

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛОВЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ КОСТРОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Методом рентгенофлюоресцентного анализа определено содержание двенадцати металлов (титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, стронций, свинец, мышьяк) в почвах десяти районов Костромской области. Выявлены статистически значимые зависимости между содержанием указанных металлов и их кларками. Рассчитаны суммарные показатели загрязнения почв каждого из районов и приоритетные металлы.

Ключевые слова:

кларк, Костромская область, почва, тяжелые металлы, условно фоновые концентрации металлов.

Среди многочисленных веществ, загрязняющих биосферу, тяжелые металлы (ТМ) считаются самыми опасными. ТМ – группа химических элементов, имеющих плотность более 5 г/дм³. Этот термин заимствован из технической литературы, где металлы классифицируются на легкие и тяжелые [1, с. 4].

Основными источниками загрязнения почв металлами являются: орошение водами с повышенным содержанием тяжелых металлов, внесение осадков бытовых сточных вод в почвы в качестве удобрения, вторичное загрязнение вследствие выноса металлов из отвалов рудников или металлургических предприятий водными или воздушными потоками, поступление больших количеств тяжелых металлов при постоянном внесении высоких доз органических, минеральных удобрений и пестицидов. ТМ антропогенного происхождения попадают в почву из воздуха в виде твердых или жидких осадков. Лесные массивы с их развитой контактирующей поверхностью особенно интенсивно задерживают тяжелые металлы, при этом в первую очередь удерживают наиболее мелкие частицы.

Опасность загрязнения тяжелыми металлами из воздуха в равной степени значима для любых почв. Ионы тяжелых металлов способны специфически адсорбироваться почвами с образованием относительно прочных связей с некоторыми поверхностными функциональными группами.

Образование комплексных соединений металлов с органическим веществом почвы способствует выведению излишних масс металлов из миграционных циклов на длительное время. Прочность фиксации разных металлов в органическом веществе

почв неодинакова. Наиболее прочно закрепляется ртуть, прочно связывается свинец, менее прочно – медь, еще менее – цинк и кадмий. Загрязнение почв металлами приводит к изменению видового состава комплекса микроорганизмов. Происходит значительное сокращение видового разнообразия комплекса почвенных микромикробов и появление устойчивых к тяжелым металлам микромикробов.

Почва является особой формой биосферы: ее слой не только накапливает все загрязняющие вещества, но и выступает как природный переносчик химических элементов в атмосферу, в гидросферу, в растения, в нашу пищу. Металлы сравнительно легко накапливаются в почвах, но трудно и медленно из нее удаляются. Период полужизни из почвы: цинка – до 500 лет, кадмия – до 1100 лет, меди – до 1500 лет, свинца – до нескольких тысяч лет.

Процесс трансформации поступивших в почву в процессе техногенеза тяжелых металлов включает следующие стадии: 1) преобразование оксидов тяжелых металлов в гидроксиды (карбонаты, гидрокарбонаты); 2) растворение гидроксидов (карбонатов, гидрокарбонатов) тяжелых металлов и адсорбция соответствующих катионов тяжелых металлов твердыми фазами почв; 3) образование фосфатов тяжелых металлов и их соединений с органическими веществами почвы [5, с. 92].

Особо отметим следующее [5, с. 91]:

– Для каждого химического элемента существует свой определенный средний уровень концентрации в различных компонентах географической оболочки – горных породах, водах, живом веществе, атмосферном воздухе, почве. При превышении этого уровня в деятельности организмов появляются заметные нарушения.

– На общем фоне выделяются территории, для которых характерно избыточное или недостаточное содержание тех или иных элементов в среде. Это геохимические аномалии, которые так или иначе воздействуют на растения, животных, человека, способствуя развитию эндемических заболеваний биогеохимической природы – болезней, постоянно существующих на ограниченной территории и причинно связанных с ее климатогеографическими, в том числе биогеохимическими и техногенными факторами [8]. Например, недостаток цинка в почвах (до 30 мг/кг) приводит к карликовому росту растений и животных, а его избыток (более 70 мг/кг) – к угнетению окислительных процессов и анемии. Недостаток меди (меньше 6–15 мг/кг) обуславливает анемию, заболевания костной системы, а ее избыток (более 60 мг/кг) – поражение печени, анемию, желтуху [3, с. 10].

В связи с изложенным цель исследования заключалась в оценке региональных особенностей распределения содержания двенадцати металлов (титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, стронций, свинец, мышьяк) в почвах 10 районов Костромской области, где были отобраны и проанализированы пробы почв. В работе был использован рентгенофлуоресцентный анализ, проведенный на приборе СПЕКТРОСКАН МАКС. Рентгенофлуоресцентный анализ имеет несомненное преимущество перед атомной абсорбцией, пламенной фотомет-

рией и полярографией тем, что не требует растворения пробы перед анализом и не расходует вещество пробы и не изменяет его химический состав, что позволяет анализировать один и тот же образец необходимое число раз [1, с. 72]. Весь процесс пробоподготовки и анализа проб был проведен на базе лаборатории геохимии окружающей среды им. А.Е. Ферсмана факультета географии РГПУ им. А.И. Герцена.

Результаты анализов были сопоставлены с кларками почв, приведенными в работе [4, с. 61]. В результате были выявлены статистически значимые регрессионные уравнения между десятичными логарифмами содержания металлов [Me] и их кларками (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Кларки металлов в почвах

Металл	Кларк, мг/кг
Титан	4600
Ванадий	100
Хром	200
Марганец	850
Железо	38000
Кобальт	10
Никель	40
Медь	20
Цинк	50
Стронций	300
Свинец	10
Мышьяк	5

Таблица 2

Количественные соотношения между средним валовым содержанием металлов в некоторых районах Костромской области и их кларками

Район	Аналитическое выражение	r^2	$\sigma_{y(x)}$	F_p	F_T/F_p
Антроповский	$\lg[Me] = 0,038 + 0,870 \cdot \lg[\text{кларк}]$	0,930	0,292	132,8	27,4
Буйский	$\lg[Me] = 0,195 + 0,882 \cdot \lg[\text{кларк}]$	0,958	0,225	229,8	47,5
Галичский	$\lg[Me] = 0,196 + 0,884 \cdot \lg[\text{кларк}]$	0,970	0,190	323,8	66,9
Костромской	$\lg[Me] = 0,086 + 0,866 \cdot \lg[\text{кларк}]$	0,938	0,271	151,2	31,2
Красносельский	$\lg[Me] = 0,166 + 0,881 \cdot \lg[\text{кларк}]$	0,958	0,226	227,5	47,0
Нерехтский	$\lg[Me] = 0,095 + 0,901 \cdot \lg[\text{кларк}]$	0,941	0,276	159,2	32,9
Островский	$\lg[Me] = 0,248 + 0,878 \cdot \lg[\text{кларк}]$	0,911	0,336	101,9	21,1
Судиславский	$\lg[Me] = 0,218 + 0,876 \cdot \lg[\text{кларк}]$	0,959	0,220	236,0	48,8
Сусанинский	$\lg[Me] = 0,148 + 0,895 \cdot \lg[\text{кларк}]$	0,961	0,220	246,1	50,8
Чухломской	$\lg[Me] = 0,087 + 0,907 \cdot \lg[\text{кларк}]$	0,956	0,236	219,8	45,4

Примечание. r^2 – коэффициент детерминации, $\sigma_{y(x)}$ – стандартная ошибка, F_p – расчетное значение критерия Фишера, F_T – табличное значение критерия Фишера для уровня значимости 95 %.

Прогнозируемое и фактическое содержание валовых форм кадмия в некоторых районах Костромской области, мг/кг

Район	Прогноз	ЦЛАТИ	ФГУ «Костромская»
Галический	0,13	0,20	0,25
Костромской	0,106	0,071	0,16
Островский	0,15	0,099	0,20
Судиславский	0,14	0,13	0,23
Сусанинский	0,11	0,15	0,21
Чухломской	0,095	0,122	0,31

Приведенные в табл. 2 статистические характеристики свидетельствуют о том, что выявленные количественные соотношения между содержанием металлов в почвах Костромской области и их кларками характеризуются тесной корреляционной связью (объяснимая доля разброса r^2 варьирует от 0,930 до 0,970). Более того, расчетные значения критерия Фишера (F_p) существенно превышают табличное значение $F_T = 4,18$ для уровня значимости 95 %. Это означает, что все вышеприведенные аналитические зависимости могут быть использованы для прогнозирования содержания в почвах исследованных районов Костромской области тех металлов, для которых такие определения не проводились.

Для иллюстрации этого тезиса в табл. 3 приведены результаты прогноза содержания кадмия в почвах выше рассмотренных районов Костромской области. Для расчетов было использовано значение кларка кадмия, равное 0,06 мг/кг [6]. Прогнозируемые величины содержания кадмия были сопоставлены с фактически определенными (опытными) величинами. Определение фактического содержания валовых форм кадмия было проведено в независимой лаборатории Центра лабораторного анализа и технических измерений по Северо-Западному федеральному округу (ЦЛАТИ) и в Федеральном государственном учреждении «Государственная станция агрохимической службы «Костромская»» (ФГУ «Костромская»).

Как следует из данных, приведенных в табл. 3, расхождение между прогнозируемыми величинами и фактическим содержанием валовых форм кадмия можно рассматривать как вполне удовлетворительное. Действительно, прогнозируемое содержание кадмия, как правило, располагается между данными ЦЛАТИ и ФГУ «Костромская». Несколько ниже прогнозируемые величины для почв Сусанинского и Чухломского районов.

В.А. Алексеенко отмечает, что «выступая за ограничение использования в практической деятельности экологов ПДК, следует предложить вместо них новые, более приемлемые показатели допустимых концентраций в конкретных природных условиях» [2, с. 527]. В качестве таких нормируемых показателей для отдельных крупных регионов целесообразно использовать местные фоновые содержания химических элементов в почвах.

Надежная характеристика фоновое содержания контролируемых химических веществ в почвах может быть получена при проведении специального обследования фоновых почв. Объектами наблюдения для фоновое мониторинга служат почвы, характерные для региона исследования, в минимальной степени подверженные антропогенному воздействию, например почвы в заповедниках или памятниках природы.

А.Г. Бондарев предлагает: «с некоторыми погрешностями можно считать, что выброс металлов в географическую оболочку в процессе техногенеза пропорционален плотности населения» [3, с. 53]. Среди обследованных районов наименьшая плотность населения установлена для Чухломского района (5,23 чел/км²), а наибольшая – для Костромского района (157,5 чел/км²). В этой связи и в первом приближении минимальные из определенных величин концентраций металлов в почвах Чухломского района можно рассматривать как «условно фоновые» концентрации (табл. 4).

Таблица 4

Условно фоновые концентрации металлов, мг/кг

Металл	Фоновая концентрация
Железо	11425
Титан	2011
Марганец	188
Стронций	52
Хром	42
Ванадий	27
Цинк	16
Кобальт	13
Никель	13
Медь	7
Свинец	6
Мышьяк	2

Для оценки уровня загрязненности почв используем суммарный показатель загрязнения Z_c [8]:

$$Z_c = \sum[(C_i - C_{\phi})/C_{\phi}],$$

где C_i – реальное содержание загрязняющего вещества в почве, C_{ϕ} – фоновое содержание.

Результаты расчетов по приведенной формуле показали, что в наибольшей степени загрязнены металлами почвы Судиславского района ($Z_c = 21,3$), а в наименьшей степени – Антроповского района ($Z_c = 10,2$) (табл. 5). Для выявления приоритетных (наиболее значимых) металлов, загрязняющих почвы, были рассчитаны коэффициенты концентрации (K_c), определяемые отношением реального содержания тяжелого металла в почве к его фоновой концентрации. В перечень приоритетных металлов были включены те металлы, для которых $K_c > 2$.

Согласно [8, с. 8], $Z_c < 16$ соответствует допустимой, а $Z_c = 16...32$ – умеренно опасной категории загрязнения почв. Как

Таблица 5

Суммарный показатель загрязнения почв Костромской области и приоритетные загрязняющие вещества

Район	Z_c	Приоритетные загрязняющие вещества
Антроповский	10,2	Pb, Cu
Костромской	11,5	Pb, Cu
Чухломской	16,4	Pb, Mn
Нерехтский	16,8	Pb, Mn
Островский	17,7	Pb, Cu, Mn, Zn
Красносельский	18,2	Pb, Cu, Mn, Zn
Сусанинский	18,6	Pb, Cu, Mn, Zn
Галичский	19,2	Pb, Mn, Zn
Буйский	20,3	Pb, Cu, Mn, Zn, As
Судиславский	21,3	Pb, Cu, Mn, Zn

следует из данных, приведенных в табл. 5, почвы Антроповского и Костромского районов характеризуются допустимой категорией загрязнения, а почвы остальных исследованных районов – умеренно опасной категорией загрязнения.

Список литературы:

1. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. – Л.: Агропромиздат (Ленинградское отделение), 1987. – 142 с.
2. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия: Учебник. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
3. Бондарев А.Г. Ландшафты, металлы и человек. – М.: Мысль, 1976. – 72 с.
4. Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии. – М.: Недра, 1970. – С. 61.
5. Дмитриев В.В., Фрумин Г.Т. Экологическое нормирование и устойчивость природных систем. – СПб.: СПбГУ, РГГМУ, 2004. – С. 91–92.
6. Кист А.А. Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии. – Ташкент: Изд. «ФАН» Узбекской ССР, 1987. – 236 с.
7. Малинин В.Н. Статистические методы анализа гидрометеорологической информации. Учебник. – СПб.: РГГМУ, 2008. – 408 с.
8. Рустембекова С.А., Барабошкина Т.А. Микроэлементозы и факторы экологического риска. – М.: Университетская книга; Логос, 2006. – 112 с.
9. Тонкопий Н.И., Перцовская А.Ф., Григорьева Т.И., Саэт Ю.Е., Ревич Б.А., Смирнова Р.С. Методические подходы к оценке степени загрязнения почв химическими веществами // Гигиена и санитария. № 1, 1988. – С. 5–9.