

**Нестеров Е.М.**

Российский государственный педагогический университет  
им. А.И. Герцена (РГПУ им. А.И. Герцена)  
заведующий кафедрой геологии и геоэкологии  
доктор педагогических наук,  
кандидат геолого-минералогических наук, профессор

**Зарина Л.М.**

РГПУ им. А.И. Герцена  
ассистент кафедры геологии и геоэкологии

**Пискунова М.А.**

РГПУ им. А.И. Герцена  
аспирант 3 курса кафедры геологии и геоэкологии

## **МОНИТОРИНГ ПОВЕДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СНЕЖНОМ И ПОЧВЕННОМ ПОКРОВАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА\***

*Содержание тяжелых металлов в приземных слоях атмосферы определяется посредством исследования снежного покрова как концентратора атмосферных примесей. Объектами исследования являются снежный покров и почвы в пределах территории центрального района Санкт-Петербурга. Определение содержания элементов проводится методом рентгенофлуоресцентного анализа. Исследования показали низкий уровень загрязнения снежного покрова (в пределах ПДК) и высокий уровень загрязнения почвы (превышения ПДК в 3-18 раз).*

**Ключевые слова:** мониторинг, тяжелые металлы, почвенный и снежный покровы, анализ, токсиканты, корреляция, матрица, спектр, логнормальное распределение, кластерный анализ, класс опасности.

Среди множества волнующих современное общество проблем охрана окружающей среды занимает одно из первых мест. В современном мире более половины населения планеты проживает в городах, и доля городского населения неуклонно возрастает. Города стали центрами сосредоточения населения, промышленности и обусловленного этим интенсивного загрязнения окружающей среды, которое по площади аномалий токсикантов представляет собой техногенные геохимические провинции. В процессе деятельности человека происходит постоянное изъятие ресурсов, их перемещение, переработка и возвращение в природу. Города, урбанизированные территории являются замыкающими звеньями в цепи ресурсных циклов. Здесь происходит максимальное накопление отходов функционирования человечества – результатов выбросов, сбросов, размещение жидких и твердых отходов, причём именно в почве накапливаются все поступающие в окружающую среду вредные вещества. Несмотря на усиление мер контроля над состоянием окружающей среды в городах количество выбросов непрерывно увеличивается, что свидетельствует о необходимости и важности систематического изучения загрязнения атмосферы урбанизированных территорий. Особая роль в геохимическом мониторинге и оценке экологического состояния окружающей среды городов отводится изучению тяжелых металлов (ТМ), которые в списке приоритетности загрязняющих веществ занимают одно из ведущих положений [1].

\* © Нестеров Е.М., Зарина Л.М., Пискунова М.А.

Состав снега (концентраатора атмосферных примесей) служит косвенным показателем загрязнения приземных слоев атмосферы, дает информацию о пространственном распределении химических элементов и интенсивности воздействия источников выбросов за определенный период: период одного снегопада или за весь период лежания снега. Снег, обладая высокой сорбционной способностью, захватывает по время снегопада существенную часть продуктов техногенезиса из атмосферы и откладывает их на поверхности. В снежном покрове аккумулируется также пыль, оседающая в периоды между снегопадами. Первые результаты изучения химического состава снега относят к началу XX века. В феврале 1910 г. для территории Лондона были получены данные, что в будний день снег увлекает с собой на крыши зданий 422 мг на 1 литр воды взвешенных и растворенных частиц, а в выходной день, когда не работает большинство фабрик и заводов – только 93 мг/л.

Годовые динамические наблюдения за составом снега на одной и той же территории позволяют выявить тенденцию в изменении качества окружающей среды, обнаружить новые очаги загрязнения, в которых пока не произошло существенных нарушений химического состава [2]. Это определяет важность, и необходимость проведения эколого-геохимической оценки загрязнения снежного покрова как естественного накопителя химических элементов за зимний период в центральной части Санкт-Петербурга.

В данной работе анализируются содержания и поведение тяжелых металлов в снежном покрове центральной части Санкт-Петербурга за шестилетний период наблюдения; создается корреляционная матрица и проводится кластерный анализ данных за 2007 год. Отбор проб снега производился ежегодно в феврале, марте с 2003 по 2008 гг. по точкам со всей толщии снежного покрова в пределах территории центрального района Санкт-Петербурга. Объем взятых проб в среднем составлял 3-4 дм<sup>3</sup>. Все измерения проводились в Лаборатории геохимии окружающей среды имени А.Е. Ферсмана кафедры геологии и геоэкологии РГПУ им. А.И. Герцена, по стандартной методике на рентгенофлюоресцентном спектрометре «СПЕКТРОС-КАН-МАКС», позволяющем определить валовое содержание таких тяжелых металлов, как Bi, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V и других.

В результате статистической обработки аналитических данных было установлено, что наблюдаемое распределение концентраций элементов подчиняется логнормальному закону. Таким образом, в качестве параметров распределения были использованы средние геометрические значения содержания элементов и стандартные множители в качестве меры геохимической дисперсии [3].

Таблица 1

Средние геометрические содержания тяжелых металлов (мкг/л) в снежном покрове центральной части Санкт-Петербурга за 2003-2008 гг.

Тяжелые металлы	2003 [4]	2004 [5]	2005	2006 [6]	2007 [7]	2008	ПДК [8]	
Bi	C <sub>r</sub>	17,5	12,9	14,2	13,6	16,9	6,7	100
	ε	1,4	1,1	1,2	1,2	1,6	1,4	

Pb	$C_r$	17,2	12,1	12,1	10,1	14,2	6,2	30
	$\varepsilon$	1,3	1,1	1,2	1,2	1,7	1,5	
Zn	$C_r$	144,0	164,7	268,7	81,8	17,9	61,7	1000
	$\varepsilon$	1,3	1,5	1,3	1,6	1,5	1,5	
Cu	$C_r$	15,0	21,5	28,5	19,3	21,1	25,7	100
	$\varepsilon$	1,7	1,6	1,4	1,4	1,1	1,7	
Ni	$C_r$	7,4	3,9	9,2	7,0	3,2	3,0	100
	$\varepsilon$	1,5	1,7	1,6	1,2	1,7	1,7	
Fe	$C_r$	15,0	17,3	14,1	16,2	13,6	17,2	300
	$\varepsilon$	1,4	1,7	1,4	1,3	1,3	1,7	
Cr	$C_r$	9,9	7,1	7,4	7,0	8,4	4,1	500
	$\varepsilon$	1,5	1,1	1,1	1,0	1,6	1,6	
V	$C_r$	8,7	7,1	9,8	8,5	8,5	3,4	100
	$\varepsilon$	1,5	1,2	1,2	1,4	1,1	1,3	

Примечание:  $C_r$  – среднее геометрическое,  $\varepsilon$  – стандартный множитель

Рассматривая результаты проведенных анализов (табл. 1), можно сделать вывод о достаточно низком уровне загрязнения снега тяжелыми металлами в центральной части Санкт-Петербурга. В талой воде содержание металлов в среднем в 5-50 раз ниже, чем уровень предельно допустимых концентраций для воды водоёмов. Также из таблицы видно, что выборки характеризуются однородностью и относительно небольшим разбросом концентраций элементов ( $\varepsilon = 1,1-1,7$ ).

На диаграмме (рис. 1а) наблюдаются в целом постоянные значения концентраций исследуемых элементов, а незначительные колебания могут быть связаны с ошибками пробоотбора, пробоподготовки или погрешностями прибора. Поведение Zn (резкое увеличение содержания в 2 раза в 2005г., затем скачкообразное понижение в 3 и в 14 раз соответственно в 2006-2007 гг.) может быть связано с различными причинами, в том числе близость к автомобильным дорогам, ремонтом крыш либо неправильным выбором места пробоотбора (снежный отвал, близость к источникам поступления цинка) (рис. 1б).

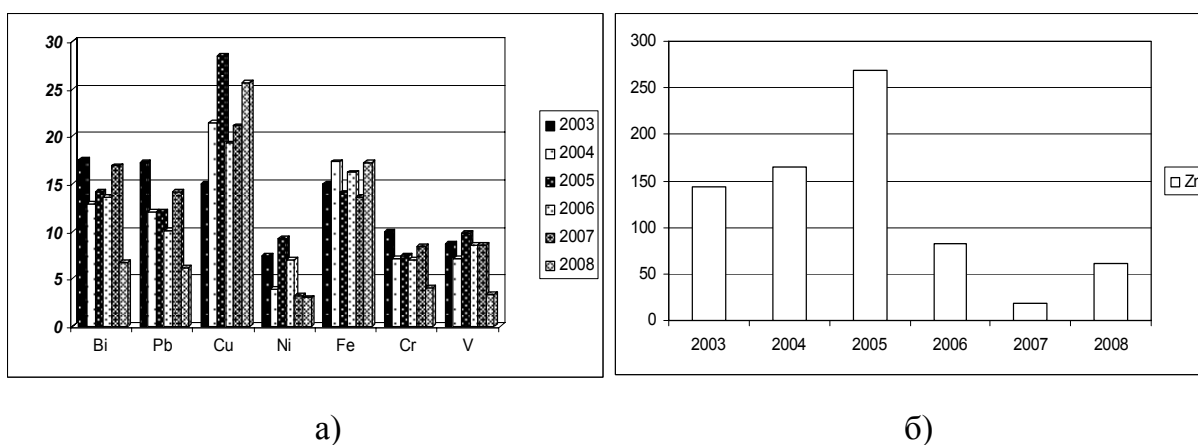


Рис. 1. Диаграммы распределения содержаний элементов (мкг/л) по годам: Bi, Pb, Cu, Ni, Fe, Cr и V – а; Zn – б

По данным отбора 2007 года была построена корреляционная матрица (табл. 2). Её анализ показал, что коэффициент корреляции достигает максимальных значений для Bi, Pb и Cr и изменяется в пределах от 0,86 до 0,95. Статистически значимая положительная взаимосвязь отмечается между Ni и Zn ( $R=0,72$ ), Ni и Cu ( $R=0,79$ ), Cu и Fe ( $R=0,75$ ), Cu и Cr ( $R=0,75$ ), Fe и Ni ( $R=0,91$ ). Также наблюдается взаимосвязь между V и Zn, Cu, Ni, Fe ( $R$  от 0,74 до 0,97).

Таблица 2

Значения парных коэффициентов корреляции между элементами в снежном покрове центральной части Санкт-Петербурга за 2007 год

	Bi	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Cr	V
Bi	1.00	0.95	0.16	0.60	0.33	0.40	0.93	0.46
Pb		1.00	0.13	0.54	0.23	0.24	0.86	0.31
Zn			1.00	0.38	0.72	0.68	0.35	0.74
Cu				1.00	0.79	0.75	0.75	0.77
Ni					1.00	0.91	0.58	0.87
Fe						1.00	0.64	0.97
Cr							1.00	0.70
V								1.00

Для более полного анализа всей совокупности данных и для выяснения более тонкой структуры взаимосвязи между элементами и выделения элементных ассоциаций был применен метод кластерного анализа на основе алгоритма расчета евклидового расстояния в многомерном пространстве нормализованных параметров.

Как видно из полученных данных (рис. 2), на основе выбранной меры расстояния, среди рассмотренных элементов можно выделить две основные группы: 1) V, Fe и Cr; 2) Pb и Bi. Менее тесную связь с перечисленными элементами имеет Cu и Zn. Ni характеризуется слабой связью со всеми элементами.

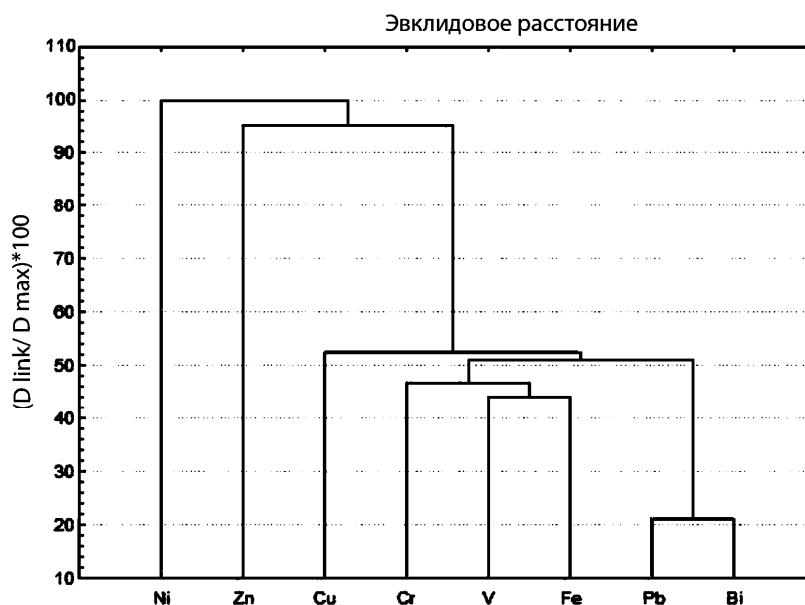


Рис. 2. Результаты кластерного анализа содержаний элементов в снежном покрове центральной части Санкт-Петербурга за 2007 год

В 2008 г. проверялось соотношение между захваченными металлами при садке снега (свежий сбор) и севшими из атмосферы самостоятельно (опробование через неделю и через две недели после свежей садки снега). Исследования показали, что через неделю количественное содержание тяжелых металлов увеличилось в среднем на 26,7%, а через 2 недели — на 126,7% по отношению к первому опробованию. На основе лабораторных исследований можно сделать вывод о достаточно низком содержании тяжёлых металлов в талой воде снежного покрова центральной части Санкт-Петербурга. За пятилетний период не наблюдается резких скачков содержания элементов, за исключением Zn, что свидетельствует об их равномерном поступлении. Следовательно, мы можно говорить о достаточно низком загрязнении атмосферного воздуха на исследуемой территории. На основе корреляционной матрицы и кластерного анализа нами были выделены группы элементов. Наиболее тесными связями обладают V, Fe, Cr, Pb и Bi. Это свидетельствует об источнике поступления тяжелых металлов – атмосфере. Для своевременного выявления и устранения очагов загрязнения необходим дальнейший мониторинг данного объекта.

Интерес к изучению вещественного состава снежного покрова крупных городских агломераций продолжает возрастать. Исследования позволяют дать количественную оценку выпадения загрязнителей из атмосферы, выявления источников загрязнения и ореолов их влияния. Исследования позволяют точно оценить количество веществ, которые после снеготаяния попадают в подземные и наземные воды и почвы. Для более полного и всестороннего исследования состояния окружающей среды важно проследить дальнейшую судьбу тяжелых металлов после таяния снежного покрова, т.к. значительная их часть попадает в почвы, далее в водоемы (поверхностные и подземные) и в живые организмы.

Тяжёлые металлы являются одним из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды в целом и почвы в частности, и связано это с тем, что тяжёлые металлы активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов, способны накапливаться в почве в различных формах, отличающихся как по способности миграции в сопредельные среды, так и по возможности биологического накопления. В работе приведены результаты исследования тяжёлых металлов в почвенном покрове территории, ограниченной пр. Невой и Мойкой, Невским проспектом и ул. Гороховой, проведенные в Лаборатории геохимии окружающей среды им. А.Е. Ферсмана. Данная работа представляет часть долгосрочной программы по экологическому мониторингу территории центральной части Санкт-Петербурга. Пробы почвы отбирались в апреле 2005 года почвенным буром с верхнего горизонта (0-15см) на всей территории. Было отобрано более 60 проб. Для координатной привязки проб почв использовался GPS-навигатор eTrex Legend. После пробоподготовки исследуемые образцы почв анализировались рентгенофлюоресцентным методом на спектрометре «СПЕСТРОСКАН МАКС». Для анализа почв использовалась методика, разработанная фирмой-изготовителем прибора НПО «СПЕКТРОН», позволяющая анализировать такие элементы, как: V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Sr, As, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> с высокой чувствительностью.

Оценка качества почв производилась двумя способами. Первый – сопоставлением выявленных содержаний токсикантов с нормативами (ПДК); второй – рас-

четом суммарного показателя загрязнения почв ( $Z_c$ ). Показатель  $Z_c$  рассчитывался по формуле:  $Z_c = \sum K_k \cdot (C_i - C_f) / (C_f \cdot n)$ , где  $K_k$  – коэффициенты концентрации элементов – отношение содержания элемента ( $C_i$ ) к фоновому его содержанию ( $C_f$ ), а  $n$  – число учитываемых элементов.

Полученные результаты исследований приведены в табл 3, здесь же даны фоновые содержания тяжёлых металлов в почве для Санкт-Петербурга и предельно допустимые концентрации некоторых элементов.

Таблица 3

Валовое содержание химических элементов в почве полигона исследования, мг/кг

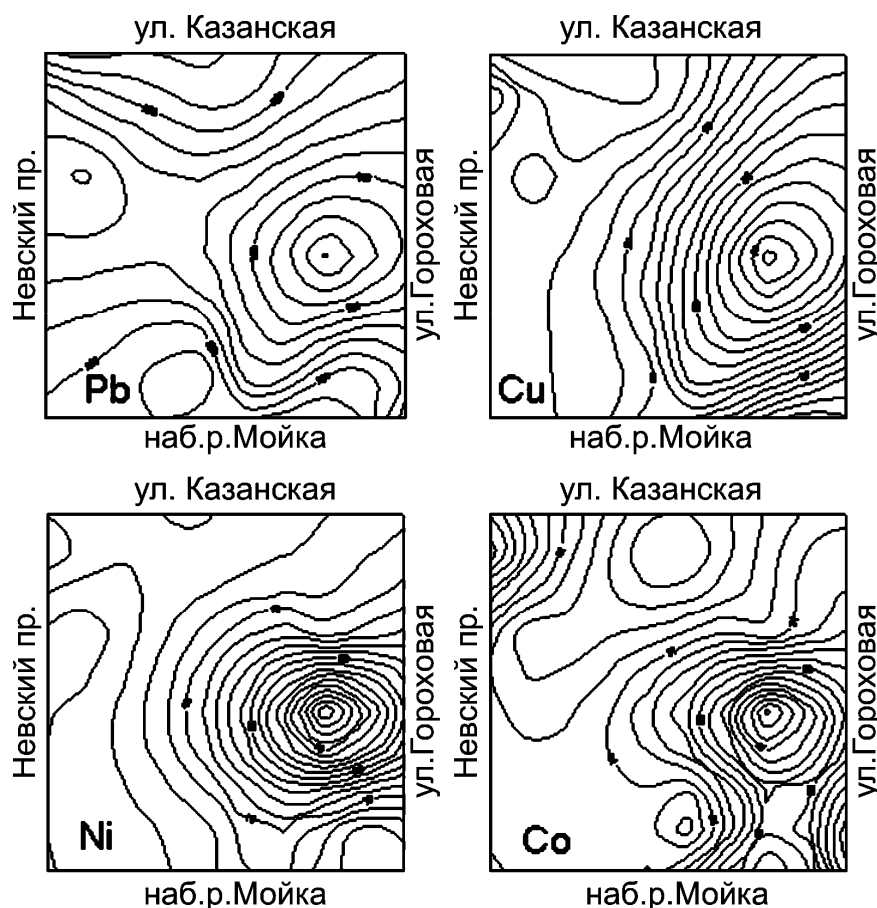
Показатель	Pb	Zn	Cu	Ni	Co	MnO	Cr	V	As	Sr
Ср.знач.	163,3	318,2	25,7	33,8	12,2	797,6	67,6	49,8	37,9	208,9
Фон.знач.	19,1	43,1	18	15,3	4,1	117,7	12,5	16,2	2,62	111
ПДК	30	100	55	85	85	1500	100	100	2	230

Рассматривая результаты проведенных исследований, можно прийти к однозначному выводу о высокой степени загрязнения почв опробованной территории такими элементами, как As, Pb, Zn, относящимся к первому классу опасности. Как видно из данных табл 3, содержание этих элементов в 3-18 раз больше предельно допустимых концентраций для сельскохозяйственных почв. Оценивая качество почв по показателю суммарного загрязнения ( $Z_c$ ), анализируемые почвы относятся к умеренно опасным ( $Z_c = 31$  усл.ед).

Рассматривая площадное распределение тяжёлых металлов в почвенном покрове территории, можно отметить повышенное содержание свинца вдоль улицы Казанской и набережной реки Мойки. Такое распределение связано с тем, что свинец входит в состав соединения тетраэтилсвинец, содержащееся в выхлопных выбросах автомобилей, и поэтому он сорбируется в почве вдоль автомобильных дорог. Распределение в почве меди, кобальта и никеля носит абсолютно другой характер: на фоне равномерных низких содержаний по всей исследуемой территории выделяется небольшой по площади, но крайне контрастный ореол загрязнения данными элементами. Он приурочен к месту, куда свозился снег со всей территории полигона исследования (рис. 3).

Исследования показали весьма высокое содержание тяжелых металлов в почвенном покрове территории. Количество некоторых тяжелых металлов превышает ПДК в 3 и даже 18 раз.

Необходимо отметить, что основным источником загрязнения почв является снежный покров. Дальнейший транзит тяжелых металлов через почвенный покров является темой другого исследования.



**Рис. 3.** Распределение тяжёлых металлов в почвенном покрове полигона исследования, мг/кг

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Фасхутдинов М.Г. Формирование и динамика геохимических полей тяжелых металлов в условиях крупного промышленного центра: автореф. дис. канд. геогр. наук. – Казань, 2004.
2. Бордон С.В. Формирование геохимических аномалий в снежном покрове урбанизированных территорий. «Літасфера». – №5. – 1996. – С. 172-177.
3. Ярошевский А.А. Применение математики в геохимии: некоторые типы задач и методы решения // СОЖ. Науки о Земле. – №7. – 1996. – С. 67-73.
4. Нестеров Е.М., Табунс Э.В., Петров А.М. Геохимия снежного покрова территории РГПУ им. А.И.Герцена // Геология в школе и вузе: Геология и цивилизация: Мат. международн. конф. – СПб., 2003. – С. 38-42.
5. Петров А.М. Содержание тяжелых металлов в снежном покрове территории РГПУ им. А.И.Герцена. «Школа экологической геологии и рационального недропользования» (Пятая межвузовская молодежная научная конференция). – СПб., 2004. – С. 268-270.
6. Нестеров Д.А., Оленбург М.Г., Петров А.М. Мониторинг поведения тяжелых металлов в снежном покрове на территории РГПУ им. А.И.Герцена. «География и смежные науки. LIX Герценовские чтения» (Материалы межвузовской конференции). – СПб., 2006. – С. 151-154.
7. Воронцова А.В., Зарина Л.М., Тимиргалеев А.И. Мониторинг поведения тяжелых металлов в снежном покрове урбанизированных территорий // Геология в школе и вузе: Геология и цивилизация: Мат. международн. конф. – СПб., 2007. – С. 90-94.
8. Беспмятных Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л. — Химия, 1985.

*MONITORING OF BEHAVIOUR OF HEAVY METALS IN SNOW AND SOIL COVERS OF THE CENTRAL PART OF ST.-PETERSBURG*

*The maintenance of heavy metals in ground layers of an atmosphere is defined by means of research of a snow cover, as concentrator of atmospheric impurity. Objects of research are a snow cover and ground within the limits of territory of the central area of St.-Petersburg. Definition of the maintenance of elements was spent by a method X-ray fluorescethe the analysis. Researches have shown a low level of pollution of a snow cover (within the limits of maximum concentration limit) and a high level of pollution of ground (excess of maximum concentration limit at 3-18 time).*

*Key words: monitoring, heavy metals, soil and snow covers, the analysis, toxicants, correlation, a matrix, a spectrum, lognormal distribution, cluster the analysis, danger class.*