



3. GOST 5681-84. Field studies of the soil. The procedure and method of determining the work. The main requirements to the results. Moscow: Publishing House of Standards, 1984.
4. GOST 28168-89. Soil. Sampling. Moscow: Publishing House of Standards, 1989.
5. GOST 4979-49. Soil. Selection, storage and transport of samples. Moscow: Publishing House of Standards, 1980.
6. Methodic recommendations for field and laboratory studies of soils and plants under the control of environmental pollution metals. M. Gidrometeoizdat, 1981. 108 p.
7. Software atomic absorption spectrometer "Kvant-2A". User Guide. Moscow: OOO "Cortec", 2003. 55 p.
8. Plohinsky N.A. Biometrics. Moscow: Moscow State University Press, 1970. 367 p.
9. Ladonin D.V. Heavy metals in soils – problems and methods of learning // Soil Science. 2002, № 6. Pp. 682-692.

УДК 58.05+546 (282.256.1)

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОЧВАХ Г.УСТЬ-КАМЕНОГОРСКА

© 2013 *Галямова Г.К.*

Астраханский государственный технический университет

Изучены особенности накопления меди, цинка, свинца и кадмия в почвах г. Усть-Каменогорска. Почвы различных зон города характеризуются различным уровнем загрязнения. Составлены карты-схемы распределения химических элементов и их ассоциаций в почвах города.

The features of the accumulation of copper, zinc, lead and cadmium in the soil of Ust-Kamenogorsk. Soils of different areas of the city are characterized by different levels of pollution. The maps of the diagram of distribution of chemical elements and their associations in the soils of the city.

Ключевые слова: Загрязнение, почва, урбоэкосистемы, химические элементы, коэффициент накопления

Keywords: Pollution, soil, special attention were paid, the chemical elements, accumulation factor

Интенсивный процесс урбанизации обусловил целый ряд экологических проблем, связанных с резким ухудшением качества городской среды. Все это вызывает необходимость индикации и объективной оценки её современного состояния. Наиболее острой проблемой урбоэкосистем является загрязнение окружающей среды тяжёлыми металлами (ТМ). Особенно актуальна данная проблема для крупного промышленного региона Восточного-Казахстана г. Усть-Каменогорска. Особенности города являются физико-географические условия его расположения, препятствующие рассеиванию загрязняющих веществ, а также концентрация промышленных производств в черте города, таких как цветная металлургия, теплоэнергетика, ядерное топливо. Поступление ТМ в почвенный покров определяет возможность дальнейшей их миграции в грунтовые воды, их доступность растениям, потенциальную угрозу живым организмам, в том числе человеку. Вместе с тем, почва является одним из важнейших защитных, биохимических барьеров для ряда соединений на пути их миграции в грунтовые воды и растения.

Поэтому химический анализ почв является основной частью биогеохимических исследований урбоэкосистем. Изучение тяжелых металлов в системе почва - древесные растения позволит оценить характер их миграции и перераспределения, накопления в хвое и листьях древесных растений и почв г. Усть-Каменогорска.

Цель данной работы - определение химических элементов в почвах г. Усть - Каменогорска.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Площадь г. Усть-Каменогорска составляет 230 км². Город расположен на равнинном участке, образованном долинами рек Ульба и Иртыш при их слиянии и окруженном с севера, востока, юга и юго-запада отрогами горных хребтов высотой до 800 м. Долина остается открытой только в северо-западном и в меньшей степени в юго-восточном направлении, что значительно сдерживает возможность быстрого рассеивания выбросов токсических элементов в воздушный бассейн города предприятиями-загрязнителями.

Город Усть-Каменогорск расположен в пределах Иртышской зоны смятия, являющейся весьма важным экологическим фактором. Палеозойские породы и останцы неогена на территории города перекрываются мощной толщей четвертичных аллювиальных и делювиальных отложений, представленных лессовидными суглинками, сланцами и прослоями песка и гравия.

Территория города представлена черноземными степями в биогенных ландшафтах суши, почвы - черноземы обыкновенные суглинистые и солонцеватые, а также дерново-глеевые аллювиальные слоистые (поймы Иртыша, Ульбы и долины малых водотоков). Все почвы имеют слабокислую и нейтральную реакцию (рН от 6,8 до 8,1), среднюю (в суглинистых разновидностях) и низкую (в супесчаном и песчаных разновидностях) величину емкости поглощения (15-22 мг-экв./100 г почвы); содержание гумуса составляет 3-6 %.



Географические координаты центра района исследований 49°57' с. ш. 82°37' в. д.

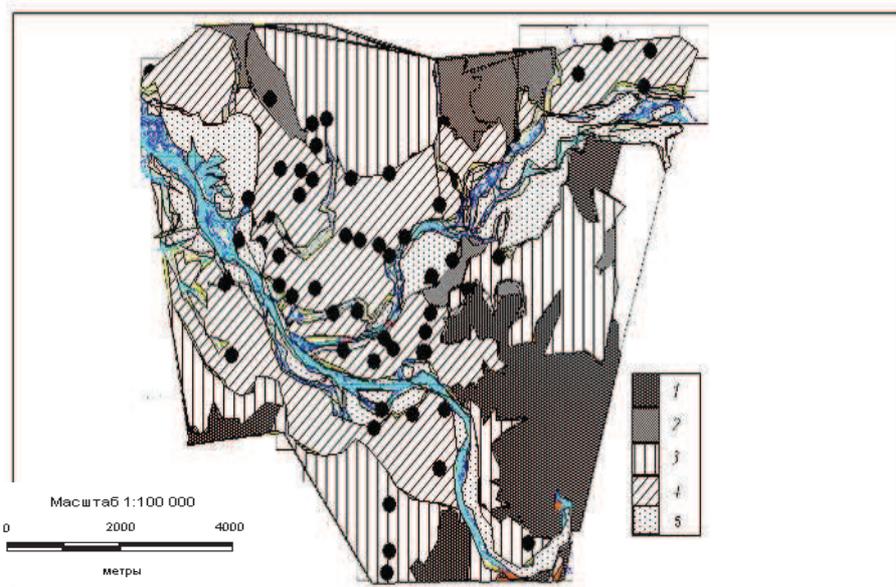
В 2009 г. валовые выбросы в атмосферу города составили 107,5 тыс. тонн. Выбросы пыли в атмосферу металлургическим предприятием ОАО «Казцинк» составили 217,14 т в год [4]. Состав загрязняющих веществ в выбросах по городу насчитывает до 170 наименований, из них 22 % относятся к 1 классу опасности. Это прежде всего тяжелые металлы (свинец, кадмий, мышьяк, бериллий, медь, цинк и др.), которые обладают высокой токсичностью, канцерогенным и мутагенным эффектами, эффектом суммации.

Максимальное содержание химических элементов на аэрозолях в атмосферном воздухе в г. Усть-Каменогорске (в мкг/м³) составляет: Pb-4,5, V—2,1, Bi-1,9, Cd-1,3, Cu-20, Se-0,23, Sb-5,7, Zn-710, S-240. Основными компонентами твердых выбросов являются сульфаты, сульфиды свинца и оксид цинка.

Из анализируемых нами химических элементов свинец и кадмий относятся к первому классу опасности, они обладают аллергическими, канцерогенными, мутагенными, эмбриотоксическими и другими действиями. Свинец является токсикантом глобального характера. Кадмий обладает высокой способностью к кумуляции в тканях. Цинк - биомикроэлемент, входящий в состав примерно 60-ти ферментов.

Все вышеизложенное свидетельствует о том, изучение тяжелых металлов в объектах окружающей среды г. Усть-Каменогорска является весьма актуальной проблемой. В данной работе представлены результаты исследований по валовому содержанию ТМ в основном стартовом звене - почвах города.

Были исследованы пробы почв (глубина 0-5 см), отобранные с 69 пробных площадок города (рис.1). Образцы почв отбирались в соответствии с ГОСТами [1,2,3]. Привязка проб почв осуществлялась с помощью прибора спутникового позиционирования GPS.



1 - петрофитные степи на сильнощепнистых черноземовидных почвах узколинейных вершин горных увалов; 2 - петрофитные и кустарниковые степи, мезофитные кустарниковые заросли на щепнистых черноземовидных почвах и черноземах крутых и умеренно крутых склонов; 3- кустарниковые степи и мезофитные кустарниковые заросли на черноземах обыкновенных суглинистых пологих склонов; 4 - кустарниковые степи на черноземах обыкновенных террасовых уровней Иртыша и Ульбы; 5- кустарниковые степи, тополёвники ежевичные, тростниково-осоковые заросли на черноземах обыкновенных суглинистых и солонцеватых, а также грунтовых дерново-глеевых аллювиальных слоистых почвах низкой и высокой пойм Иртыша, Ульбы и долин малых водотоков.

Рис.1. Карта-схема ландшафтов районов и точки отбора проб почв в пределах г. Усть-Каменогорска

Фоновые пробы почв отбирали на расстоянии 150–180 км от городской черты в противоположную сторону от розы ветров.

Для определения валового содержания металлов почвенные образцы прокаливали в течение 4 ч. в муфельной печи (500-550 °С), затем минеральную часть почвы разлагали концентрированными минеральными кислотами.

Математическая обработка экспериментального материала проведена с помощью программы Microsoft® Excel. Карты-схемы были составлены с использованием программы MapInfo Professional Version 6.0 и CorelDraw12. Содержание металлов в почве определяли атомно-абсорбционным методом [5].



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Средняя концентрация валового содержания цинка варьирует от 100- 3250, кадмия – от 0,9 до 17, свинца – от 25 до 2130, меди – от 10 до 415 мг/кг (табл. 1).

По величине среднего валового содержания исследуемые элементы располагаются в следующем убывающем порядке: Zn > Pb > Cu > Cd.

По величине среднего коэффициента вариации (%) ТМ образуют следующий убывающий ряд: Cu (133)>Pb (124)> Cd (91, 7) >Zn (91, 3).

Таблица 1.

Валовое содержание металлов в почвах г. Усть-Каменогорска (в мг/кг)

Элемент	lim	$X \pm \bar{x}$	σ	$C_v, \%$	Фон, мг/кг
Zn	100-3250	804,4±88,5	734,7	91,3	105
Cd	0,9-17	3,5±0,4	3,2	91,7	0,8
Pb	25-2130	378,3±56,6	469,5	124,1	20,0
Cu	10-415	66,6±10,7	88,8	133	4,5

Примечание: X – средняя арифметическая, \bar{x} – ошибка средней арифметической, σ – стандартное отклонение, V – коэффициент вариации, *lim* – пределы колебаний

В почвах города максимальное количество цинка превышало минимальное в 32,5 раза, свинца – в 85,2 раза, меди – в 41,5 раза, кадмия – в 18,9 раза.

Средняя концентрация свинца превышает фоновый уровень в 18,9 раза, меди – в 14,8 раза, кадмия – в 4,4 раза, цинка – в 7,7 раза.

Среднее содержание кадмия выше его кларка в земной коре (0,13 мг/кг) в 26,9 раза, свинца (16 мг/кг) – в 23,6 раза, цинка (83 мг/кг) – в 9,7 раза, меди (47 мг/кг) в 1,4 раза.

Среднее содержание свинца превышает его кларк в почве (10 мг/кг) в 37,8 раза, цинка (50 мг/кг) в 16,1 раза, кадмия (0,5 мг/кг) – в 7,0, меди (20 мг/кг) – в 3,3.

Исследования показали, что в исследованных образцах в 71 % валовое содержание свинца превышает ПДК в 1,2-21,3 раза; меди – в 14,5 % в 1,3- 4,2 раза; кадмия – в 29 % в 1,2-5,7 раза; цинка – в 72,5 % в 1,2-10,8 раза. Максимальное превышение выявлено у свинца (в 3,8 раза), цинка (в 2,7 раза), кадмия (в 1,2 раза).

Уровень концентрации химических элементов в почвах различных зон г. Усть-Каменогорска неодинаков (табл.2), что отражает специфику разнопрофильных производств в них, их неодинаковую техногенную нагрузку, степень очистки выбросов и т.д.

Установлено, что валовое содержание Zn, Pb, Cu, Cd максимально в пробах почв, отобранных в северной и центральной (селитебной) зонах города, что обусловлено нахождением там крупных промышленных предприятий города, осуществляющих максимальное количество выбросов в городе (АО «Казцинк», Ульбинский металлургический завод, ТЭЦ, титано-магнийный завод и др.).

Содержание свинца в почвах северной зоне превышает таковое в южной в 9,1 раза, цинка – в 6,0 раза, меди – в 5,8 раза и кадмия – в 3,4 раза. Наименьшие концентрации ТМ отмечены в южной зоне, что объясняется отсутствием промышленных предприятий и барьерными функциями реки Иртыш.

Таблица 2.

Содержание химических элементов в почвах различных зон г. Усть-Каменогорска

Элемент	Северная (n=16)	Центральная (селитебная) (n=28)	Северо-восточная (n=16)	Южная (n=9)
Cu	$\frac{127,9 \pm 28,3(88)}{21-395}$	$\frac{69,5 \pm 17,7(134)}{15,0-415,0}$	$\frac{25,0 \pm 2,1(33,3)}{13-43}$	$\frac{22,2 \pm 3,6(49)}{10-47}$
Zn	$\frac{1438,4 \pm 247(68,8)}{300-3250}$	$\frac{820,5 \pm 115(74,4)}{200-3250}$	$\frac{459,4 \pm 52,0(45,3)}{150-775}$	$\frac{240,3 \pm 38,3(48)}{100-475}$
Cd	$\frac{6,1 \pm 0,8(51)}{2,09-13,8}$	$\frac{3,2 \pm 0,7(107)}{1,0-17}$	$\frac{2,4 \pm 0,57(95,5)}{0,9-10,6}$	$\frac{1,8 \pm 0,2(31)}{1,02-2,6}$
Pb	$\frac{672,3 \pm 154(91)}{75-2130}$	$\frac{397,7 \pm 79(106)}{50,0-1760}$	$\frac{221,7 \pm 86(156)}{35-1500}$	$\frac{73,7 \pm 14,5(59)}{25-138}$

Примечание: в числителе – средняя арифметическая и ее ошибка, мг/кг; в скобках – коэффициент вариации, %; в знаменателе – предел колебаний, мг/кг.

На основании полученных данных составлены карты-схемы валового содержания химических элементов, классы валового содержания элементов и их процент в почвах города (рис.2). Самый высокий класс валового содержания меди (>30) составляет 46% территории города, соответственно цинка (>900) – 30%, кадмия (1,5-3,0) – 43%, свинца (>300) – 32% территории города.

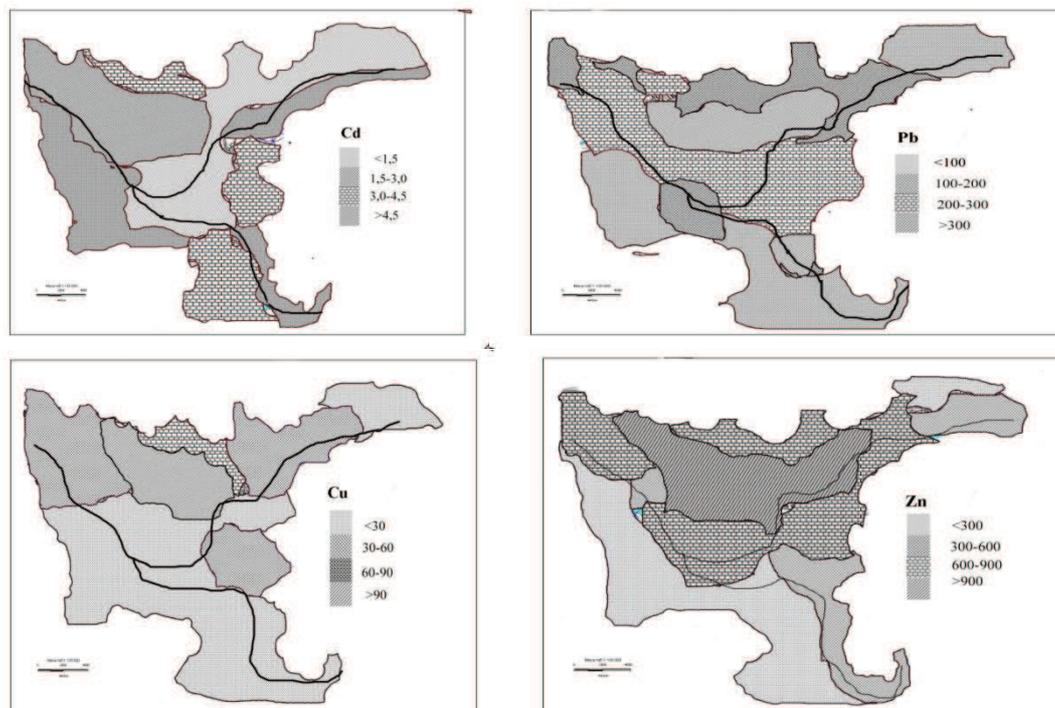


Рисунок 2. Карты-схемы валового содержания меди, цинка, свинца и кадмия в почвах г. Усть-Каменогорска

Дана оценка состояния почв различных зон города не только по уровню содержания отдельных элементов, но и по суммарному содержанию загрязняющих почвы элементов (табл.3).

Таблица 3.

Сравнительная характеристика зон загрязнения г. Усть-Каменогорска

Зоны	Значение Z_c	Формула геохимической специализации
Северная	$\frac{267,0}{20-220}$	$Pb_{35,2} > Cu_{28,4} > Zn_{14,5} > Cd_7$
Центральная (селитебная)	$\frac{52}{9,7-201}$	$Pb_{19,9} > Cu_{15,4} > Zn_{7,8} > Cd_{4,0}$
Северо-восточная	$\frac{14,5}{9,9-22}$	$Cu_{5,6} > Zn_{4,4} > Cd_{3,3} > Pb_{2,4}$
Южная	$\frac{12,0}{5,4-15,6}$	$Cu_{5,0} > Pb_{3,4} > Ni_{2,3} = Cd_{2,3}$
Общее по городу	$\frac{86,4}{5,4-220}$	$Pb_{18,9} > Cu_{14,8} > Zn_{7,7} > Cd_{4,3}$

Примечание: в числителе - среднее значение суммарного содержания химических элементов; в знаменателе – пределы колебаний.

Согласно классификации Саета [6] почвы северной зоны относятся к очень высокому уровню загрязнения ($Z_c > 128$), центральной (селитебной) зоны – к высокому уровню, почвы северо-восточной и южной зон города – к допустимому уровню загрязнения ($Z_c < 16$). В среднем для почв города Усть-Каменогорска характерна свинцово-медно-цинковая геохимическая специализация ($Pb_{18,9} > Cu_{14,8} > Zn_{7,7} > Cd_{4,3}$).

В распределении тяжелых металлов в почвах города отмечена четкая зональность, выражающаяся в уменьшении спектра токсикантов и снижении их концентраций по мере удаления от основных источников загрязнения.



На основании ориентировочной шкалы оценки аэрогенных очагов загрязнения составлена карта-схема распределения суммарного коэффициента загрязнения тяжелыми металлами в почвах г. Усть-Каменогорска (рис.3).

На карте распределения суммарного коэффициента загрязнения тяжелыми металлами в почвах г. Усть-Каменогорска 1-я зона отнесена к очень высокому чрезвычайно опасному уровню загрязнения (Z_c более 128 усл. ед.) и приурочена к промплощадкам ОАО «Казцинк», АО УМЗ, Шмелева Лога, УК ТЭЦ, а также к территориям, непосредственно прилегающим к ним. Согласно шкале разработанных критериев экологического состояния почв зоны с Z_c более 128 следует отнести к зонам экологического бедствия. Суммарный показатель северной зоны составляет 267,0 усл.ед.

Во 2-ю зону (Z_c от 32 до 128 усл. ед.) входят жилые массивы, обрамляющие по периферии промплощадки ОАО «Казцинк» и УК Машзавод на расстоянии 2,5-5,0 км (жилые массивы вдоль проспекта Ленина, ул. Бажова, ст. Защита, Мельзавода, частично поселок Красина, массивы многоэтажной застройки, примыкающие к золоотвалу УК ТЭЦ и др.). Загрязнение почв ТМ данной зоны соответствует высоко опасному уровню

В почвах данной зоны зафиксированы в аномальных концентрациях те же элементы, что и в первой зоне.

3-я зона (Z_c от 16 до 32 усл.ед.) относительно удовлетворительной экологической ситуации. Загрязнением указанного уровня охвачена значительная часть жилых массивов областного центра: многоэтажная застройка, примыкающая к УК вокзалу, к дому культуры металлургов, Дворцу спорта, площади Ушанова, Промбазе.

4-ой зоне (Z_c менее 16 усл. ед.) наиболее характерны для дальних пригородных зон, примыкающих к городу с востока и северо-запада. Земли эти преимущественно не заселены. Из жилых массивов областного центра загрязнение этого, сравнительно низкого уровня, свойственно наиболее комфортной части города («Стрелка», Набережная Иртыша, Аблакетка).

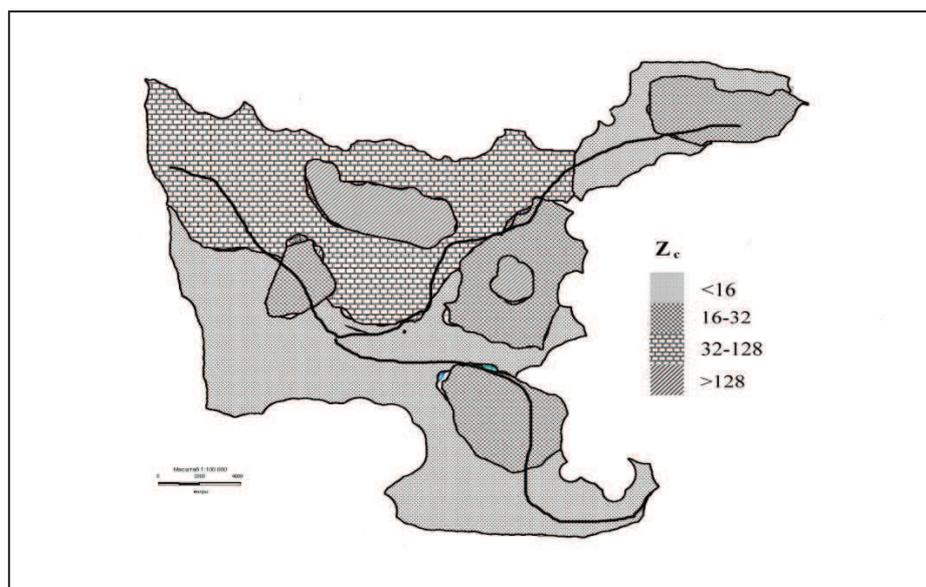


Рисунок 3. Карта-схема распределения суммарного коэффициента загрязнения тяжелыми металлами в почвах г. Усть-Каменогорска

Для оценки эколого-геохимической ситуаций почв г. Усть-Каменогорска были рассчитаны коэффициенты концентрации (K_c), опасности (K_o), кларк концентрации (K_k), относительный концентрационный коэффициент ($K_{одк}$). Первый отражает увеличение содержания элемента в образце в сравнении с фоном, второй - с ПДК, третий - с кларком в земной коре, последний - с ОДК (табл.4).



Таблица 4.

Состав и уровень накопления элементов в почве г. Усть-Каменогорска

№	Зоны города	Элемент	Показатели загрязнения			
			Кс	Ко	Кк	Кодк
1	Северная зона	Zn	13,8	4,9	17,3	14,4
		Pb	33,6	6,7	43,5	22,4
		Cu	28,4	1,3	2,7	2,3
		Cd	7,5	2,0	47,1	3,1
2	Центральная (селитебная)	Zn	7,8	2,7	9,9	8,2
		Pb	19,9	4,0	24,9	13,3
		Cu	15,6	0,7	1,5	1,3
		Cd	4,0	0,9	21,0	1,6
3	Северо- Восточная	Zn	4,4	1,5	5,5	4,6
		Pb	11,1	2,1	13,3	7,4
		Cu	5,6	0,3	0,5	0,5
		Cd	2,9	0,8	18,5	1,2
4	Южная зона	Zn	2,2	0,6	2,9	2,1
		Pb	3,7	0,7	4,6	2,3
		Cu	4,9	0,2	0,5	0,4
		Cd	2,2	0,6	13,6	0,9
5	Общее по городу	Zn	7,7	1,24	9,7	7,9
		Pb	18,9	11,65	23,6	12,6
		Cu	14,8	0,66	1,4	1,2
		Cd	2,3	1,16	27,1	1,8

Коэффициент концентрации (Кс), позволяет оценить степень превышения уровня содержания химических элементов в городских почвах над таковыми в фоновых условиях. Этот показатель варьирует в зависимости от положения в исследуемой зоне города, характеризуя тип загрязнения. В среднем коэффициент концентрации по городу варьирует от 2,3 (кадмий) до 18,9 (свинец).

Коэффициент опасности (Ко) и относительный концентрационный коэффициент (Кодк) характеризуют превышение уровня содержания химических элементов по отношению к ПДК и к ОДК соответственно.

Средний коэффициент опасности (Ко) колеблется от 0,66 (медь) до 11,7 (свинец), средний относительный концентрационный коэффициент (Кодк) - от 1,2 (медь) до 12,6 (свинец).

Исследованные металлы располагаются в следующий убывающий порядок по величине среднего кларка концентрации: Cd>Pb>Zn> Cu;

по среднему коэффициенту концентрации: Pb>Cu>Zn >Cd;

по величине коэффициента опасности: Pb>Zn>Cd>Cu;

по величине относительного концентрационного коэффициента: Pb>Zn>Cd> Cu.

Установлено, что рассчитанные средние кларки (Кс, Ко, Кк) свинца в северной зоне превышают таковые в южной зоне в 9,1; 9,6; 9,5 раз, цинка - в 6,3; 8,2; 6,0 раз, меди - в 1,9; 6,5; 5,4 раз; кадмия - в 3,4; 1,7; 3,5 раз(табл.12).

По расчетам Кодк ведущее место в загрязнении почв г. Усть-Каменогорска занимает Pb, затем Zn, Cd, Cu.

Одновременное поступление в почву сразу нескольких химических элементов может существенным образом повлиять на поведение каждого из них. В условиях техногенного загрязнения корреляционная зависимость определяется не только уровнями концентраций, но и набором химических элементов и соотношением между ними. С целью выявления коррелятивных связей между содержанием меди, цинка, свинца и кадмия в почвах города были рассчитаны соответствующие парные коэффициенты корреляции. Для указанных пар тяжелых металлов в почвах выявлена статистически значимая достоверно-положительная связь свинца с медью ($r=0,9$), цинком ($r=0,8$), меди с цинком ($r=0,9$), слабая кадмия со свинцом, медью ($r=0,3$), цинком ($r=0,3$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Средняя концентрация свинца в почвах г. Усть-Каменогорска превышает фоновый уровень в 18,9 раза, меди - в 14,8 раза, кадмия - в 4,4 раза, цинка - в 7,7 раза.

Уровень концентрации химических элементов в почвах различных зон г. Усть-Каменогорска неодинаков, валовое содержание Zn, Pb, Cu, Cd максимально в пробах почв, отобранных в северной и центральной



(селитебной) зонах города. Для почв города характерна свинцово-медно-цинковая геохимическая специализация

Разработанные картосхемы загрязнения территории медью, свинцом, цинком, кадмием, а также суммарного показателя загрязнения почв г. Усть-Каменогорска имеют важное значение для экотоксикологического ранжирования территории города с позиции здоровья населения. Реабилитация загрязненных территории города возможна путем функционального озеленения с учетом металлопоглощительного потенциала древесных растений, благодаря чему возможно уменьшение интенсивности загрязнения.

Библиографический список

1. ГОСТ 5681-84. Полевые исследования почвы. Порядок и способ определения работ. Основные требования к результатам. – М.: Изд-во стандартов, 1984.
2. ГОСТ 28168-89. Почвы. Отбор проб. – М.: Изд-во стандартов, 1989.
3. ГОСТ 4979-49. Почвы. Отбор, хранение и транспортировка проб. – М.: Изд-во стандартов, 1980.
4. О состоянии атмосферного воздуха в ВКО: Отчет ВКО департамента статистики, 2009г.
5. Программное обеспечение атомно-абсорбционного спектрометра «КВАНТ-2А». Руководство пользователя. – М.: ООО «КОРТЕК», 2003. – 55 с.
6. Саэт Ю.Е., Ревич Б.А. Геохимия окружающей среды. М., 1990.

Bibliography

1. GOST 5681-84. Field studies of the soil. The procedure and method of determining the work. Basic requirements for the results. - Moscow: Publishing House of Standards, 1984.
2. GOST 28168-89. The soil. Sampling. - Moscow: Publishing House of Standards, 1989.
3. GOST 4979-49. The soil. Sampling, storage and transport of samples. - Moscow: Publishing House of Standards, 1980.
4. On the state of the air in the SAI: SAI Report Department of Statistics, 2009.
5. Software atomic absorption spectrometer "QUANTUM-2A." User's Guide. - Moscow: "Cortec", 2003. – 55 p.
6. Saet J.E., Revitch B.A. Environmental Geochemistry. Moscow, 1990.