

УДК 550.84+631.42+502.5

В. Б. Кадацкий, Л. И. Васильева, Н. И. Тановицкая, Т. И. Липская  
**ФОРМЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ  
ГОРОДОВ С РАЗНЫМ ПРОМЫШЛЕННЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ**

На основе анализа соотношения форм тяжелых металлов в гумусовом горизонте почвенного покрова элювиальных ландшафтов урбанизированных территорий разработан метод эколого-геохимической оценки трансформации почв. Предложенная методика представляет новый аспект в развитии экологического мониторинга окружающей среды при использовании геохимического критерия в определении загрязнения ландшафтов, коэффициента техногенности, наряду с такими как ПДК, ПДВ и другими санитарно-гигиеническими показателями.

Анализ результатов исследования изменения микроэлементного состава почв в результате антропогенной деятельности приводит к выводу о необходимости разработки системы критериев для более полной и достоверной оценки загрязнения почв территории Беларуси.

При оценке любого загрязнения основной задачей должно являться вычленение техногенной составляющей в общем потоке химических элементов, что осуществляется на практике с использованием различных методов.

Предлагаемая методика разделения техногенной и природной составляющих тяжелых металлов осуществляется прямым путем, без сравнения с некими фоновыми содержаниями или кларками. Основана она на установлении форм нахождения элементов и их соотношений, которые отражают степень техногенной трансформации.

В настоящее время нормативная база геохимической оценки экологического состояния территории основывается на определении средних концентраций микроэлементов (МКЭ) в гумусовом горизонте почв и последующем их сравнении с местными (фоновыми) содержаниями, кларками (глобальными средними значениями) либо с предельно допустимыми концентрациями (ПДК). При значимых отклонениях (превышениях) валовых содержаний МКЭ в анализируемом объекте, прежде всего тяжелых металлов (ТМ), появляется основание для выделения техногенной геохимической аномалии. Количественные показатели для оценки этих аномалий, используемые различными исследователями, приведены в табл. 1.

Существующие критерии, как видно из таблицы, базируются на валовых концентрациях МКЭ в исследуемом объекте и носят, как правило, относительный характер. Иными словами, расчет коэффициентов концентрации, аккумуляции, аномальности и т. д. зависит от выбора фона. А правильность оценки степени загрязнения почвы в свою очередь зависит от корректности выбора фона. В. Б. Ильин [10] приходит к выводу, что использование кларков или усредненных значений в почвах мира вообще неприемлемо, а целесообразнее использовать местный или региональный фон.

Предлагаемая методика дополняет спектр методик по оценке загрязнения почвенного покрова технофильными МКЭ на основе независимого от фона геохимического критерия, характеризующего соотношение форм ТМ в конкретном анализируемом объекте.

Распределение аэрально-техногенных потоков в отличие от природных аномалий характеризуется локализацией их в самой верхней части профиля (0...5 см) и резким уменьшением градиента этих значений с глубиной.

Разница в привносе и выносе показывает, что для большинства элементов скорость аккумуляции в гумусовом горизонте имеет положительное значение [12]. Более того, по мнению некоторых исследователей, загрязнение почв имеет устойчиво прогрессирующий характер и, по-видимому, вечно. Установлено, что гумусовый горизонт является аккумулятивным по отношению к аэральному потоку металлов и основное внимание должно быть уделено определению способности ландшафта "консервировать" элементы в инертной неактивной для биоты форме [7]. В этой связи установление форм нахождения ТМ и выделение наиболее биогеохимически активных является важным эколого-геохимическим и санитарно-гигиеническим показателем.

Вместе с тем формы нахождения ТМ в урбанизированных почвах изучены недостаточно, хотя они являются хорошим показателем степени трансформированности окружающей среды. Следовательно, разработка критериев оценки степени загрязнения остается актуальной задачей и любая дополнительная информация в этом аспекте будет способствовать решению этой важной экологической проблемы. К тому же государственные структуры по охране природы и санитарно-гигиенические службы страны остро нуждаются в количественных критериях оценки эколого-геохимического состояния компонентов природной среды, поскольку демографическая ситуация в Беларуси одна из наиболее негативных в Европе.

Следует заметить, что задача техногенной трансформации почв стоит и перед всеми развитыми странами [17, 19].

Таблица 1

Коэффициенты загрязнения почвенного покрова

| Коэффициент     | Индексы | Расчет коэффициентов, литературный источник               |
|-----------------|---------|---|
| Кларк           | Кк      | <u>содержание МКЭ в объекте</u>                           |
| концентрации    |         | кларк МКЭ в литосфере [4]                                 |
| Коэффициент     | Кза     | <u>содержание МКЭ в почве (гор. А.В.С)</u>                |
| элювиально-     |         | содержание МКЭ в исходной породе [5]                      |
| аккумулятивный  |         |   |
| Коэффициент     | Кс      | <u>содержание МКЭ в объекте</u>                           |
| концентрации    |         | содержание МКЭ фоновое (региональное) [14]                |
| Суммарный       | Zc      | $Z = \sum_{i=1}^n K_i - (n-1)$ , n — число элементов [14] |
| показатель      |         |   |
| загрязнения     |         |   |
| Коэффициент     | Ка      | <u>содержание МКЭ в объекте</u>                           |
| аномальности    |         | содержание МКЭ фоновое (местное) [6]                      |
| Коэффициент     | Кил     | <u>содержание МКЭ в гор. А загрязненной почвы</u>         |
| по В. Б. Ильину |         | содержание МКЭ в гор. А незагрязненной почвы [9]          |
| Относительная   | ОИН     | <u>макс. содержание МКЭ в выборке данных</u>              |
| интенсивность   |         | суммарное содержание всех МКЭ в объекте [18]              |
| накопления      |         |   |
| Коэффициент по  | Корг    | <u>содержание МКЭ в объекте</u>                           |
| органическому   |         | содержание Сорг в объекте [16]                            |
| веществу        |         |   |
| Коэффициент     | КБП     | <u>содержание МКЭ в растении</u>                          |
| биологического  |         | содержание МКЭ в почве [11]                               |
| поглощения      |         |   |

**Методика исследований.** Анализ литературы по проблеме показывает, что исследователи при изучении форм элементов в основном рассматривают связь их с отдельными компонентами почв и зависимость содержания той или иной формы от расположения источника аномалий. При этом обычно используются многоступенчатые схемы выделения форм МКЭ, что увеличивает трудоемкость, уменьшает чувствительность определения элементов и не дает четкой зависимости трансформированности почв от степени техногенной нагрузки.

Для оценки степени загрязнения почв важно выявить именно техногенную составляющую в общем спектре элементов. Настоящая методика, основываясь на экспериментальных исследованиях позволяет решать эту задачу. Для этой цели используется 3-ступенчатая схема вытяжек из одной пробы: 1 — подвижная фракция, в которую входит водорастворимая и обменная формы, навеска почвы обрабатывалась 1N CH<sub>3</sub>COONa в соотношении Т:Ж=1:5; 2 — потенциально подвижная (активная), в которую переходят все формы, растворимые в слабой кислоте (сорбированная на гидроокислах, карбонатах, а также фульватный комплекс органического вещества), навеска после первой экстракции обрабатывалась 1N HCl; 3 — нерастворимый остаток, который представляет прочносвязанные формы. Экстракты последовательных вытяжек выпаривались до сухих солей и вместе с нерастворимым остатком подвергались количественному эмиссионно-спектральному анализу на содержание Pb, Cr, Cu, V, Ni, Co.

Выбор такого методического подхода был продиктован следующими соображениями. Как известно, в кислотную вытяжку переходят гидроокислы, соли, окислы металлов. Поскольку для анализа отбирался верхний гумусовый горизонт, который, как правило, имеет слабокислую среду, то наличие карбонатных соединений здесь маловероятно. Окислы и гидроокислы Fe и Mn обуславливают более устойчивую форму закрепления металлов (всех природных МКЭ). При техногенном обогащении почвы химическими элементами роль имеющихся гидроокислов в закреплении вновь поступивших ТМ, по-видимому, невысока, поскольку их сорбционные воз-

возможности в основном реализованы. В процессе закрепления могут участвовать лишь вновь образующиеся гидроокислы. В кислотную вытяжку переходит также фульватный комплекс органического вещества. Кислая среда техногенных почв способствует формированию большей доли дисперсных подвижных органических соединений фульватной природы [1], хотя и в естественных природных ландшафтах может встречаться обстановка с сильноокислыми условиями среды, что необходимо учитывать при интерпретации результатов.

В работе [8] отмечаются существенная роль неизменных продуктов техногенеза (сульфидов, окислов) в суммарном количестве металлов в почве и слабая связь их с почвенными компонентами, что отличает техногенную аномалию в почвах от природной.

Таким образом, при изучении техногенных почв элювиальных ландшафтов извлечение в кислотную вытяжку происходит, вероятнее всего, из техногенных продуктов, поступающих на поверхность в основном в виде окислов и солей металлов. Исходя из такого подхода в кислотной фракции должна преобладать техногенная составляющая. С целью проверки такого теоретического обоснования были выполнены исследования по изучению форм нахождения ТМ в гумусовом горизонте почв урбанизированных территорий с последующим анализом трансформированности почв по соотношению форм элементов.

*Материалы исследований.* Объектом исследований явились города Минской области: Минск, Борисов, Молодечно, Жодино, Слуцк, Солигорск, Вилейка, Смолевичи, Крупки, Столбцы, Березино, Марьина Горка. Для сравнительной оценки в качестве фоновых территорий рассматривался Березинский биосферный заповедник. Для краткости произведем анализ материалов исследований по городам с различным промышленным потенциалом: Минск — мегаполис, крупный промышленный центр; Жодино — средний город с развитым автомобилестроением; Марьина Горка — малый город с предприятиями пищевой промышленности.

Почвенные пробы отбирались из гумусового горизонта элювиальных ландшафтов как наиболее информативных по отношению к атмосферным выпадениям, а также для получения материала для сравнения. В пределах города отбор проб производился в местах с хорошо сформировавшимся дерновым покровом вблизи промышленных предприятий, в центре города (скверы, парки), в пределах жилых кварталов и на периферии. Как правило, анализируемые ландшафты представлены дерново-подзолистыми супесчаными почвами.

В почвах городов изучались валовые распределения индикаторных МКЭ (Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cr) и их формы. Затем рассчитывался введенный нами ранее коэффициент техногенности (Кт — отношение потенциально подвижной к прочносвязанной форме) [3].

По валовому содержанию рассчитывался также коэффициент концентрации Кс. Для расчета Кс городов и заповедника использовался региональный фон, т. е. среднее содержание элемента в почвах Беларуси [13, 15]. По каждой реперной точке городов и заповедника были построены диаграммы соотношений Кт и Кс для шести определяемых элементов. На рис. 1...3 по оси абсцисс расположены номера пробных площадок (последняя точка на диаграмме — это проба из заповедника, характеризующая усредненные значения Кт и Кс при  $n=19$ ), по оси ординат — значения Кт и Кс. Степень загрязнения почвенного покрова оценивалась по значениям коэффициентов Кт и Кс. При техногенной трансформированности почв значения их больше единицы, как установлено детальными исследованиями, и чем выше значения, тем больше степень загрязнения.

Из рисунков следует, что корреляции Кт и Кс выдерживаются не всегда. Для одних элементов, таких как медь, загрязнение нагляднее проявляется по Кс, для свинца более показательным является Кт. Цинк, никель, кобальт и хром занимают промежуточное положение, т. е. в отдельных случаях более информативным является Кс, в других — Кт. Так, на рис. 3 распределение Сг в г. Марьина Горка показывает, что, судя по Кс, данный город чище, чем Березинский заповедник. Напротив, значения Кт для городской среды выше, чем для заповедной. Такое же распределение характерно и для Ni.

В отдельных случаях наблюдается значительное превышение валовых концентраций МКЭ, в то время как Кт намного ниже. Такое загрязнение представляет меньший риск, т. к. элементы находятся в инертной, “законсервированной” почвой форме, а доля потенциально подвижной или “активной” составляющей невелика.

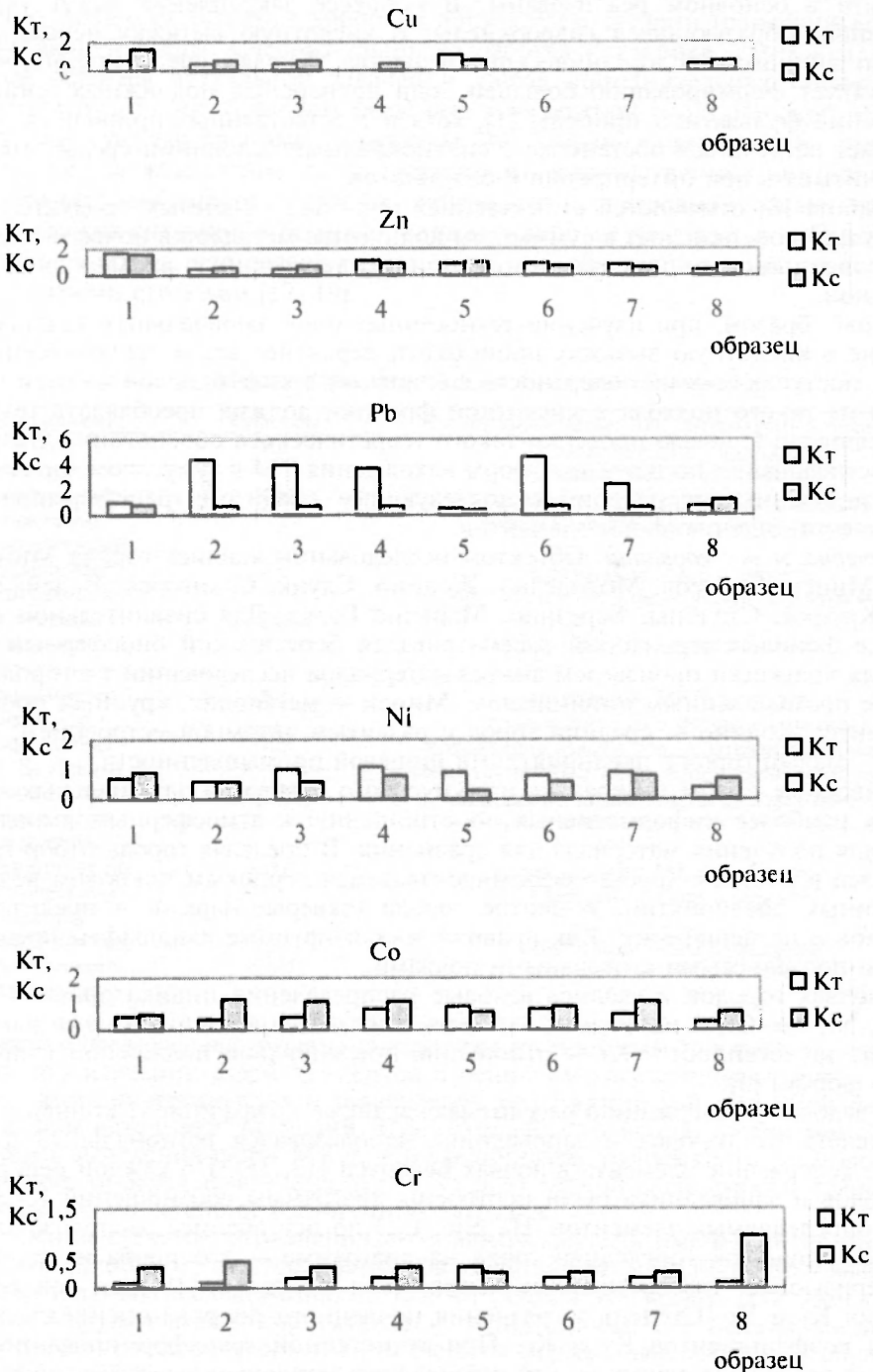


Рис. 1. Коэффициенты техногенности (Кт) и концентрации (Кс) по Cu, Zn, Pb, Ni, Co и Cr для г. Марьино Горка: образцы 1...7 — техногенные, 8 — фоновый.

Наглядно это иллюстрируют диаграммы по Cu и Zn для г. Минска, где в наиболее техногенной пробе (район тракторного и моторных заводов) установлены самые высокие значения Кс (для Cu 34,6; для Zn 34), а также для г. Жодино (территория БелАЗа, Кс=31,5 по Cu). Для Кт эти значения намного ниже, хотя и больше единицы.

Возможен и другой вариант, когда по валовому содержанию превышение незначительное и даже меньше, чем на заповедной территории, а Кт значительно превосходят фоновые значения. Например, это наблюдается для Pb в Минске, Жодино, Марьиной Горке и других изученных городах. Отсутствие корреляции между Кт и Кс в отдельных случаях объясняется тем, что это разные критерии для оценки загрязнения, поскольку они характеризуют различные формы нахождения вещества.

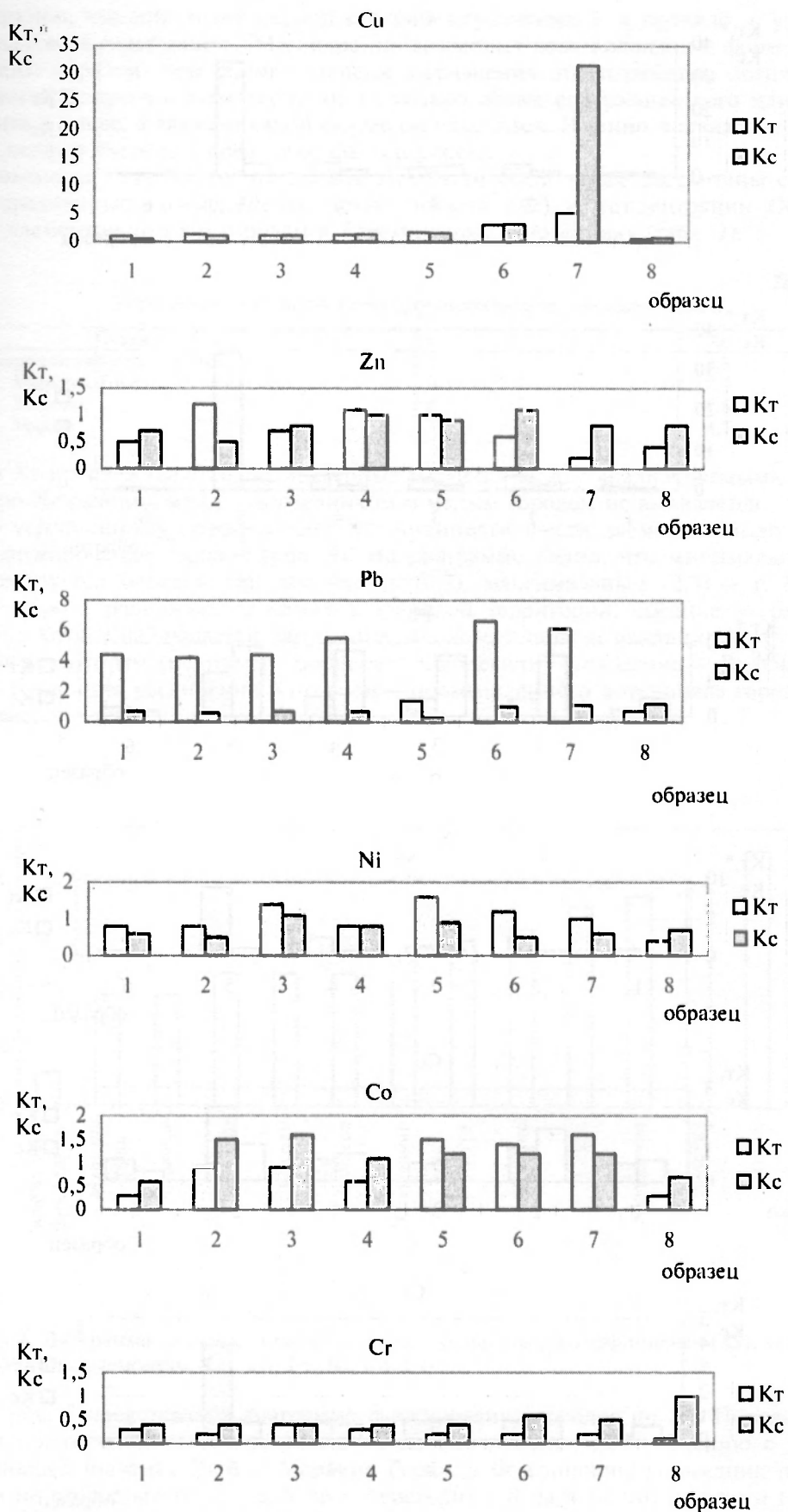


Рис. 2. Коэффициенты техногенности (K<sub>T</sub>) и концентрации (K<sub>C</sub>) по Cu, Zn, Pb, Ni, Co и Cr для г. Жодино: образцы 1...7 — техногенные, 8 — фоновый. \*Масштаб оси 1:5.

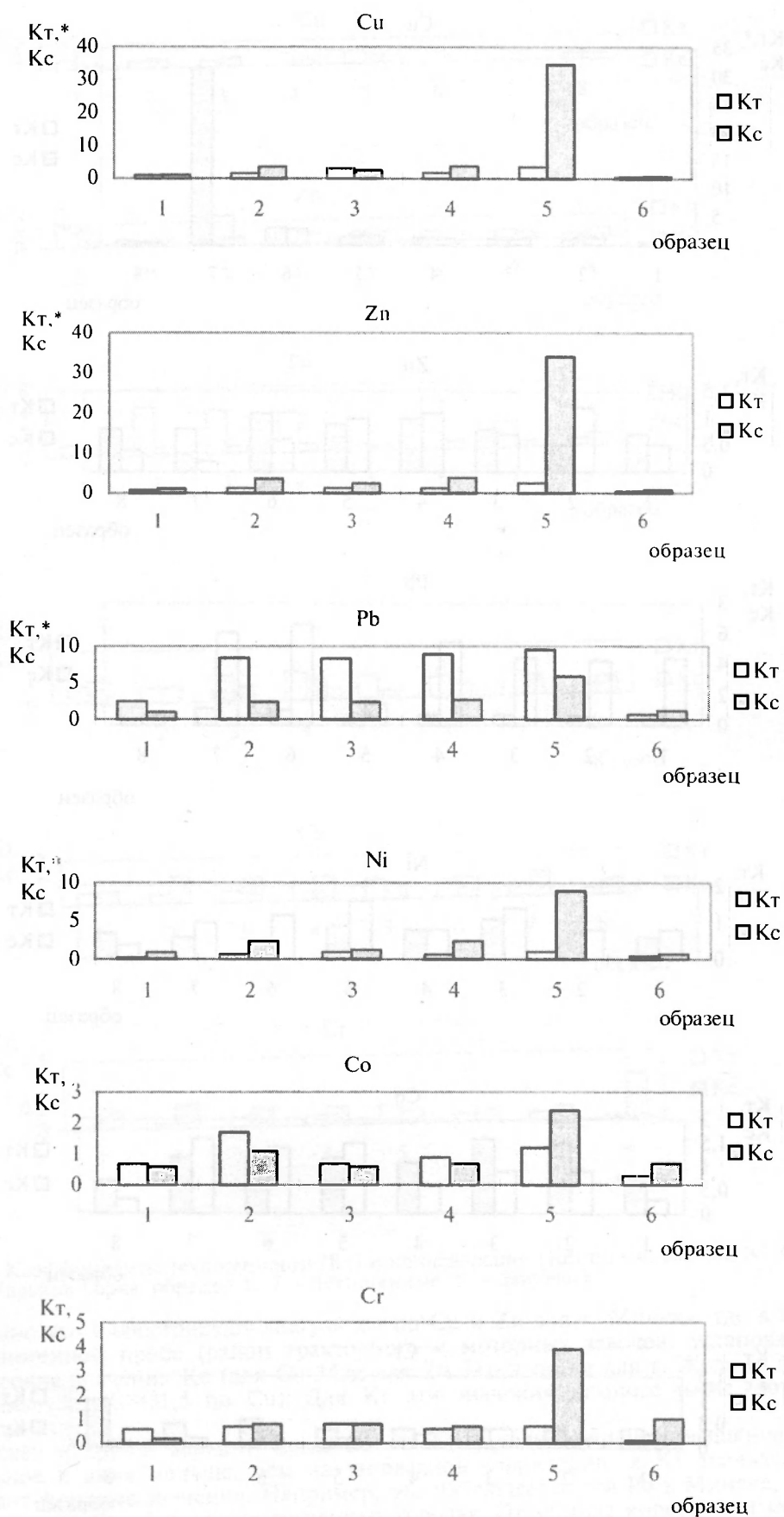


Рис. 3. Коэффициенты техногенности (K<sub>т</sub>) и концентрации (K<sub>с</sub>) по Cu, Zn, Pb, Ni, Co и Cr для г. Минска: образцы 1...5 — техногенные, 6 — фоновый. \*Масштаб оси 1:5.

Подчеркнем, что при значительной степени загрязнения, как правило, с увеличением валового содержания ТМ синхронно возрастает доля подвижных форм.

Таким образом, при оценке степени загрязнения эти параметры логично дополняют друг друга и характеризуют не только общее содержание того или иного элемента в почве, а также в какой форме он находится. Именно подвижные формы ТМ, в первую очередь, определяют фактор риска.

Помимо расчета Кт по отдельным элементам были также рассчитаны суммарные усредненные коэффициенты техногенности (Хт) и концентрации (Хс) для шести элементов по трем городам и Березинскому заповеднику (табл. 2).

Таблица 2

Усредненные коэффициенты техногенности и концентрации

| Объект                 | Хт  | Хс  |
|------------------------|-----|-----|
| Березинский заповедник | 0,3 | 0,8 |
| г. Марьина Горка       | 1,0 | 0,7 |
| г. Жодино              | 1,6 | 1,6 |
| г. Минск               | 2,3 | 4,7 |

По Хт прослеживаются закономерные различия между анализируемыми объектами, по Хс разница между заповедником и малым городом не выявляется.

По усредненному коэффициенту техногенности шести элементов было проведено ранжирование городов (рис. 4). На диаграмме видно, что минимальным Хт характеризуется Березинский заповедник (0,3), максимальным (2,3) — г. Минск. Малые города расположены ближе к фоновой территории, средние — ближе к Минску. Хотя и наблюдается нарушение закономерности возрастания Хт от малых городов к крупным (например, Борисов < Смолевичи; Молодечно < Вилейка), но все же тенденция увеличения Хт с ростом промышленного потенциала города прослеживается.

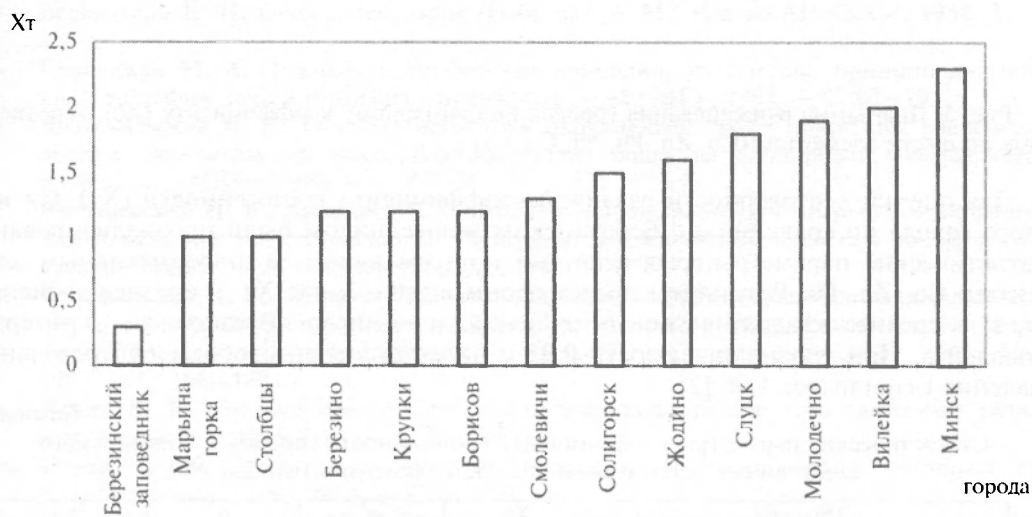


Рис. 4. Диаграмма ранжирования городов по суммарному коэффициенту (Хт), усредненному по шести элементам (Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cr).

На рис. 5 представлена диаграмма ранжирования городов по Хс. Порядок расположения городов по Хс на рис. 5 несколько изменен по сравнению с рис. 4. Наименьшее значение Хс в г. Марьина Горка, а Березинский заповедник перемещается на второе место; г. Солигорск переходит с 8 на 4 место. Для пяти городов (Слуцк, Жодино, Молодечно, Вилейка, Минск) ранжирование по Хс и Хт аналогично. Иными словами, для средних городов с высокой степенью загрязнения ме-

жду этими коэффициентами наблюдается тесная корреляция. Для малых городов, испытывающих меньшую техногенную нагрузку, эта корреляция не выявляется.

Следует отметить, что коэффициент  $X_t$  логично обосновывает контрастность между заповедной территорией и малыми городами с местной промышленностью, тогда как по  $X_c$  эти отличия не просматриваются.

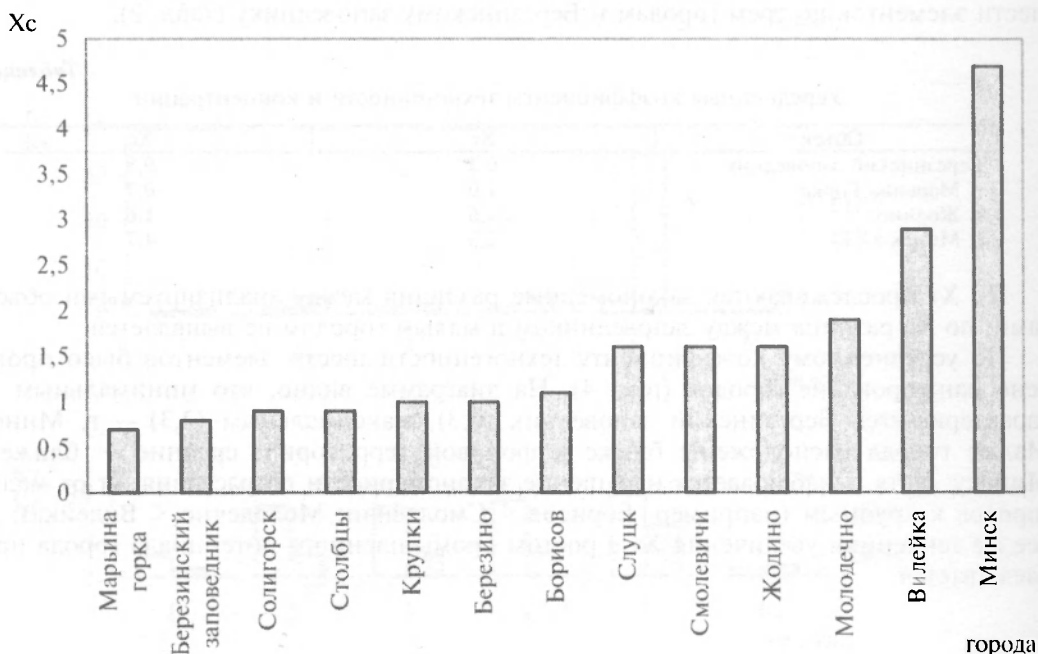


Рис. 5. Диаграмма ранжирования городов по суммарному коэффициенту ( $X_c$ ), усредненному по шести элементам (Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cr).

Для оценки достоверности различий коэффициента техногенности ( $X_t$ ) для каждого города по сравнению с Березинским заповедником были проанализированы статистические параметры, рассчитанные по трем наиболее информативным элементам: Cu, Zn, Pb. Результаты представлены в табл. 3, где  $X_t$  — среднее значение  $K_t$ ,  $s$  — среднее квадратическое отклонение,  $n$  — число образцов,  $t$  — критерий Стьюдента. При уровне значимости 0,05 и числе степеней свободы 64 предельное значение  $t$  составляет 1,96 [2].

Таблица 3

Статистические параметры коэффициента техногенности городов и Березинского заповедника, рассчитанные по трем элементам (Cu, Zn, Pb)

| Объекты                | $X_t$ | $s$  | $n$ | $t$  |
|------------------------|-------|------|-----|------|
| Березинский заповедник | 0,52  | 0,3  | 45  | —    |
| Марьяна Горка          | 1,42  | 1,48 | 21  | 3,97 |
| Столбцы                | 1,67  | 1,71 | 21  | 4,45 |
| Крупки                 | 1,76  | 2,23 | 21  | 3,71 |
| Борисов                | 1,82  | 1,22 | 21  | 6,83 |
| Березино               | 1,89  | 1,12 | 21  | 8,46 |
| Смолевичи              | 1,9   | 1,05 | 21  | 5,04 |
| Солигорск              | 2,39  | 2,67 | 21  | 4,71 |
| Жодино                 | 2,5   | 2,09 | 21  | 6,31 |
| Слуцк                  | 2,58  | 1,87 | 21  | 7,25 |
| Молодечно              | 2,69  | 3,12 | 21  | 4,66 |
| Вилейка                | 3,66  | 4,5  | 21  | 4,69 |
| Минск                  | 3,71  | 3,27 | 15  | 6,57 |

Примечание.  $X_t$  — среднее значение  $K_t$ ,  $s$  — среднее квадратическое отклонение,  $n$  — число образцов,  $t$  — критерий Стьюдента,  $t_{0,05, 64}=1,96$ .



Как видно из таблицы, расчетные значения критерия Стьюдента для всех городов по сравнению с Березинским заповедником превышают предельный уровень 1,96. Достоверность различий коэффициентов техногенности представленных городов и Березинского заповедника подтверждается статистически по критерию Стьюдента.

Итак, можно сделать следующие выводы:

1. Оценку степени загрязнения территорий за счет атмосферных выпадений целесообразно изучать на основе эколого-геохимических показателей гумусового горизонта элювиальных ландшафтов, как наиболее информативного объекта в этом отношении.

2. В зависимости от природоохранных задач целесообразно использование различных геохимических методов оценки: на рекогносцировочной стадии удобен анализ валовых содержаний ТМ как наиболее экспрессный показатель; на стадии детальной оценки (при эколого-геохимических и медико-биологических исследованиях) предпочтительно следует отдавать изучению форм элементов.

3. Соотношение форм элементов тяжелых металлов (коэффициенты техногенности Кт и Хт) в сравнении с другими показателями позволяют выявлять начальную степень загрязнения почвенного покрова.

4. Специфика использования Кт и Хт в сравнении с другими оценочными коэффициентами заключается в том, что они не привязаны к субъективным фоновым показателям, что сказывается на расчете степени загрязнения анализируемого объекта. Иными словами, Кт и Хт — независимые показатели, характеризующие степень загрязнения тяжелыми металлами конкретных почв в заданных ландшафтах.

#### • Литература

1. Аржанова В. С., Елпатьевский П. В. Геохимия ландшафтов и техногенез. — М.: Наука, 1990. — 194с.
2. Бронштейн И. Н. Справочник по математике. — М.: Наука, 1986. — 544с.
3. Васильева Л. И., Кадацкий В. Б. Формы тяжелых металлов в почвах урбанизированных и заповедных территорий//Геохимия. 1998. №4. — С. 426—429.
4. Вернадский В. И. Очерки геохимии//Избр. соч.— М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 1. — 696 с.
5. Глазковская М. А. Ложные геохимические аномалии, их генезис, принцип диагностики//География почв и геохимия ландшафтов. — М.: МГУ, 1967. — С. 63—70.
6. Добровольский В. В. Тяжелые металлы в окружающей среде: природное равновесие и оценка возможных кризисов//Взаимодействие общества с природой, географические проблемы. — СПб., 1995. — С. 43—51.
7. Елпатьевский П. В., Аржанова В. С. Балланс и трансформация миграционных форм тяжелых металлов в техногеосистеме//Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. — Л.: Гидрометеиздат, 1985. — С. 89—97.
8. Елпатьевский П. В., Луценко Т. Н. Распределение и формы нахождения тяжелых металлов в горных буроземах Сихогэ-Алиня как индикатор техногенного ореола рассеяния//Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. — М.: Наука, 1982. — С. 166—180.
9. Ильин В. Б. Система показателей для оценки загрязнения почв тяжелыми металлами//Агрохимия. 1995. № 1. — С. 94—99.
10. Ильин В. Б. Мониторинг тяжелых металлов применительно к крупным городам//Агрохимия. 1997. № 4. — С. 81—86.
11. Ильин В. Б., Степанова М. Д. Относительные показатели загрязнения в системе почва—растение//Почвоведение. 1979. № 11. — С. 61—70.
12. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. — М.: Мир, 1989. — 439с.
13. Лукашев К. И., Кадацкий В. Б. Новые данные о микроэлементах в поверхностных образованиях территорий Беларуси//Докл. АН БССР. 1982. Т. 26, № 4. — С. 362—364.
14. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами/Под ред. Ю.Е. Саэт. — М.: ИМГРЭ, 1982. — 112с.
15. Петухова Н. Н. Геохимия почв Белорусской ССР. — Мн.: Наука и техника, 1987. — 231 с.
16. Садовникова Н. Г., Зырин Н. Г. Показатели загрязнения почв тяжелыми металлами и неметаллами в почвенно-химическом мониторинге//Почвоведение. 1985. № 10. — С. 84—90.