

УДК 502.55(21):620.26

С. А. ДУБРОВСКАЯ

Институт степи УрО РАН, г. Оренбург

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ ОРСКО-НОВОТРОИЦКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО УЗЛА

Представлены результаты пространственного распределения подвижных форм тяжелых металлов по почвенному профилю в естественных и антропогенных глубокопреобразованных почвах промышленного узла. Приведены количественные вариационно-статистические показатели содержания тяжелых металлов, которые отражают интенсивность, характер и особенности их накопления в почвенных горизонтах.

Ключевые слова: почвы урбанизированных территорий, антропогенные факторы, коэффициент аномальности, фоновые показатели, вариационные кривые.

Results on the spatial soil-profile distribution of mobile forms of heavy metals in natural and anthropogenic deeply-transformed soils of the industrial hub are presented. Variational statistical indicators are provided for the levels of heavy metals which reflect the rate, character and peculiarities of their accumulation in soil horizons.

Keywords: soils of urbanized territories, anthropogenic factors, anomaly coefficient, background indicators, variation curves.

Города и их многоотраслевые промышленные предприятия с устаревшими технологиями привели к трансформации и полному уничтожению естественных ландшафтов и возникновению специфических искусственно созданных территорий. В составе и структуре естественного почвенного покрова Орско-Новотроицкого промузла произошли значительные изменения, в результате чего сформировались многочисленные антропогенные модификации почв. Длительное и непрерывное техногенное воздействие вызвало значительные перестройки в их морфологической и эколого-геохимической структурах.

Благодаря активному строительству жилых комплексов, промышленных объектов и коммуникаций почвенный покров приобрел дискретный характер, т. е. естественные типы почв чередуются с антропогенными глубокопреобразованными. Для урбаноземов характерна искусственная конструкция, которая зависит от характера и продолжительности антропогенных нагрузок, особенностей насыпного, бытового и промышленного материала и т. д. Субстратом для урбиковых горизонтов служат почвообразующие породы, сохранившиеся фрагменты профилей исходных почв или культурный слой. Из-за химического загрязнения почвенного покрова появляется поверхностный горизонт, представляющий, по сути, концентрат твердых нерастворимых атмосферных выпадений, накопившихся за период работы металлургических предприятий (комбинаты ООО «Уральская сталь» (ОХМК), г. Новотроицк и ОАО «Южуралникель», г. Орск). Мощность этого визуально диагностируемого нового горизонта зависит от расстояния до источника, направления преобладающих ветров и достигает максимальных значений 10–15 см.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель настоящего исследования — определить экологическое состояние городских почв Орско-Новотроицкого промузла. В ходе работ нами заложено 17 полнопрофильных почвенных разрезов, две полуямы (обследованы по зачисткам в местах проведения ремонтно-строительных работ — траншеи), 41 прикопка. Отбор проб производился по почвенным горизонтам.

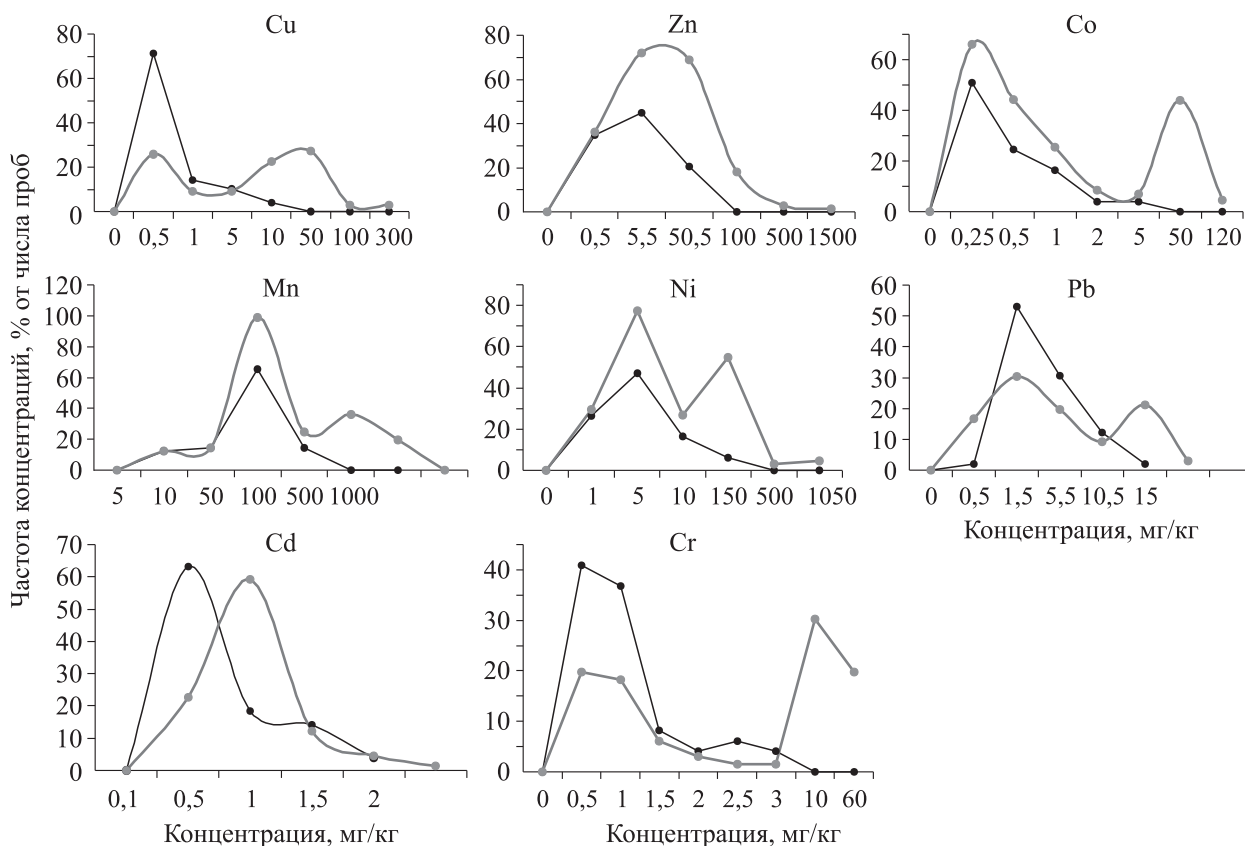
Существует множество методов определения тяжелых металлов (ТМ) в почвах: определение подвижных, обменных, кислоторастворимых форм и их валового содержания. Подвижные формы Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Cr, Mn, Co определялись в вытяжке ацетатно-аммонийного буферного раствора (pH 4,8) атомно-абсорбционным методом на АА-спектрофотометре С-115 М1. Содержание ТМ в подобных вытяжках складывается из водорастворимых, обменных и непрочно специфически сорбированных различными компонентами форм соединений ТМ [1].

Валовой анализ почвы представляет собой комплекс методов для определения содержания химических элементов в почве вне зависимости от формы их нахождения [2]. Валовые формы определялись путем извлечения ТМ концентрированной кислотой HNO_3 после предварительного удаления органического вещества прокаливанием почвы в муфеле при температуре 450°C с последующим определением на спектрофотометре С-115 М1. Для сравнительной характеристики привлечены фактические данные по эталонным разрезам из «Красной книги почв Оренбургской области» [3] и данные по разрезам с разным уровнем антропогенной нагрузки (целина, пастбища, пашня) [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе математической обработки рассмотрены графические изображения интервальных вариационных рядов геохимических выборок. Вариационные кривые распределения концентраций ТМ, рассчитанные для естественных и поверхностно-преобразованных почв ($n = 49$) и для антропогенных глубокопреобразованных (урбаноземы, урботехноземы) ($n = 66$), приведены на рисунке. Сравнение вариационных кривых показывает, что при наличии у каждого металла индивидуальных особенностей их можно разделить на две группы.

К первой группе следует отнести медь, кобальт, марганец, никель, свинец и хром. Так как урбаногенное воздействие проявляется очень отчетливо, то распределение приобретает вид бимодальной (двухвершинной) кривой. Левый максимум на кривых распределения урбаноземов для Cu, Pb и Cr обусловлен значениями концентраций выше условно-фоновых, а для Co, Mn и Ni — местным фоном и попадает в модальный интервал природных концентраций. Появление правосторонней асимметрии на графике происходит за счет наложения техногенной составляющей. Выявлена высокая степень достоверности техногенного накопления этих металлов в городских почвах. Данные элементы формируют основной фон загрязнения.



Вариационные кривые распределения концентраций подвижных форм тяжелых металлов в условно-нарушенных (условно-фоновых) почвах (черная линия) и урбаноземах (серая линия) Орско-Новотроицкого промузла.

Вторая группа элементов, в которую входят кадмий и цинк, характеризуется одновершинным видом распределения данных в выборке урбаноземов. Модальные значения концентраций имеют явный сдвиг в сторону высоких значений, что свидетельствует об устойчивой тенденции накопления ТМ в городских почвах. Можно предположить, что данные элементы в максимальной степени локализованы на участках, приуроченных к конкретным источникам загрязнения, и образуют дискретные аномалии.

Второй этап статистической обработки — получение математических показателей исследуемых выборок (табл. 1), подтверждающих выявленные особенности распределения ТМ при графическом анализе вариационных кривых.

В пробах естественных и природно-техногенных почв содержание меди, цинка, марганца, никеля, свинца (по статистическим показателям) характеризуется увеличением средних значений (M), степени варьирования концентраций ($X_{\max}-X_{\min}$) и, как следствие, высокими значениями среднеквадратичного отклонения (σ), коэффициента вариации (V) и ошибки среднего арифметического (m). В меньшей степени антропогенное воздействие отразилось на статистических параметрах распределения кобальта, кадмия и хрома. Статистические показатели по урбаногемам подтверждают важнейшие особенности распределения металлов, выявленные при анализе вариационных кривых. Так, для Cu, Co, Mn, Ni, Pb, Zn и Cr характерно наибольшее увеличение средних значений и степени варьирования концентраций. В меньшей мере техногенное воздействие отразилось на статистических показателях распределения Cd.

Установлено, что вся территория, независимо от функционального использования отдельных участков, представляет собой обширную геохимическую полиметаллическую аномалию с повышенным, высоким и очень высоким уровнями концентрации ТМ в почве (превышение над фоновыми показателями и ПДК в отдельных пробах в десятки и сотни раз). Характерная особенность загрязнения ТМ почвенного покрова заключается в том, что наиболее насыщенные предприятиями районы не являются самыми загрязненными, так как основная масса выбросов переносится под влиянием преобладающих ветров западных направлений и выпадает на смежных территориях, прежде всего на водоразделе между Новотроицком и Орском и на восточной окраине Орска. При этом формируются

Таблица 1

Вариационно-статистические показатели содержания подвижных форм тяжелых металлов (мг/кг) в почвах Орско-Новотроицкого промузла

Металл	Статистические показатели					Величина ПДК, мг/кг почвы с учетом фона (кларка)
	M	$X_{\min}-X_{\max}$	σ	V	m	
<i>Естественные (условно-нечтвенные) и природно-техногенные почвы (n = 49)</i>						
Cu	0,88	0,08–10,88	1,98	4,04	3,81	3,0
Zn	6,22	0,36–40,0	10,02	20,45	9,78	23,0
Co	0,51	0,09–4,71	0,86	1,76	1,53	5,0
Mn	29,89	0,77–84,30	21,90	44,69	5,58	140,0
Ni	11,58	0,34–149,9	32,33	65,98	16,99	4,0
Pb	2,38	0,01–10,23	2,75	5,61	2,76	6,0
Cd	0,21	0,02–1,19	0,23	0,47	1,31	0,39
Cr	0,88	0,10–2,46	0,92	1,88	1,43	6,0
<i>Антропогенные глубокопреобразованные почвы (урбаногема, урботехногема) (n = 66)</i>						
Cu	16,83	0,12–269,9	15,07	89,54	4,95	3,0
Zn	51,65	0,36–1419,0	27,59	53,42	5,66	23,0
Co	9,53	0,10–109,5	4,53	47,53	1,52	5,0
Mn	282,74	12,81–906,5	255,08	90,21	44,20	140,0
Ni	75,76	0,80–1034,0	48,90	64,56	6,61	4,0
Pb	12,05	0,60–110,4	16,99	134,19	4,28	6,0
Cd	0,33	0,03–1,90	0,29	87,86	0,7	0,39
Cr	6,6	0,09–54,8	7,26	110,0	2,89	6,0

Примечание. M — средние значения; $X_{\min}-X_{\max}$ — степень варьирования концентраций; σ — среднеквадратичное отклонение; V — коэффициент вариации; m — среднее арифметическое.

поверхностно-ометалливающиеся разновидности урбопочв (разрез 11-03) с наличием поверхностного горизонта A_0x мощностью до 10–15 см, позволяющего уже на стадии морфологического описания разреза диагностировать загрязнение ТМ. Подобные почвы занимают обширные ареалы, захватывая территории сельскохозяйственного (в том числе садово-огородные участки), рекреационного и селитебного назначения.

Высокий уровень накопления ТМ наблюдается в верхних горизонтах городских почв. Среди естественных почв встречаются разрезы, в которых концентрация того или иного металла значительно превосходит средние значения. Например, чернозем южный маломощный (разрез 8-03) характеризуется высоким содержанием цинка (40,0 мг/кг) и никеля (149,9 мг/кг), чернозем южный маломощный поверхностно-ометалливающийся — свинца (10,23 мг/кг), цинка (40,0 мг/кг) и кадмия (1,19 мг/кг).

Основным показателем уровня загрязнения почв ТМ является коэффициент техногенной концентрации, или аномальности (K_a), который равен отношению содержания металла в исследуемой пробе (C) к среднему фоновому содержанию (C_{ϕ}): $K_a = C/C_{\phi}$. Расчет коэффициента аномальности позволил определить последовательность техногенного накопления изученных металлов в почвах данного региона. Для изучения особенностей распределения подвижных форм ТМ по вертикальному профилю в основных типах городских почв и для количественной оценки степени их загрязнения использовалась шкала, позволяющая сравнить эти показатели с местным геохимическим фоном (табл. 2).

Расчеты коэффициента техногенной концентрации (табл. 3) дают возможность выстроить ТМ в определенной последовательности (в порядке убывания K_a): $Co (25,13) > Ni (18,91) > Cu (5,58) > Zn (2,26) > Mn (2,05) > Pb (2,03) > Cr (1,12) > Cd (0,9)$. В отдельных пробах наиболее загрязненных городских почв значения K_a достигают следующих значений: $Cu - 89,97 (269,9 \text{ мг/кг})$, $Zn - 61,7 (1419,0 \text{ мг/кг})$, $Co - 21,9 (109,5 \text{ мг/кг})$, $Mn - 6,5 (906,5 \text{ мг/кг})$, $Ni - 258,5 (1034,0 \text{ мг/кг})$, $Pb - 18,4 (110,4 \text{ мг/кг})$, $Cd - 4,9 (1,9 \text{ мг/кг})$, $Cr - 9,1 (54,8 \text{ мг/кг})$. Подобный высокий уровень накопления металлов не встречается ни в одной из проб гумусовых горизонтов естественных почв.

Таблица 2

Шкала оценки степени загрязнения почв тяжелыми металлами

Категория загрязнения	Уровень загрязнения (по величине K_a)
Отсутствие загрязнения (естественные колебания фона)	<1,5
Слабое загрязнение	1,5–3
Умеренное загрязнение	3–5
Сильное загрязнение	5–10
Очень сильное загрязнение	>10

Таблица 3

Расчет коэффициента аномальности (K_a) подвижных форм тяжелых металлов в городских почвах

Металл	K_a	Количество проб с различными уровнями загрязнения (% от выборки)				
		<1,5	1,5–3	3–5	5–10	>10
<i>Естественные (условно-ненарушенные) и природно-техногенные почвы (n = 49)</i>						
Cu	0,3	95,92	2,04	2,04	0	0
Zn	0,2	95,92	4,08	0	0	0
Co	0,9	83,68	12,24	0	4,08	0
Mn	0,2	100	0	0	0	0
Ni	2,89	79,60	10,20	0	4,08	6,12
Pb	0,4	95,92	4,08	0	0	0
Cd	0,5	91,84	6,12	2,04	0	0
Cr	0,1	100	0	0	0	0
<i>Антропогенные глубокопреобразованные почвы (урбаноземы, урботехноземы) (n = 66)</i>						
Cu	5,58	42,42	21,21	9,09	16,67	10,61
Zn	2,26	63,64	19,69	12,12	3,03	1,52
Co	25,13	68,18	18,18	7,85	1,52	4,54
Mn	2,05	43,94	24,24	21,21	10,61	0
Ni	18,91	36,36	12,12	4,54	18,18	28,80
Pb	2,03	65,15	16,67	10,61	4,54	3,03
Cd	0,9	83,33	10,61	6,06	0	0
Cr	1,12	78,79	9,09	6,06	6,06	0

Сравнивая концентрации подвижных форм ТМ в урбиковых горизонтах городских почв с почвообразующими породами (горизонт С) естественных почв, следует отметить, что только по марганцу, кобальту, хрому, никелю, свинцу и меди [5] зарегистрированы несколько меньшие по сравнению с фоновыми почвами величины концентрации в урбаноземах. Количество проб (урбаноземы) с содержанием Ni в интервале превышения фона более чем в 10 раз составляет 28,8 %; в 5–10 раз — Ni (18,18 %) и Cu (16,67 %); в 3–5 раз — Mn (21,21 %); в 1,5–3 раза — Mn (24,24 %), Cu (21,21 %), Zn (19,69 %), Co (18,18 %), Pb (16,67 %).

Сопоставление полученных данных с абсолютными величинами санитарно-гигиенических нормативов (ПДК) [6, 7] для валовых форм ТМ показало превышение концентрации Ni в 31,7 раза, Cu и Zn в 4 раза, Mn и Pb в 2 раза в почвенных образцах (0–20 см) Орско-Новотроицкого промузла (табл. 4). Сравнением количественных показателей валовых форм ТМ (см. табл. 4) со средним содержанием химических элементов в почве [8] установлено превышение содержания Cd в 81,5 раза, Ni в 67,4 раза, Co в 25,4 раза, Zn и Cu в 8 раз, Mn, Pb и Cr в 6 раз. Концентрация Ni в городской почве превышает региональный фон [5] в 32,5 раза, Co и Zn в 8 раз, Mn в 5 раз, Cu и Cr в 3,6 раза, Pb в 2,6 раза.

Таблица 4

**Содержание валовых форм тяжелых металлов (мг/кг) в почвах
Орско-Новотроицкого промузла**

Номер разреза, прикопки	Горизонт	Глубина залегания образца, см	Cu	Zn	Co	Mn	Ni	Pb	Cd	Cr
1-04, автодорога между Орском и Новотроицком (500 м восточнее Новотроицка)	A ₀	0–1,5	76,8	285,8	39,5	1002,0	416,0	37,41	2,25	104,2
	A	1,5–10	52,0	144,6	22,1	881,8	99,8	8,88	0,54	49,6
2-04, автодорога между Орском и Новотроицком (1000 м)	A ₀	0–2	79,8	174,0	41,5	750,2	376,8	15,65	1,04	469,2
	A	2–10	78,6	117,8	37,8	719,2	266,0	3,97	0,3	536,0
3-04, автодорога между Орском и Новотроицком (1500 м)	A ₀	0–2,5	65,4	190,2	43,4	2051,0	351,8	28,4	1,61	124,0
	A	2,5–13	55,8	105,0	39,6	3506,0	206,8	13,53	0,47	110,8
5-04, автодорога между Орском и Новотроицком (2000 м)	A ₀	0–2,5	217,0	394,2	203,0	121,4	2697,0	23,96	3,09	479,2
	A	2,5–10	36,2	188,4	22,5	605,2	181,4	30,79	1,56	83,0
6-04, автодорога между Орском и Новотроицком (2500 м)	A ₀	0–3	39,2	280,0	19,9	492,4	188,8	56,76	2,97	56,2
	A	3–13	50,0	125,2	25,6	794,0	123,2	15,4	0,83	84,8
7-04, автодорога между Орском и Новотроицком (3000 м)	A ₀	0–10	31,2	95,6	10,5	1254,0	91,6	14,76	0,38	60,8
9-04, автодорога между Орском и Новотроицком (3000 м)	A ₀	0–3	37,0	247,8	22,1	545,0	243,8	44,68	2,75	70,0
	A	3–10	41,4	114,4	27,5	964,2	121,2	17,65	0,59	90,6
11-04, северные промышленные земли ЮУНК, бывший пос. Октябрьский, в 500 м от автомобильной дороги	A ₀	0–2	221,6	264,0	176,0	788,0	2363,0	26,53	4,89	223,0
	A	2–10	93,4	152,6	63,6	683,6	1042,0	36,59	0,78	128,6
12-04, северные промышленные земли ЮУНК, р. Горячка, в 0,3 м от железной дороги	A ₀	0–5	36,0	250,2	20,5	562,8	212,4	46,52	2,69	58,8
	A	5–13	59,2	124,4	29,9	737,4	251,0	10,98	0,39	60,0
8-04, г. Новотроицк, в 600 м от территории индивидуальных садово-дачных массивов (правый берег р. Урал), в 0,2 км от очистных сооружений ГОЦ предприятия ОАО «Уральская сталь»	A ₀	0–5	39,6	150,8	27,2	744,0	150,4	19,85	0,74	100,0
	A	5–20	35,8	130,4	28,3	786,2	146,2	15,57	0,5	121,6
10-04, водораздельный склон между Орском и Новотроицком западной экспозиции (2–3°), в 4,5 км восточнее комбината ООО «Уральская сталь» (ОХМК)	A ₀	0–3	47,8	251,4	42,5	739,6	432,6	37,15	1,76	381,4
	A	3–20	26,6	97,0	33,5	627,2	306,8	12,83	0,5	286,8
ПДК, мг/кг почвы с учетом фона			~55,0	~100,0	—	1500,0	~85,0	30,0	—	—
Среднее содержание по [8]			30,0	50,0	8,0	600,0	40,0	10,0	0,06	100,0
ПДК (региональный фон), мг/кг [5]			62,0	84,0	28,0	720,0	83,0	22,0	Не уст.	150,0

Результаты систематических почвенно-экологических исследований городской территории показали, что многолетнее техногенное воздействие привело к структурно-функциональным изменениям природной экосистемы, которые охватили не только районы расположения промышленных объектов, но и селитебные, агроселитебные, рекреационные зоны. Основным источником загрязнения городских почв ТМ являются ООО «Уральская сталь» (ОХМК, г. Новотроицк), ОАО «Новотроицкий завод хромовых соединений», ОАО «Южуралникель» и ОАО «ОЗОЦМ» (северная окраина пос. Никель, г. Орск), ОАО «Орскнефтеоргсинтез» (ОАО «ОНОС») и автомагистрали.

Зона влияния промышленных объектов распространяется на северные, северо-западные и восточные районы г. Орска. Наиболее значительные по масштабам территории загрязнения почвенного покрова ТМ отмечены в поселках Елшанка, Октябрьский, Первомайский, Никель, Энергетиков и Строителей. Самые опасные источники загрязнения городских почв — места складирования и захоронения промышленных отходов. В Орске на шлакоотвалы, шламо- и соленакопители, полигоны и свалки приходится 22,3 % площади города (1500 га). Промышленными отходами в г. Новотроицке занято 521 тыс. м². В черте города располагаются 10 полигонов с промтоходами, один полигон — в районе прибрежной зоны р. Урал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектр загрязнения почв Орско-Новотроицкого промузла продуктами техногенеза отражает разнопрофильность промышленного производства с преобладанием предприятий металлургического цикла. Отмечаются высокие концентрации меди, марганца, никеля, хрома, кобальта и свинца, который имеет высокую степень варибельности абсолютных показателей.

Для объективной оценки экологических последствий загрязнения почвенного покрова ТМ необходим комплексный анализ функционального назначения почв, которое определяется характером землепользования. Нормирование загрязняющих веществ в городских почвах следует осуществлять, учитывая меру потенциальной опасности промышленных концентраций, степень риска для здоровья населения и окружающей среды. Необходимо разработать специальные нормативы для городских почв, которые будут отличаться от установленных ПДК загрязняющих веществ для сельскохозяйственных угодий, установить диапазоны приемлемых концентраций ТМ для городских почв, где расположены детские дошкольные и школьные учреждения, индивидуальные садово-дачные массивы, санитарно-оздоровительные зоны и др., определить приемлемые количественные показатели отдельных металлов для территорий промышленного производства с учетом времени (длительности) воздействия техногенных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ладонин Д. В.** Соединения тяжелых металлов в почвах — проблемы и методы изучения // Почвоведение. — 2002. — № 6. — С. 682–692.
2. **Испытательная лаборатория «Химико-аналитический центр».** Химический анализ почвы. — http://www.analizvod.ru/pokazateli_pochva/himicheskii_analiz_pochvy.html (2012, 8 августа)
3. **Красная книга почв Оренбургской области / А. И. Климентьев, А. А. Чибилёв, Е. В. Блохин, И. В. Грошев.** — Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2001. — 296 с.
4. **Климентьев А. И.** Почвы степного Зауралья: ландшафтно-генетическая и экологическая оценка. — Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2000. — 434 с.
5. **Гопко В. Ф.** Оценка экологической обстановки на территории г. Орска с целью классификации территории по степени экологического неблагополучия. — Екатеринбург: Изд-во ИПЭ УрО РАН, 1997. — 128 с.
6. **Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве // Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041–06.** — 2006.
7. **Экология** — статьи, ссылки, нормативные документы. Тяжелые металлы в почве. — http://gidrogel.ru/ecol/hv_met.htm (2012, 6 августа)
8. **Lindsay W. L.** Chemical equilibria in soils. — New York: Wiley-Interscience, 1979. — 449 p.

Поступила в редакцию 12 октября 2012 г.