

ФОНОВЫЙ УРОВЕНЬ И СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕННОМ ПОКРОВЕ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Аннотация. Московская область является частью крупной агломерации и поэтому проблема загрязнения, в том числе и загрязнения почвенных покровов, стоит очень остро. В статье рассматривается загрязнение почв тяжёлыми металлами, наиболее опасными с точки зрения почвенных загрязнителей. Разработанные методические подходы позволили сделать ряд выводов о фоновом загрязнении почв тяжёлыми металлами, выявить, что хром и никель в почвах – в пределах ПДК, а марганец, медь, цинк и свинец превышают предельные нормативы и характер загрязнений ими почвенных массивов в основном аэрогенный.

Ключевые слова: тяжёлые металлы, фоновый уровень, почва, рентген-флуоресцентный анализ почв, ключевые площадки, почвенные образцы, валовое содержание металлов, почвенные разрезы.

© D. Volgin

BACKGROUND LEVEL AND THE MAINTENANCE OF HEAVY METALS IN A SOIL COVER OF THE MOSCOW AREA

Abstract. Moscow Region is a part of a vast agglomeration, thus pollution issues, including soil pollution, are acute. The article tackles the problem of soil pollution with heavy metals, most harmful as soil pollutants. The developed methodological approaches have allowed us to make conclusions concerning the background heavy metal pollution of soil and to bring it out that chromium and nickel content in the soil is within the limit of maximum permissible concentration, while manganese, copper, zinc, and lead content exceeds the limit and that the soil pollution proceeds mostly aerogenically.

Key words: heavy metals, a background level, ground, рентген? The fluorescent analysis почв, key platforms, soil samples, the total maintenance of metals, soil cuts.

Почва, по образному выражению В.В. Докучаева, является «зеркалом природы», но в экологическом отношении, особенно если речь идет о загрязнении биосферы, почва становится и «зеркалом деятельности человека», так как именно почва является аккумулятором и депонентом загрязнения. В воздухе, воде, растениях, животных поступившее в них загрязнение обычно находится относительно кратковременно (часы, дни, месяцы), а поступая в почву, они остаются там на годы, десятилетия, столетия.

Среди загрязнений почвенного покрова наибольшую опасность представляют тяжёлые металлы. Формальные подходы к выделению этой группы химических элементов у разных авторов несколько различаются, но по существу противоречий нет.

В нашей работе будут рассмотрены шесть элементов, которые всегда включаются в группу тяжёлых металлов: хром (Cr), марганец (Mn), никель (Ni), медь (Cu), цинк (Zn) и свинец (Pb). Выбор их определяется техническими возможностями доступного нам метода – рентген-флуоресцентного валового анализа почв. Часть их них: Mn, Cu, Zn – входят также в группу микроэлементов почв.

Для этих элементов известны пределы содержаний – диапазон, среднее содержание, кларк – эталон среднего содержания в почвах мира [1], стандартное содержание [2], нормальное содержание [3], фоновое содержание в почвах Московской области [4], приведенное в табл. 1.

Таблица 1

Фоновый уровень валового содержания тяжелых металлов в почвах, мг/кг

Наименование	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	источник
Почвы мира: диапазон, среднее, кларк	5-760	100-4000	10-77	4-200	25-120	3-37	[1]
	190	800	34	20	50	10	
	200	800	40	20	50	10	
Стандартное содержание	84	542	25	17	45	16	[2]
Нормальное содержание	50	500	50	20	50	10	[3]
Почвы Московской области	72	540	52	15	35	13	[4]

Фоновый уровень тяжелых металлов в почвах. Фоновое содержание химического вещества – уровень содержания химического вещества, сравнение с которым позволяет обнаружить превышение его в аналогичных объектах (почвах, растениях) под влиянием антропогенных факторов. За фоновое содержание в почвах может быть принято количество элемента в погребенных почвах, в датированных музейных образцах. Кроме того, можно использовать ранее опубликованные сведения о прежнем состоянии исследуемых почв, результаты, найденные расчетным путем на основе анализа многолетней динамики содержания контролируемых элементов в почвах. Наиболее часто о фоновом содержании химических веществ судят по составу почв фоновых территорий, удаленных от локальных источников загрязнения на 50-100 км [5, 279]. Кроме того, в качестве фонового уровня используется региональный средний уровень, а при его отсутствии – кларк или среднемировое содержание данного элемента в почве [6].

Таким образом, рекомендуется использовать «исторический» и «территориальный» подходы [7], т. е. сравнивается содержание элемента в поверхностном горизонте почвы и почвообразующей породе. Преимуществом «профильного» подхода является возможность отбирать фоновые образцы одновременно с загрязненными.

Особенности методики проведения работы:

1. Наши исследования проведены по всей территории Московской области. Ключевые площадки закладывали по равномерной сетке, в квадрате примерно 10x10 км. Всего заложено 427 ключевых площадок, на которых отбирали образцы из поверхностного горизонта почв или закладывали почвенный разрез и отбирали образцы из всех генетических горизонтов почв (41 разрез). Отбор образцов из поверхностного горизонта почв и отбор образцов из них проведен в 2006 году, закладку почвенных разрезов и отбор образцов из них проводили в 2003-2007 годах. Ключевые площадки заложены во всех 16-ти почвенных районах 6-ти почвенных округов Московской области, а так же число точек дано в табл. 2.

Таблица 2

Среднее валовое содержание тяжелых металлов в почвах Московской области, мг/кг (M±m)

Почвенные районы и округа	n	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb
1. Лотошинский	21	36 ±3,7	853±90	16±20	17±1,8	59±4,6	26±2,4
2. Приволжский	18	30±3,3	947±53	20±1,8	16±1,1	60±2,6	26±2,6
3. Придубнинский	26	31±3,1	864±65	20±2,4	18±1,5	68±4,5	27±2,7
4. Можайский	35	48±3,2	830±65	19±1,6	18±1,5	59±3,1	26±1,6
5. Клинск.-Дм.-Серг.	38	51±3,1	1063±81	20±1,4	20±1,4	69±5,5	32±3,1
6. Наро-Истринский	30	65±4,4	1073±80	26±2,0	24±2,0	70±4,0	30±2,4
7. Пахра-Москворецкий	16	63±8,8	1343±198	30±3,5	35±3,2	167±16,0	51±4,8
8. Пахра-Нарский	21	62±6,3	1164±119	25±1,6	26±2,8	75±7,8	32±3,3
9. Подольско-Коломенский	28	98±4,3	1132±30	39±2,1	35±1,4	83±4,3	24±1,7
10. Приволжский песч. равн.	16	84±9,0	927±94	35±4,2	35±2,0	87±5,0	45±7,0
11. Западномещерский	39	50±4,0	743±33	19±1,7	22±1,6	67±5,1	52±6,5
12. Егорьевский	20	76±6,5	727±58	21±2,1	31±3,3	71±9,6	61±7,2
13. Центральномещерский	25	64±3,0	860±60	25±1,4	27±2,2	76±7,2	35±5,0
14. Приокский (Дед.-Луховицкий)	15	64±5,9	947±61	24±2,1	26±1,7	69±7,4	34±3,3
15. Окско-Осетринский	24	66±3,5	881±67	26±1,8	25±1,0	61±4,3	27±3,1
16. Заосетринский	14	64±3,5	970±126	24±2,4	23±1,9	62±7,0	28±2,6
I Верхневолжский	65	32±2,0	883±39	19±1,2	17±0,9	63±2,5	26±1,5
II Смоленско-Московский	103	54±2,2	958±45	22±1,0	21±1,0	65±2,7	29±1,4
III Москворецко-Окский	81	79±3,7	1141±55	33±1,6	33±1,2	98±5,7	35±2,3
IV Мещерский	99	61±2,6	799±26	22±1,0	26±1,2	71±3,5	48±3,4
V Среднерусск широк.	24	66±3,5	881±67	26±1,8	25±1,0	61±4,3	27±3,1
VI Среднерусск лесост.	14	64±3,5	970±126	24±2,4	23±1,9	62±7,0	28±2,6
Московская область	386	58±1,4	943±20	24±0,6	24±0,6	73±1,8	35±1,2

2. Ключевые площадки закладывали на репрезентативных участках, площадью 1га (100х100м), как правило, в естественных ландшафтах. Лишь в нескольких случаях ключевые площадки были заложены на залежи бывшей пашни. Ключевые площадки закладывали не ближе 400 м от населенных пунктов, промышленных объектов и дорог.

3. Почвенные образцы на точках отбирали из поверхностного слоя 0-10 см, согласно [2]. На ключевой площадке методом «конверта» закладывали 5 «метровок» (площадка 1х1м), на каждый «метровке» отбирали почвенные образцы опять методом «конверта». Собранные на всей ключевой площадке 25 почвенных проб объединяли на пленке, тщательно перемешивали и отбирали методом «конверта» образец весом примерно 1кг. Пробы отбирали до глубины 10 см от поверхности

почвы, вырезая куб 10x10x10см. В лесных ландшафтах подстилку отбрасывали и отбирали пробы ниже подстилки.

4. Почвенные разрезы закладывали в центре ключевой площадки до глубины 100-120 см, до достижения почвообразующей породы (горизонт С). Образцы отбирали из каждого генетического горизонта почвы весом около 1 кг.

5. Отобранные почвенные образцы в лаборатории доводили до воздушно-сухого состояния, растирали на 1 мм и отбирали методом «конверта» образец весом 3 г на рентген-флуоресцентный анализ.

6. В почвенных образцах определяли валовое содержание Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb на рентген-флуоресцентном анализаторе ТЭФА фирмы ОРТЕК в Почвенном институте им В.В. Докучаева РАСХН под руководством старшего научного сотрудника, кандидата химических наук Сорокина Сергея Егоровича согласно методическим указаниям [8].

Полученные результаты были подвергнуты стандартной статической обработке [9]. В таблицах 2 и 3 показаны средние арифметические (M) и ошибки средних арифметических (m). В табл. 4 и 5 показаны критерии существенности разности (t) между средними арифметическими. Анализ этих таблиц показывает широкое разнообразие результатов между тяжелыми металлами.

Таблица 3

Среднее валовое содержание тяжелых металлов в профиле почв Московской области мг/кг ($M \pm m$, $n=41$)

Горизонт	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb
A1	65±3,4	975±68	25±1,5	33±1,7	73±4,7	43±3,8
A2	63±3,6	618±43	21±1,3	22±1,3	54±2,8	30±2,5
B	67±4,7	439±35	26±1,9	22±1,2	46±2,8	22±2,2
C	64±4,5	444±37	25±1,7	21±1,3	40±2,7	17±1,6

1. Хром. Содержание хрома в почвах Московской области изменяется в очень широком диапазоне от 6 до 144 мг/кг, составляя в среднем 58 мг/кг (табл. 2), что несколько ниже фонового уровня в 672 мг/кг (табл. 1). Распределение хрома по профилю почв имеет очень однообразный характер (табл. 3, 4). Все это свидетельствует об отсутствии загрязнения почв хромом.

Таблица 4

Критерий существенности (t) между валовыми содержаниями тяжелых металлов в почвообразующей породе (C) и другими горизонтами почв Московской области. ($n=41$ $t(0.95)=2,0$; $Tst(0.99)=2,6$)

Горизонты	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb
A1-C	0,2	6,9	0,0	5,6	4,3	6,3
A2-C	0,2	3,05	1,9	0,5	3,6	4,3
B-C	0,5	0,1	0,4	0,5	1,5	1,8

Обращает на себя внимание наиболее существенное из всех тяжелых металлов различие – как минимум в 2 раза содержания хрома в почвах Верхневолжского округа (и всех его трех районов) и всех остальных округов области, что ярко подтверждает и t-критерий (табл. 5). Т. е. из всех изученных тяжелых металлов хром является

наиболее чувствительным элементом к изменению почвенных условий. В тоже время, согласно «территориальному» подходу к определению фонового уровня и, если принять Верхневолжский почвенный округ за фоновую территорию, то следует констатировать, что вся остальная территория существенно загрязнена хромом. Но это явно противоречит истине, т. к. содержание хрома практически во всех округах и районах, а также и по области в среднем не превышает «исторического» фонового уровня (табл. 1). Это подтверждает и «профильный» подход (табл. 3, 4), который показывает, что распределение хрома по профилю почв равномерное и загрязнения верхнего горизонта нет.

Таблица 5

Критерии существенности разности (t) между содержанием тяжелых металлов в почвенных округах и районах Московской области.

(n-с.м. в табл. 2: $tst(0,95)=2,0$; $tst(0,99) = 2,7$)

Cr		Mn		Ni		Cu		Zn		Pb	
Округа, айоны	t	Округа, районы	t	Округа, районы	t	Округа, районы	t	Округа, районы	t	Округа, районы	t
I-II	7,41	IV-I	1,79	I-II	1,92	I-II	2,96	V-I	0,40	I-II	1,46
I-III	11,19	IV-II	3,06	I-III	7,00	I-III	10,67	V-II	0,79	I-III	3,27
I-IV	8,84	IV-III	5,61	I-IV	1,92	I-IV	6,00	V-III	5,18	I-IV	5,91
I-V	8,44	IV-V	1,14	I-V	3,24	I-V	5,93	V-IV	1,81	I-V	0,29
I-VI	7,94	IV-VI	1,33	I-V	1,87	I-VI	2,86	V-VI	0,12	I-VI	0,67
2-1	1,21	12-1	1,27	1-2	1,49	2-1	0,47	1-2	0,19	1-2	0,00
2-3	0,22	12-2	2,78	1-3	1,28	2-3	1,08	1-3	1,40	1-3	0,28
2-4	3,91	12-3	1,57	1-4	1,17	2-4	1,08	1-4	0,00	1-4	0,00
2-5	4,64	12-4	1,18	1-5	1,64	2-5	2,25	1-5	1,26	1-5	1,53
2-6	6,36	12-5	3,10	1-6	3,53	2-6	3,51	1-6	1,80	1-6	1,18
2-7	3,51	12-6	3,49	1-7	3,47	2-7	5,62	1-7	6,49	1-7	4,66
2-8	4,50	12-7	2,99	1-8	3,52	2-8	3,32	1-8	1,77	1-8	1,47
2-9	12,55	12-8	3,31	1-9	7,93	2-9	10,67	1-9	3,81	1-9	0,68
2-10	5,63	12-9	6,23	1-10	4,09	2-10	8,33	1-10	4,12	1-10	2,57
2-11	3,85	12-10	1,82	1-11	1,15	2-11	3,09	1-11	1,16	1-11	3,75
2-12	6,31	12-11	0,24	1-12	1,72	2-12	4,89	1-12	1,31	1-12	4,52
2-13	4,62	12-12	1,60	1-13	3,69	2-13	4,07	1-13	1,99	1-13	2,71
2-14	5,03	12-13	2,62	1-14	2,76	2-14	4,46	1-14	1,15	1-14	1,96
2-15	7,48	12-14	1,73	1-15	3,72	2-15	6,04	1-15	0,32	1-15	0,26
2-16	7,07	12-15	1,75	1-16	2,56	2-16	3,18	1-16	0,36	1-16	0,56

Таким образом, для такого региона, как Московская область, где велико разнообразие почвенных условий, «территориальный» подход к оценке фонового уровня и уровня загрязнений использовать нельзя. «Территориальный подход» можно использовать только на небольших территориях с однообразными почвенно-литологически-географическими условиями, где существенное повышение содержания элемента в почвах может быть обусловлено только загрязнением.

2. Марганец. Содержание марганца в почвах Московской области изменяется в очень широком диапазоне от 78 до 2682 мг/кг, составляя в среднем 934 мг/кг почвы (табл. 2), что

в 1,75 раза выше фонового уровня в 540 мг/кг (табл. 1). Это отчетливо указывает на загрязнение почв Московской области марганцем и подтверждается «профильным» подходом, т. к. верхние горизонты почв содержат марганца существенно больше, чем почвообразующие породы (табл. 3) и различия эти составляют в среднем 2,2 раза (табл. 2).

3. Никель. Содержание никеля в почвах Московской области варьируется в пределах от 4 до 72 мг/кг почвы, составляя в среднем 24 мг/кг (табл. 2), что в два раза ниже фонового уровня (табл. 1). Содержание никеля в профиле почв имеет равномерный характер (табл. 3) и различия его содержания в почвенных горизонтах незначительны (табл. 4). Все это свидетельствует об отсутствии загрязнения никелем почв Московской области, хотя в разных почвенных округах и районах области его содержание может существенно различаться (табл. 2, 5), что связано только с разнообразием почвенных условий.

4. Медь. Содержание меди в почвах Московской области изменяется от 4 до 67 мг/кг почв, составляя в среднем 24 мг/кг (табл. 2), что в 1,6 раза выше фонового уровня, составляющего 15 мг/кг (табл. 1). Содержание никеля в поверхностном горизонте почв области также в 1,6 раза выше его содержания в почвообразующей породе (табл. 3), и это различие существенно (табл. 4). Все это позволяет констатировать загрязнение почв Московской области медью.

Содержание меди в различных почвенных округах и районах области может существенно различаться (табл. 2, 5), что связано как с различными почвенными условиями, так и с различной степенью загрязнения, идущего из атмосферы.

5. Цинк. Содержание цинка в почвах Московской области лежит в диапазоне от 10 до 269 мг/кг почвы, что по верхнему пределу в 2,2 раза превышает диапазон содержания цинка в почвах мира, опубликованный А.П. Виноградовым в 1957 году, по результатам еще довоенных исследований (табл. 1). Это свидетельствует о высоком уровне загрязнения почв Московской области цинком. Среднее содержание цинка в почвах Московской области составило 73 мг/кг (табл. 2), что в 2,1 раза выше фонового уровня, составляющего 35 мг/кг (табл. 1). В профиле почв Московской области наблюдается четкое увеличение содержания цинка при движении от почвообразующей породы вверх к поверхностным горизонтам. Различия существенны (табл. 4) и достигают между горизонтом А1 и С 1,8 раза (табл. 3). Все это является явным доказательством загрязнения почвенного покрова Московской области цинком, причем загрязнение это аэрогенное, т. е. атмосферное. Различия между содержанием цинка в различных почвенных округах и районах области (табл. 2, 5) связаны главным образом с интенсивностью загрязнения. Так, например, Пахра-Москворецкий почвенный район, примыкающий непосредственно к г. Москве – главному источнику загрязнения атмосферы Московской области – содержит в поверхностном слое почв цинка в 2,3 раза больше, чем в среднем вся Московская область (табл. 2).

6. Свинец. Содержание свинца в почвах Московской области изменяется от 3 до 178 мг/кг, что по верхнему пределу превышает диапазон А.П. Виноградова (табл. 1) в 4,8 раза, что свидетельствует о сильном загрязнении свинцом почв области. Среднее содержание свинца в почвах области составляет 35 мг/кг (табл. 2), что в 2,7 раза выше фонового уровня в 13 мг/кг (табл. 1). Это также яркий показатель загрязнения почв области свинцом. Профильное распределение еще раз подтверждает загрязнение почв свинцом. Причем показывает аэрогенный характер загрязнения, т. к. поверхностные горизонты почв содержат свинца в 2,5 раза больше чем почвообразующие породы (табл. 3), и эти различия существенны (табл. 4).

Загрязнение почв свинцом носит практически сплошной характер по всей территории Московской области. Причем загрязнение почв свинцом имеет место не только в

поверхностном горизонте А1, но и по всему профилю почвы, постепенно снижаясь от поверхности вглубь почвы, т. е. имеет место миграция свинца по всему профилю почвы, изученная нами ранее [10].

Различия в содержании свинца между почвенными округами и районами Московской области обусловлены главным образом степенью атмосферного загрязнения почвенного покрова свинцом, причем наиболее загрязнены районы, непосредственно примыкающие к территории г. Москвы – безусловно самого мощного источника загрязнения атмосферы Московской области свинцом.

Выводы:

1. Фоновый уровень тяжелых металлов в почвах может определяться тремя способами: «историческим», «территориальным» и «профильным». Исследования на уровне такого региона, как Московская область, показали, что «территориальный» подход не работает, а «исторический» и «профильный» подходы хорошо согласуются друг с другом и в тех случаях, когда загрязнение почвенного покрова отсутствует, и в тех случаях, когда оно имеет место.

2. Из изученных тяжелых металлов хром и никель не загрязняют почвенный покров Московской области, различия их содержания в почвенных округах и районах области обусловлены различиями почвенных условий.

3. Марганец, медь, цинк и свинец в той или иной степени загрязняют почвенный покров Московской области. По степени загрязнения почв они образуют ряд: свинец -> цинк -> марганец -> медь. Характер загрязнения главным образом аэрогенный, т.е. атмосферный, что убедительно доказывает их распределение по профилю почв. Различия в содержании марганца и меди между почвенными округами и районами обусловлено примерно в одинаковой степени двумя факторами: почвенными различиями и загрязнением почвенного покрова. Различия в содержании свинца и цинка между почвенными округами и районами обусловлены главным образом степенью загрязнения почвенного покрова.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах 2-е изд. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 239 с.
2. Временные методические рекомендации по контролю загрязнений почв. Часть 1/ М.: Гидрометеиздат, 1983. 127 с.
3. Cottenie A.D. Velghe, M. Vergloo, F. Keikens Biological and Analytical aspects in Soil Pollution. Chet. Brussel, 1982.
4. Легенда к карте Московской области. Загрязнение природной среды почв. Масштаб 1:350 000/ Картографическое приложение к журналу «Лик». Вып. 1. М., 1993.
5. Химическое загрязнение почв и их охрана. Словарь-справочник. М.: Агропромиздат, 1991. 303 с.
6. Методические рекомендации по обследованию и картографированию почвенного покрова по уровням загрязнения промышленными выбросами. Сост. И.Г. Важенин/ М.: Почвенный инст. им. В.В. Докучаева, 1987. 25 с.
7. Граковский В.Г., Фрид А.С., Сорокин С.Е., Тимохин П.А. Оценка загрязнения почв Челябинской области тяжелыми металлами и мышьяком / Почвоведение. № 1. 1997. С. 88-95.
8. Рентгено-флуоресцентный энергодисперсионный метод анализа почв в целях контроля уровня их загрязненности. Методические рекомендации. Сост.: В.А. Большаков, С.Е. Сорокин М.: Почвенный инст. им. В.В. Докучаева, 1982. 47 с.
9. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта (с основами статической обработки результатов исследований) 2-е издание/ М.: Колос, 1968. 336 с.

10. Граковский В.Г., Волгин Д.А. Исследование миграции тяжелых металлов в модельном микрополе в опыте.// Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки», 2004. № 1-2. С. 207-210.