв, а также псаммоземы наиболее широко распространены в пределах изученных площадей на о. Итуруп. Подбуры грубогумусированные отобраны на о. Шикотан.

> На основе дисперсионного и факторного анализов показано, что высокая валовая концентрация металлов-фемафилов наблюдается в псаммоземах (табл. 5).

Таблица 4. Медианы содержания металлов в почвах южных Курильских островов, мг/кг

Почвы	Генетический горизонт горизон	Na	Mg	×	Ca	Sc	>	Cr	Fe	°	ï	Cu	Zn	Sr	Мо	Сд	Ba	Pb
Буроземы типичные		11100	8500	5700	15800	13.0	106	16.4	34200	10.1	8.6	26	116	118	1.2	0.37	217	22
	Срединный, $n = 10$	12000	0096	0009	16600	17.9	150	14.1	53000	14.5	6.4	32	103	131	1.7	0.24	203	15.9
Буроземы грубо- гумусированные	Гумусовый, $n=7$	0066	9400	4600	16000	14.8	135	17.5	44400	11.7	7.1	37	78	154	1.4	0.27	198	19.8
	Срединный, $n=6$	10900	11800	5500	16100	20	188	18.2	58700	16.1	7.4	50	95	127	1.6	0.21	204	13.0
Буроземы глееватые	Гумусовый, $n = 9$	9200	0066	6200	17100	15.0	166	20	50800	16.9	12.5	57	93	120	1.6	0.34	245	17.3
	Срединный, $n=9$	0096	12550	2800	15100	21	196	17.2	63900	23	14.4	29	85	109	1.6	0.27	228	11.5
Охристые	Гумусовый, $n = 10$	9200	8700	3200	19100	15.2	120	11.8	39500	10.8	5.2	30	69	140	1:1	0.34	129	16.5
	Срединный, $n=8$	14100	14950	3600	27100	25	188	12.8	63900	16.3	5.5	31	82	191	1:1	0.19	140	8.7
Перегнойные охристые	Гумусовый, $n = 11$	5 600	7250	4100	9200	19.6	178	19.6	48900	9.7	5.5	27	55	110	1.8	0.24	186	16.9
	Срединный, $n = 10$	6400	9100	3700	0066	24	233	30	63000	13.2	5.8	36	57	180	2.3	0.16	219	13.2
Псаммоземы	Гумусовый, $n = 9$	15800	30950	1700	39900	51	292	21	116200	32	7.9	13.2	189	201	09.0	0.19	72	3.5
	Срединный, $n=8$	14900	23050	2700	32000	31	399	23	125300	34	8.3	14.0	177	182	98.0	0.17	=======================================	5.2
Подбуры	Гумусовый, $n=3$	9700	9950	2600	18600	17.1	183	13.3	26500	16.6	8.1	52	115	132	1.5	0.31	197	13.4
	Срединный, $n=3$	7000	12900	2800	14600	23	237	23	00669	25	14.6	75	112	85	1.2	0.24	215	10.4
Кларк почв [28]		5000	5000	14000	15000	7.0	90	70	40000	8.0	20	30	06	250	1.2	0.35	500	12

Химический состав псаммоземов, бедных органи- специализацией о. Шикотан. Для этого подтипа ческим веществом, как отмечалось выше, в значительной степени определяется химизмом минералов, входящих в состав почвообразующих пород: базальтов (Ca-Na-Mg) и титаномагнетитовых песков (V-Sc-Fe-Co). Для них характерно высокое содержание Mg (максимальное — до 5.50%), Ca (до 5.86%), Sc (до 80.2 мг/кг), V (до 968 мг/кг), Fe (до 26.3%), Co (до 55.4 мг/кг) и Zn (до 352 мг/кг). Вместе с тем необходимо указать на дефицит, по отношению к другим типам почв, Mo, K, Cu, Cd, Ba и Pb, а также низкое содержание подвижных форм металлов.

Ведущая геохимическая ассоциация темных типичных и грубогумусированных буроземов — Pb-Cd-K, индицирующая развитый гумусовый горизонт и сродство с органическим веществом [12, 30, 44]. Ассоциация Ba-K-Pb-Sr отражает состав почвообразующих пород среднего и кислого состава на о. Кунашир, Ni-Cr-Cu - геохимическую специализацию пород о. Шикотан. Эти почвы на всех изученных островах характеризуются накоплением Zn, как в гумусовых, так и срединных горизонтах. Буроземы темные глееватые отличаются от подтипов, рассмотренных выше, менее выраженным комплексообразованием с гуминовыми кислотами, поскольку при развитии оглеения увеличивается доля фульвокислот и сокращается доля гуминовых кислот в органическом веществе [8, 12, 13]. Металлы мобилизуются в составе растворенных органоминеральных комплексов с фульвокислотами и не закрепляются в почвах. Буроземам темным глееватым присуще разнообразие почвообразующих пород как кислого состава на о. Кунашир, так и пород среднего и основного состава с отмеченной выше Ni-Cr-Cu

почв установлено накопление Си (до 199 мг/кг) и K (14500 мг/кг).

Геохимическая специализация охристых почв определяется современной активной вулканической и гидротермальной деятельностью, характеризующейся повышенным содержанием Мо (до 3.38 мг/кг) [17]. Об этом свидетельствует индикаторная ассоциация (Mo-Pb), выделенная при проведении факторного анализа. Кроме того, для почв. формирующихся на базальтах и андезибазальтах, типично высокое содержанием Са в ассоциации (Са-Na-Mg) [14, 23]. Выраженный процесс аккумуляции органического вещества, сопровождающейся процессами хелатообразования представлен (Pb-Cd-K) [8, 12].

Радиальная и латеральная миграция химических элементов. Изученные почвы отличаются контрастным распределением химических элементов в почвенном профиле: в гумусовом горизонте идет накопление Cd и Pb, в срединном – Sc, V и Fe. В почвенном профиле максимальные отличия в валовом содержании металлов достигают 12 раз, для подвижных форм — 39 раз. Общей закономерностью является рост активности радиальной миграции (увеличение значений коэффициентов радиальной миграции) в однородных геолого-геохимических условиях при низких значениях рН с накоплением основной части металлов в срединном горизонте, что обусловлено формированием сорбционного, кислотно-щелочного или окислительного барьеров при нейтрализации почвенных растворов или резком изменении окислительно-восстановительного потенциала. На кислотно-щелочном и окислительном барьерах наблюдается закрепление Си $(R_{\text{max}} = 2.0)$, Mo, Cd (1.8), K, Sc, Ni (1.7), Ca, Fe, V,

Таблица 5. Метальная специализация и ведущие парагенезисы химических элементов в основных типах почв южных Курильских островов

Carrent many	Метальная	Факторы і	и ведущие пара	генетические	ассоциации
Группы почв	специализация	I	II	III	IV
Буроземы темные типичные $n=20$	_	_	Pb-Cd-K	_	Ba-K-Pb-Sr
Буроземы грубогумусированные $n=14$	_	_	Pb-Cd-K	Ni-Cr-Cu	_
Буроземы темные глееватые $n = 18$	Cu, K	_	_	Ni-Cr-Cu	Ba-K-Pb-Sr
Oхристые $n = 18$	Ca	Ca-Na-Mg	Pb-Cd-K	_	_
Перегнойные охристые $n=21$	Mo	Mo-Pb	V-Sc-Fe-Co	_	_
Подбуры грубогумусированные $n=6$	Cu	_	_	Ni-Cr-Cu	_
Псаммоземы $n = 17$	Mg, Ca, Sc, V, Fe, Co, Zn	Ca-Na-Mg	V-Sc-Fe-Co	_	_

Co, Zn, Sr, Ba, Pb (1.6). На сорбционном барьере осаждаются V ($R_{\text{max}} = 2.0$), Sr (1.9), Mo (1.5).

В гумусовых горизонтах подчиненных ландшафтов возрастают валовые содержания халькофилов Cd и Pb, концентрации подвижных форм Cd, Pb, Sr и Zn. Выраженность латеральной миграции определяется изменением рН почв от элювиальных к супераквальным фациям. При повышенной кислотности почв катены на кислых породах в нижних позициях коэффициент миграции достигает 2 и более. Высокие значения коэффициентов L для слабоподвижных в гипергенезе Sc (L = 8.6) и V(L = 7.7) показывают, что в пределах расчлененного рельефа механизмом латеральной миграции выступает не только солевой, но и механический сток металлов. Максимальные коэффициенты латеральной миграции установлены на профиле 5 (о. Шикотан) для Cr (L = 10.2), Sc (8.6), V(7.7), Co (7.2), Ca (6.9), Mg (6.0), Fe (6.8), Na (4.9), Ni (6.2), Cu (3.9), Ba (3.3), K (2.2), Zn (1.9) в почвах c pH 5.41 и профиле 3 (о. Кунашир) Cu, Sr (L = 2.0),Sc, Ca (1.9), Cd (1.8), Na, Mo (1.7), Fe, Co, Ba (1.6) в почвах с рН 4.86.

Влияние растительности на состав почв проявляется в основном в поверхностных горизонтах за счет поступления вещества с растительным опадом. Почвы под широколиственными лесами из Quercus crispula, Acer ukurunduense, A. mayrii и Ulmus laciniata характеризуются относительно низкими валовыми содержаниями Sc, Cr (за счет низких концентраций перечисленных элементов в листьях и подстилке [53]) и высокими концентрациями подвижных форм Ba, Cd, Pb, Zn, что указывает на низкий уровень их биогеохимической активности. В то же время обеднение таких почв Са и Мд обусловлено интенсивным вовлечением в биогеохимический круговорот и накоплением в живой фитомассе значительной доли этих элементов, что хорошо согласуется с установленными закономерностями поведения этих элементов в системе почва-растение [12].

В почвах под ольшаниками с доминированием Alnus hirsuta (Spach) Fisch. ex Rupr. обнаружены более высокие (в 1.5-1.9 раз) валовые содержания Со, что связано с влиянием этого металла на способность Alnus sp. фиксировать N_2 из воздуха [44]. Почвы под березняками из Betula ermanii и B. platyphylla Sukacz. отличаются относительно низкими концентрациями подвижных форм Cd, Cr, Fe, Pb, V. В почвах сазовых лугов (доминанты Sasa senanensis (Franch. et Savat) Rehd., S. kurilensis (Rupr.) Makino et Shibata, S. shikotanensis Nakai) накапливаются Pb и Cd, что отмечается и в литературе [41, 49, 55].

Изменение химического состава почв под влиянием антропогенной нагрузки. Городские почвы, согласно результатам дисперсионного анализа, характеризуются статистически достоверным превышением Cr, Ni, Cu, Co, Zn, Sr, Pb, K и Ва по отношению к гумусовым и срединным горизонтам почв фоновых участков, что позволяет рассматривать эти элементы в качестве поллютантов. В пробах городских почв установлены следующие максимальные концентрации этих металлов: Ni - 81 мг/кг (Южно-Курильск), Cr - 193, Co - 46 (Курильск), Zn - 376, Cu - 185, Ba - 1300, Sr - 375, Pb - 2370, K - 15400 мг/кг (Крабозаводское).

Выделяются три группы поллютантов: Cr-Ni-Co, Ba-Sr-Cu-K, а также Zn. При этом следует учитывать, что Ni, Cu и Zn являются типичными индикаторами загрязнения городской среды [22]. Поступление в почвы Ni, Cr и Co связано с металлообработкой (ремонтные базы), а также с автотранспортом – износ автомобильных шин и тормозных колодок [16]. Наиболее специфическими поллютантами выступают Ba, Sr и K, которые характерны только для территории пгт Крабозаводское и локально Южно-Курильска, где расположены рыбокомбинаты, производящие замороженную и консервированную продукцию. Ва и К в виде гидрокарбонатов и гидроксидов используются в качестве пищевых добавок и/или консервантов. Возможно, Sr применяется здесь в качестве химического аналога барию. В эту группу входит и Си, которая широко используется в холодильной технике. Zn является общим индикатором загрязнения городской среды.

Среднее значение доли подвижных форм в почвах населенных пунктов по сравнению с почвами вне урбанизированных территорий (фон) растет у Ва (до 11%), Sr (9%) и Cu (5.7%), у других металлов оно сохраняется на фоновом уровне (Cd, Cr, Fe, Zn) или снижается (Cr, Ni, Pb). Однако на локальных участках доля подвижных форм существенно возрастает: Cu - 14.3%, Ba - 24, Sr - 26, Ni - 16, Cd - 50, Zn - 15.7, Pb - 16.5%, что еще раз подтверждает лабильность элементов в техногенезе [41, 47, 54].

С помощью факторного анализа выделены четыре главные компоненты в структуре валового содержания металлов в почвах урбанизированных территорий. Фактор I (вес 35.1%) отражает влияние почвообразующих пород. Он представлен ассоциацией фемафилов Co-V-Mg-Sc-Cr, индицирующей породы основного состава, преобладающие на территории Курильска и Крабозаводского и менее типичные для пгт Южно-Курильск. Фактор II (22.2%) интерпретирован, как техногенный. Он представлен ассоциацией металлов, выделенных выше в качестве поллютантов К-Ва-Си-Sr-Ni-Zn-Co. Характерно, что альтернативным этой ассоциации элементом выступает Sc — малоподвижный металл, рассеянный в различных минералах [54]. Фактор III (12.7%) — органогенный, так как в пределах урбанизированных территорий встречаются и высокопродуктивные почвы с развитым гумусовым горизонтом. Фактор IV (вес 8.2%)

обусловлен нахождением всех рассматриваемых населенных пунктов на морском побережье. В ассоциации Na—Ca—Sr—Mg представлены металлы, являющиеся важной составляющей морских аэрозолей. Влияние их на химический состав почв неоднократно отмечалось в литературе [34, 36, 38, 62].

Расчет индекса токсичности почв в пределах пгт Крабозаводское показал, что средняя его величина составляет 0.368, лиапазон -0.142-2.24. Почти все значения MERMO, за исключением одной пробной площадки, находятся в зоне среднего риска от 0.1 до 0.5 (рис. 2). Наибольшие величины получены на пробных площадках, расположенных вблизи рыбокомбината, и обусловлены высоким содержанием Ва и Си. Очень высокий риск токсичности (MERMQ = 2.24) установлен на площадке с аномальной концентрацией Pb и повышенным содержанием Ni, Cu, Zn вблизи пункта забора воды, что может быть связано как с загрязнением при строительстве или ремонте скважины, так и поступлением поллютантов с расположенной вблизи парковки автомобилей.

Среднее значение MERMQ почв в пределах г. Курильск ниже и составляет 0.225, диапазон значений — от 0.121 до 0.356. Все изученные в пределах города почвы имеют уровень среднего риска токсичности. Максимальный риск токсичности выявлен в южной части города, где расположена ремонтная база и засольный цех. Риск токсичности почв этого района обусловлен загрязнением Ni, Cr и Pb.

Большой разброс значений индекса отмечается в пгт Южно-Курильск, где MERMQ меняется от 0.090 до 0.735 при средней величине 0.197. Здесь выявлены три градации индекса вероятности токсичности почв: низкая, средняя и высокая. Почвы с высокой вероятностью токсичности установлены в районе частной застройки, прилегающей к производственной площадке Южно-Курильского рыбокомбината. Основной вклад в загрязнение вносят Ni (81.1 мг/кг), Cu (130), Zn (428), Ba (2370 мг/кг). Отмечается высокое содержание К (12700 мг/кг). Все остальные значения MERMQ в городских почвах менее 0.3.

Корреляционный анализ выявил сильную связь между значениями техногенного фактора по результатам факторного анализа (вторая компонента) и величинами MERMQ (p=0.05, r=0.88 при $r_{\rm kp}=0.29$). Регрессионный анализ установил, что рассматриваемая зависимость аппроксимируется линейной функцией (рис. 3).

Результаты биотестирования почв урбанизированных территорий показали относительно низкий уровень токсичности, что объясняется слабым техногенным воздействием и невысокими концентрациями поллютантов. Токсичные почвы в населенных пунктах обнаружены на площадках с повышенным содержанием Ва, Си, Рb, Zn, Co, Sr, Ni, Сг и подвижных форм Сu, Pb, Zn, Ba. Они расположены вблизи автодорог, ремонтной базы, рыбокомбинатов, а также в ложбинах стока, т.е. в нижних

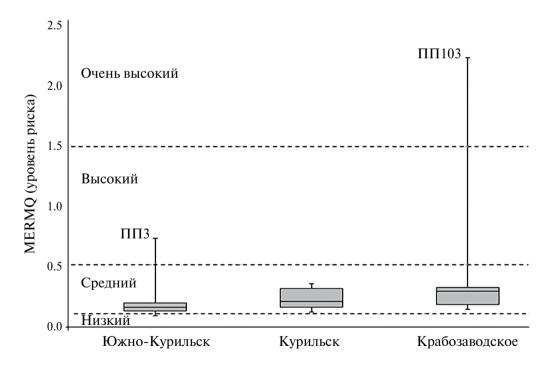


Рис. 2. Индекс вероятности токсичности (уровень риска) почв на урбанизированных территориях южных Курильских островов (прерывистые линии — границы зон, "усы" — указаны минимальные и максимальные значения, в диаграмме размаха горизонтальные линии — значения первый и третий квартили, черная линия внутри — медиана).

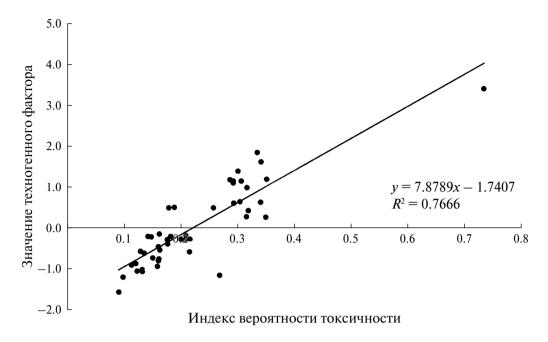


Рис. 3. Регрессионная зависимость индекса вероятности токсичности и значений техногенного фактора.

позициях катен. В двух пробах обнаружена высокая токсичность (смертность дафний более 50%) (рис. 4), что свидетельствует о локальном характере загрязнения территории. Полученные результаты хорошо увязываются с показателем MERMQ (вероятность токсичности при среднем уровне риска — 19%; корреляция между смертностью дафний и MERMQ r=0.33 при $r_{\rm kp}=0.31$, p=0.05): в пгт Южно-Курильск средний уровень острой токсичности (48 ч) — 11%, в пгт Крабозаводское — 18% и в г. Курильск — 17%.

Все изученные почвы за пределами урбанизированных территорий характеризуются фоновым содержанием металлов, а значения индекса вероятности токсичности почв ниже 0.3, что позволяет отнести их к категории низкого и среднего уровня токсичности. Только в одной пробе, отобранной вблизи места стоянки транспорта и кострища по дороге в б. Церковная на о. Шикотан, установлено выраженное загрязнение гумусового горизонта Си и Pb, MERMQ имеет значение 0.483, а смертность дафний -47% и отклонения по хлорелле -36%.

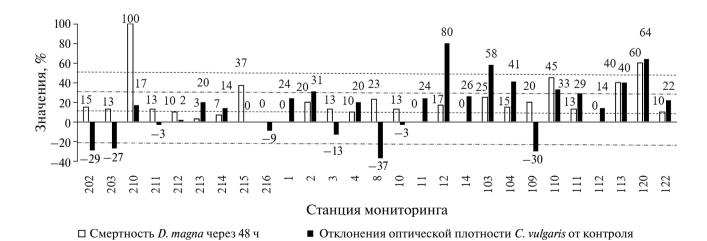


Рис. 4. Результаты биотестирования городских почв: ——— уровень токсичности по реакции *D. magna* (смертность более 10% — токсичность; более 50% — острая токсичность); ——— уровень токсичности по реакции *C. vulgaris* (отклонения оптической плотности менее -20% или более 30% — токсичность).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В островодужных системах при отсутствии толщи осадочных образований вулканические породы являются определяющим фактором в формировании химического состава почв. На породах среднего и основного состава отмечаются повышенные концентрации фемафилов (Mg, Sc, V, Cu, Zn, Cd, Fe, Co); почвы, развитые на кислых породах, отличаются более высоким содержанием фельсифильных элементов (K, Ba, Pb, Mo), что необходимо учитывать при оценке фонового содержания химических элементов в почвах.

Ведущей в геохимической структуре почв островов Шикотан и Итуруп является ассоциация средних и основных пород (Ca-Mg-Na), слагающих кайнозойскую вулканическую толщу островов. На участках развития кислых пород, что особенно характерно для изученного района о. Кунашир, а также в районах современной гидротермальной деятельности на островах Большой Курильской гряды геохимическая структура почв представлена ассоциацией Ва-К-Рb-Мо. В почвах о. Шикотан в районах развития габброидного комплекса большое значение имеет ассоциация Ni-Cr-Cu. На титаномагнетитовых песках (о. Итуруп) ведущая ассоциация почв — V-Sc-Fe-Co.

Контрастные кислотно-щелочные условия определяют сильную дифференциацию химического состава почв в катенарной структуре. В гумусовом горизонте наблюдается рост валового содержания Cd, Pb и подвижных форм Pb, Cd, Sr, Zn; в срединном — Sc, V, Fe. Максимальная активность радиальной и латеральной миграции отмечается при низких значениях кислотно-щелочного показателя. В пределах расчлененного рельефа механизмами латеральной миграции выступает не только солевой, но и механический сток металлов.

Из изученных типов почв наибольшая степень обогащения металлами (Mg, Ca, Sc, V, Fe, Co, Zn) установлена для псаммоземов. Парагенезис Pb—Cd—K, индицирующий процессы хелатообразования, характерен для буроземов темных типичных, буроземов грубогумусированных, а также охристых почв.

Антропогенное загрязнение на островах носит локальный характер. На территории пгт Крабозаводское и Южно-Курильск отмечается увеличение концентрации Ва, Sr и K, связанное с деятельностью рыбокомбинатов, в г. Курильск — Cr, Ni, Cu, Co, Zn и Рb, источником которых является ремонтная база и автотранспорт. При этом почвы на отдельных участках, особенно в нижних катенарных позициях, обладают токсическим действием (гибель тест-объекта *Daphnia magna* > 10% и отклонение оптической плотности *Chlorella vulgaris* менее —20% и более 30%). Источниками загрязнения служат автотранспорт и немногочисленные производства.

Полученные результаты необходимо учитывать при организации экологического мониторинга в связи с нарастанием туристического потока и хозяйственной деятельности на южных Курильских островах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при поддержке гранта РГО № 14/2021-Р.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бакланов П.Я., Бочарников В.Н., Ганзей К.С. и др. Атлас Курильских островов. М.—Владивосток: ИПК "ДИК", 2009. 515 с.
- 2. Билая Н.А., Кораблев А.П., Зеленковский П.С., Чуков С.Н. Эколого-геохимические особенности почв вулканического плато Толбачинский Дол // Почвоведение. 2022. № 4. С. 405—414. https://doi.org/10.31857/S0032180X22040049
- 3. *Бурков Ю.Л.*, *Рундквист Д.В*. Накопление рудных элементов в процессе эволюции земной коры // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1977. № 5. С. 629–637.
- 4. Веремчук Л.В., Челнокова Б.И., Барскова Л.С., Гвозденко Т.А., Кукаев И.В. Савочкина Н.Л. Лечебно-оздоровительный потенциал лечебницы п. Горячий пляж на острове Кунашир // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. 2017. Т. 94. № 6. С. 32—37. https://doi.org/10.17116/kurort201794632-37
- 5. *Гаврилов В.К., Соловьева Н.А.* Вулканогенно-осадочные формации геоантиклинальных поднятий Малых и Больших Курил. Новосибирск: Наука, 1973. 151 с.
- 6. *Ганзей К.С.* Ландшафты и физико-географическое районирование Курильских островов. Дис. ... канд. геогр. наук. Владивосток, 2009. 161 с.
- 7. *Геннадиев А.Н., Гептнер А.Р., Жидкин А.П., Чернянский С.С., Пиковский Ю.И.* Экзотемпературные и эндотемпературные почвы Исландии // Почвоведение. 2007. № 6. С. 661—675.
- 8. *Глазовская М.А.* Геохимия природных и техногенных ландшафтов (ландшафтно-геохимические процессы). М.: 2007. 350 с.
- 9. *Голов В.И.* Круговорот серы и микроэлементов в основных агроэкосистемах Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2004. 315 с.

- 10. *Грищенко М.Ю., Гаврилова В.И., Карпачевский А.М., Петровская А.Ю., Леонова Г.М.* Изучение и картографирование почв и ландшафтов полуострова Весловский (остров Кунашир, Курильские острова) // Известия вузов. Геодезия и аэрофотосъемка. 2018. Т. 62. № 1. С. 63—69. https://doi.org/10.30533/0536-101X-2018-62-1-63-69
- 11. *Грищенко М.Ю., Хлюстова В.В., Изюмникова Е.А., Калимова И.В.* Изучение и картографирование почв южной части охотоморского сектора острова Кунашир, Курильские острова // Геодезия и картография. 2021. № 3. С. 19—27. https://doi.org/10.22389/0016-7126-2021-969-3-19-27
- 12. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. М., 2003. 400 с.
- 13. Заварзина А.Г., Данченко Н.Н., Демин В.В., Артемьева З.И., Когут Б.М. Гуминовые вещества — гипотезы и реальность (обзор) // Почвоведение. 2021. № 12. С. 1449—1480. https://doi.org/10.31857/S0032180X21120169
- 14. *Колосков А.В.*, *Федоров П.И.*, *Окина О.И*. Новые данные о составе интрузивных пород о. Шикотан (Малая Курильская гряда) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2019. Вып. 43. № 3. С. 52—65. https://doi.org/10.31431/1816-5524-2019-3-43-52-65
- 15. *Костенков Н.М., Ознобихин В.И.* Почвенно-географическое районирование Курильских островов // Вестник Северо-Восточного научного центра ДВО РАН. 2011. № 1. С. 77—83.
- 16. *Леванчук А.В.* Загрязнение окружающей среды продуктами эксплуатационного износа автомобильно-дорожного комплекса // Гигиена и санитария. 2014. № 6. С. 17—21.
- 17. Марченко А.Г., Вольфсон А.А., Морозов М.В., Хрол Н.С., Штейнберг Г.С., Штейнберг М.Г. Геохимические особенности вулканогенных отложений и эксгаляционной минерализации в кратерной части активного вулкана Кудрявый (остров Итуруп Курильской гряды) // Геология рудных месторождений. 2020. Т. 62, № 2. С. 134—150. https://doi.org/10.31857/S0016777020020033
- 18. *Мелкий В.А., Верхотуров А.А.* Россыпи железосодержащих минералов в Сахалинской области // Известия Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330. № 1. С. 6—18. https://doi.org/10.18799/24131830/2019/1/46
- 19. *Наследов А.Д.* IBM SPSS Statistics 20 и AMOS: профессиональный статистический анализ данных. СПб.: Питер, 2013. 416 с.
- 20. Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю., Кукушкин С.Ю., Ганул А.Г. Фоновое содержание химических элементов в почвах и донных осадках севера Западной Сибири // Почвоведение. 2019. № 4. С. 422—439. https://doi.org/10.1134/S0032180X19020114
- 21. Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю., Сомов В.В., Кукушкин С.Ю., Арестова И.Ю., Лисенков С.А., Никулина А.Р. Природные и антропогенные факторы формирования химического состава почв о.

- Шикотан (Курильские острова) // Почвоведение. 2022. № 12. С. 1592—1609. https://doi.org/10.31857/S0032180X22100343
- 22. Опекунов А.Ю., Янсон С.Ю., Опекунова М.Г., Кукушкин С.Ю. Минеральные фазы металлов в техногенных осадках рек Санкт-Петербурга при экстремальном загрязнении // Вестник СПб ун-та. Науки о Земле. 2021. № 66. С. 267—288. https://doi.org/10.21638/spbu07.2021.205
- 23. *Пискунов Б.Н.* Природа базальтоидов Большой и Малой Курильских гряд // Литосфера. 2004. № 3. С. 97—109.
- 24. *Полохин О.В.* Содержание микроэлементов в вулканических почвах острова Симушир (Курильские острова) // Сб. м-лов V Межд. научной конф., посвященной 85-летию кафедры почвоведения и экологии почв ТГУ. Томск: Изд-во ТГУ, 2015. С. 84–87.
- 25. Терехов Е.П., Цой И.Б., Можеровский А.В., Вагина Н.К. Плиоценовые отложения острова Шикотан (малая Курильская гряда) // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2011. Т. 19. № 3, С. 96—110.
- 26. Токсикологические методы контроля. Методика измерений количества *Daphnia magna* Straus для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета. М., 2014. 39 с.
- 27. Токсикологические методы контроля. Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Веijег) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления. М., 2014. 38 с.
- 28. Требования к геохимической основе государственной геологической карты Российской Федерации масштаба 1: 1000000 (новая редакция). М., 2005. 28 с.
- 29. Урусевская И.С., Алябина И.О., Шоба С.А. Карта почвенно-экологического районирования Российской Федерации. М-6 1:8 000 000. Пояснительный текст и легенда к карте. М.: МАКС Пресс, 2020. 100 с.
- 30. *Фураев Е.А.* Геохимия ландшафтов острова Кунашир (Курильские острова). М.: Прометей, 2013. 180 с.
- 31. *Хитров Н.Б., Никитин Д.А., Иванова Е.А., Семенов М.В.* Пространственно-временная изменчивость содержания и запаса органического вещества почвы: аналитический обзор // Почвоведение. 2023. № 12. С. 1493—1521. https://doi.org/10.31857/S0032180X23600841
- 32. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 341 с.
- 33. *Юрковская Т.К., Ильина И.С., Сафронова И.Н.* Растительность // Национальный атлас России. М.: ПКО "Картография", 2007. Т. 2. С. 328—330.

- 34. Afefe A.A., Abbas M.S., Soliman A.Sh., Kherd A.-H.A., Hatab E.-B.E. Physical and Chemical Characteristics of Mangrove Soil under Marine Influence. A Case Study on the Mangrove Forests at Egyptian African Red Sea Coast // Egyptian J. Aquatic Biology and Fisheries. 2019. V. 23(3). P. 385—399. https://doi.org/10.21608/ejabf.2019.47451
- 35. *Alloway B.J.* (Ed.). Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Springer Netherlands, 2012. 614 p. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7
- 36. Aswini A.R., Hegde P. Impact assessment of continental and marine air-mass on size-resolved aerosol chemical composition over coastal atmosphere: Significant organic contribution in coarse mode fraction // Atmospheric Research. 2021. V. 248. P. 105216. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.105216
- 37. Carlon C. (Ed.). Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization. European Commission. Joint Research Centre, Ispra, EUR 22805-EN, 2007. 306 p.
- 38. *Du J.*, *Hesp P.A.* Salt spray distribution and its impact on vegetation zonation on coastal dunes: a review // Estuaries and Coasts. 2020. V. 43. P. 1885–1907. https://doi.org/10.1007/s12237-020-00820-2
- 39. *Ganzei K.S., Ivanov A.N.* Landscape diversity of the Kuril Islands // Geogr. Nat. Resour. 2012. V. 33. P. 142–148. https://doi.org/10.1134/S1875372812020072
- 40. *Gao X.*, *Chen C.T.A.* Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay // Water Research. 2012. V. 46. P. 1901–1911. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.007
- 41. *Hou S., Zheng N., Tang L., Ji X., Li Y.* Effect of soil pH and organic matter content on heavy metals availability in maize (*Zea mays* L.) rhizospheric soil of non-ferrous metals smelting area // Environ. Monit Assess. 2019. V. 191 (10). P. 634. https://doi.org/10.1007/s10661-019-7793-5
- 42. Hovelstad H., Leirset I., Oyaas K., Fiksdahl A. Screening Analyses of Pinosylvin Stilbenes, Resin Acids and Lignans in Norwegian Conifers // Molecules. 2006. V. 11(1). P. 103–114. https://doi.org/10.3390/11010103
- IUSS Working Group WRB. 2022. World Reference Base for Soil Resources. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. Vienna: International Union of Soil Sciences. 2022.
- 44. *Kabata-Pendias A*. Trace elements in soils and plants. London: Taylor & Francis Group, 2011. 548 p.
- 45. *Kalacheva E., Taran Yu., Voloshina E., Inguaggiato S.* Hydrothermal system and acid lakes of Golovnin caldera, Kunashir, Kuril Islands: Geochemistry, solute fluxes and heat output // J. Volcanology Geothermal Res. 2017. V. 346. P. 10–20. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.06.001
- 46. *Khomich V.G., Boriskina N.G., Kasatkin S.A.* Geology, magmatism, metallogeny, and geodynamics of the

- South Kuril Islands // Ore Geology Rev. 2019. V. 105. P. 151–162.
- https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.12.015
- 47. *Kicinska A., Pomykala R., Izquierdo-Diaz M.* Changes in soil pH and mobility of heavy metals in contaminated soils // Eur. J. Soil Sci. 2021. V. 73(1). https://doi.org/10.1111/ejss.13203
- 48. Kowalska J.B., Mazurek R., Gasiorek M., Zaleski T. Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—A review // Environ. Geochem. Health. 2018. V. 40. P. 2395–2420. https://doi.org/10.1007/s10653-018-0106-z
- 49. *Lasota J., Blonska E., Lyszczarz S., Tibbett M.* Forest Humus Type Governs Heavy Metal Accumulation in Specific Organic Matter Fractions // Water Air Soil Poll. 2020. V. 231(2). https://doi.org/10.1007/s11270-020-4450-0
- 50. Long E.R., Macdonald D.D., Severn C.G., Hong C.B. Classifying probabilities of acute toxicity in marine sediments with empirically derived sediment quality guidelines // Environ. Toxicol. Chem. 2000. V. 19. P. 2598–2601. https://doi.org/10.1002/etc.5620191028
- 51. Long E.R., Macdonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments // Environ. Management. 1995. V. 19. P. 81–97. https://doi.org/10.1007/BF02472006
- 52. *Martynov A. Yu., Martynov Yu.A.* Pleistocene basaltic volcanism of Kunashir Island (Kuril island arc): Mineralogy, geochemistry, and results of computer simulation // Petrology. 2017. V. 25. P. 206–225. https://doi.org/10.1134/S0869591117020035
- 53. Mertens J., Nevel L.V., Schrijver A.D., Piesschaert F., Oosterbaan A., Tack F.M.G., Verheyen K. Tree species effect on the redistribution of soil metals // Environ. Poll. 2007. V. 149(2). P. 173–181. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.01.002
- 54. *Opekunova M., Opekunov A., Somov V., Kukushkin S., Papyan E.* Transformation of metals migration and biogeochemical cycling under the influence of copper mining production (the Southern Urals) // Catena. 2020. V. 189. P. 104512. https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104512
- 55. Park H.-J., Yang H.I., Park S.-I., Lim S.-S., Kwak J.-H., Lee G.-T., Lee S.-M., Park M., Choi W.-J. Sorption of Pb in chemical and particle-size fractions of soils with different physico-chemical properties // J. Soils Sediments. 2019. V. 19. P. 310—321. https://doi.org/10.1007/s11368-018-1978-3
- 56. *Pejman A., Gholamrez Nabi B., Saeedi M., Baghvan-da A.* A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study // Ecological Indicators. 2015. V. 58. P. 365—373. http://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.06.012
- 57. Semenkov I.N., Krupskaya V.V., Chernov M.S., Kazinskiy M.T., Sokolov V.N., Klink G.V., Lebedeva M.P., Dorzhieva O.V., Zavadskaya A.V. The variability of soils and vegetation of hydrothermal fields in the

- Valley of Geysers at Kamchatka Peninsula // Scientific Reports. 2021. V. 11(1). P. 11077. https://doi.org/10.1038/s41598-021-90712-7
- 58. Shevyrev S., Carranza E.J.M. Application of maximum entropy for mineral prospectivity mapping in heavily vegetated areas of Greater Kurile Chain with Landsat 8 data // Ore Geology Rev. 2022. V. 142(5). https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104758
- Skerlep M., Nehzati S., Johansson U., Kleja D.B., Persson P., Kritzberg E.S. Spruce forest afforestation leading to increased Fe mobilization from soils // Biogeochemistry. 2022. V. 157(3). P. 273–290. https://doi.org/10.1007/s10533-021-00874-9E
- 60. Slessarev E.W., Lin Y., Bingham N.L., Johnson J.E., Dai Y., Schinel J.P., Chadwick O.A. Water balance creates a threshold in soil pH at the global scale // Nature. 2016. V. 540. P. 567–569. https://doi.org/10.1038/nature20139

- 61. *Takeda A., Kimura K., Yamasaki S.* Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special reference to soil group and agricultural use // Geoderma. 2004. V. 119(3–4). P. 291–307. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.08.006
- 62. *Valk A.G.* Mineral Cycling in Coastal Foredune Plant Communities in Cape Hatteras National Seashore // Ecology. 1974. V. 55(6). P. 1349–1358. https://doi.org/10.2307/1935462
- 63. *Vodyanitskii Yu.N.* Standards for the contents of heavy metals in soils of some states // Annals of Agrarian Science. 2016. V. 14(3). P. 257–263. https://doi.org/10.1016/j.aasci.2016.08.011
- 64. Zakharikhina L.V., Litvinenko Y.S. Volcanism and geochemistry of the soil and plant cover in Kamchatka. Part 2. The formation of the elemental composition of volcanic soils under cold humid conditions // J. Volcanolog. Seismol. 2019. V. 13. P. 149–156. https://doi.org/10.1134/S0742046319030072

Metals in Soils of the South Kuril Islands

M. G. Opekunova^{1, *}, A. Yu. Opekunov¹, S. Yu. Kukushkin¹, S. A. Lisenkov¹, A. R. Nikulina¹, I. Yu. Arestova¹, and V. V. Somov¹

¹Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, 199178 Russia *e-mail: m.opekunova@mail.ru

The chemical composition of the volcanic soils of the southern Kuril Islands (Iturup, Kunashir, Shikotan), which are affected mainly by ash falls of the main composition during volcanic eruptions, has been studied. The total content of metals (K, Ca, Mg, Na, Ba, Cu, Co, Cd, Cr, Fe, Mo, Ni, Pb, Sc, Sr, V, Zn) and the concentrations of their mobile forms extracted by an ammonium acetate buffer at pH 4.8 were determined. Concentrations of Sc, V, Fe, Zn is 1.5-5 times higher, and the content of Cr, Ni, Sr, Ba is 2–10 times lower than clarks values. Soils are characterized by a contrasting pH distribution of 3.75–7.81, which determines the lability of metals. The maximum activity of radial and lateral migration is noted at low values of the acid-base index, leading to a sharp differentiation of the chemical composition of the genetic soil horizons in various catenary positions, the coefficients of radial and lateral migration can increase to 12 and 29, respectively. The results of factor analysis showed the leading role of soil-forming rocks in the formation of the chemical composition of soils (about 63% of the sample variance); the processes of humus formation, transformation of mineral and organic substances in soils, and hydrothermal activity have a lesser influence. Soils formed on the middle and basic rocks of the Cenozoic volcanic sequence are characterized by Ca-Mg-Na paragenetic associativity, liparitedacite complex - Ba-K-Pb-Mo, gabbroid - Ni-Cr-Cu, psammite - V-Sc-Fe-Co. Paragenesis Mo-Pb is typical for sites of modern hydrothermal activity. The influence of placer formation processes on the chemical composition of soils in the coastal areas of the Iturup and Shikotan islands is shown. The distribution of mobile forms is associated with chelation processes, geochemical barriers of acidbase, sorption and redox types. Local soil pollution has been identified, mainly due to the operation of motor vehicles. On the territory of the settlements of Krabozavodskoye and Yuzhno-Kurilsk, there is an increase in the concentration of Ba, Sr and K associated with the activities of fish processing plants, in Kurilsk – Cr, Ni, Cu, Co, Zn and Pb, the source of which is the repair base. The calculated soil toxicity probability index (MERMQ), as well as the results of biotesting for Daphnia magna Straus. and Chlorella vulgaris Beijer showed low soil toxicity. This is explained by the low population density and low degree of economic development of the islands.

Keywords: soil geochemistry, total content and mobile forms of metals, associativity, toxicity, layered-ochre soils, Vitric Andosols