

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

Заведующий кафедрой
д.х.н.,
Т.А. Кремлева

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
магистра

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ Г. ТЮМЕНИ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

04.04.01

Химия нефти и экологическая безопасность

Выполнила работу
Студентка 2 курса
Очной формы обучения

Казанцева Александра Вячеславовна

Научный руководитель
к.х.н., доцент

Лебедева Наталья Николаевна

Рецензент д.б.н., профессор,
директор
НИИ ЭиРИПР ТюмГУ

Соромотин Андрей Владимирович,

Тюмень 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. Литературный обзор	5
1.1 Тяжелые металлы и их роль для почв	5
1.2 Тяжелые металлы в городских почвах	16
1.3 Источники поступления тяжелых металлов в почву	26
Глава 2. Объекты и методы исследования	32
2.1 Характеристика района исследования	32
2.2 Характеристика объектов исследования	36
2.3 Методы исследования	37
Глава 3. Результаты исследования	43
3.1 Анализ результатов исследования	43
3.2 Мероприятия по снижению содержания тяжелых металлов в почве	50
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	56
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	58
ПРИЛОЖЕНИЕ А	62

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы определяется тем, что интерес к химическим элементам, представленным в природе малыми концентрациями, связан с участием их в важнейшем жизненном процессе- обмене веществ в составе ферментов, активаторов или ингибиторов энзим, наличие которых обеспечивает протекание сложных биопроцессов. Нормальная физиология растений, животных, человека невозможна без оптимального содержания в организме многих микроэлементов в следовых и ультраследовых количествах.

Одним из основных источников микроэлементов для наземных биоценозов служит почва. Минеральная полноценность продуктов питания человека, состав питьевых вод зависят от состава и свойств почв, природных условий и использования земель.

Многие эндемические заболевания связаны с аномальным составом почв, зональностью почвенного покрова или локальным повышением содержания некоторых элементов в ореолах рассеяния тяжелых металлов.

Тяжелые металлы в почву попадают различными путями. Основная масса их формируется в почве за счет содержания их в материнской породе. Это один из генетических показателей который характеризует почву.

Поэтому, несмотря на то, что в настоящее время около 50 % ландшафтной среды преобразовано в результате той или иной антропогенной деятельности человека (в том числе и сельскохозяйственной), и довольно значительная часть этих преобразований носит негативный характер, важно также учитывать именно природные факторы, влияющие на содержание микроэлементов в почвенном профиле. Именно после учета процессов накопления и перераспределения тяжелых металлов в незагрязненной почве,

содержания микроэлементов в них, можно делать выводы о том или ином антропогенном воздействии на процессы загрязнения почвы.

Объектом данной работы являются образцы почв города Тюмени.

Предметом – содержание тяжелых металлов в почвах города Тюмени.

Цель данной работы – анализ содержания тяжелых металлов в почвах города Тюмени.

В рамках поставленной цели были сформированы следующие задачи:

1. Изучить роль тяжелых металлов для почвы;
2. Рассмотреть содержание тяжелых металлов в городских почвах;
3. Изучить источники поступления тяжелых металлов в почву;
4. Охарактеризовать объекты исследования;
5. Описать методы исследования;

6. Провести анализ образцов почв и обобщить полученные результаты исследования.

Для решения этих задач были применены следующие методы исследования: анализ, синтез и обобщения.

Работа написана на основе анализа тематической литературы, электронных ресурсов, собственных исследованиях, анализа почвенных проб, выполненных в научно-исследовательской лаборатории «ТюмГУ».

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Тяжелые металлы и их роль для почв

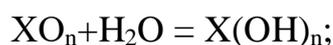
Тяжелые металлы (далее ТМ) в почве представлены разными формами. Они могут входить в состав кристаллических решеток первичных и вторичных минералов, быть в форме комплексных соединений с органическим веществом и в виде растворимых солей, входить в состав растительных остатков и клеток микроорганизмов и т.д. [5].

В настоящее время в агрохимии выделяют 4 основные формы тяжелых металлов: валовое содержание ТМ (далее ВС) и подвижные формы (далее ПФ), включающие водорастворимые соединения, актуальные и потенциальные запасы ТМ. Валовое содержание ТМ это сумма всех форм ТМ, находящихся в почве. На незагрязненных почвах, валовое содержание ТМ обусловлено наличием этих элементов в материнской породе и определяется генезисом и процессами почвообразования [9].

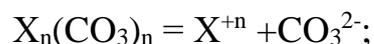
Подвижные формы показывают доступность тяжелых металлов для корневой системы растений, и представлены водорастворимыми соединениями, актуальными и потенциальными соединениями ТМ. К водорастворимым формам, как правило, относятся хлориды, нитраты, сульфаты и органические комплексные соединения ТМ, растворимые в воде и легко переходящие в водную вытяжку.

Актуальные запасы химических элементов в почве, часто называемые «обменными», извлекаются ацетатно-аммонийным буферным раствором (ААБ) с $\text{pH} = 4,5$. Потенциальные запасы ТМ поглощаются растениями по мере поступления их в почвенный раствор и извлекаются 1N раствором HNO_3 . Поступившие в почву соединения ТМ подвергаются процессу трансформации. Выделяют 3 стадии процесса трансформации:

- 1) преобразование оксидов ТМ в гидроксиды (карбонаты, гидрокарбонаты):



2) растворение гидроксидов (карбонатов, гидрокарбонатов) ТМ и адсорбция соответствующих катионов ТМ твердыми фазами почв:



3) образование фосфатов и соединений ТМ с органическим веществом почвы [13].

В Программе глобального мониторинга, принятой в ООН в 1973 г., фигурировали всего три тяжелых металла: Pb, Cd и Hg. Позже в докладе исполнительного директора Программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП) к наиболее опасным были добавлены семь тяжелых металлов: Cu, Sn, V, Cr, Mo, Co, Ni и три металлоида: Sb, As и Se.

Данные рекомендации до сих пор служат основой для мониторинга тяжелых элементов в почве. Министерство природных ресурсов и экологии РФ контролирует валовое содержание в почвах девяти тяжелых металлов. Для одних металлов установлены ПДК (ванадий, марганец, свинец), для других – ОДК (кадмий, медь, никель, цинк), для третьих, для которых нормативов нет (кобальт, хром), степень загрязнения почвы оценивается по эмпирическому критерию: превышение четырех фоновых значений.

Согласно Российскому санитарно-гигиеническому ГОСТу 17.4.102-83 к высокоопасным относятся As, Cd, Hg, Se, Pb, Zn, к умеренноопасным – Ni, Mo, Cu, Sb (ГОСТ 17.4.1.02-83, 1983). Позднее особое внимание было уделено шести тяжелым элементам, для которых разработаны критерии ОДК: Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As.

Отметим важный недостаток ПДК/ОДК: для оценки загрязнения почв используют фиксированные значения концентраций тяжелых металлов и металлоидов, не разделяя их природные и техногенные доли. Это приводит к завышению опасности загрязнения на территории положительной геохимической аномалии и к занижению – на площади отрицательно природной аномалии. Фиксированные значения нормативов не учитывают также природно-климатические и геохимические особенности регионов [11].

Предпосылки к лучшему подходу были созданы еще в 1987 г., когда Минздрав СССР утвердил СанПиН 42-128-4433-87 для нескольких тяжелых металлов, используя «гибкие» ПДК и применяя уравнение: $ПДК = \text{Фон} + ПДД$, где ПДД – предельно допустимая добавка тяжелого металла как поллютанта. Величина ПДД характеризует степень опасности данного тяжелого металла. Этот принцип выражения ПДК, основанный на различении переменной природной и техногенной допустимой доли металлов/металлоидов, позволяет определить локальное значение ПДК и устранить недостатки нормативов, связанные с применением фиксированных чисел.

Гибкий подход к нормированию развивался в Нидерландах. Здесь новые значения ПДД получены в результате многочисленных и разнообразных экотоксикологических исследований: проведена большая работа по установлению значений ПДД для 17 тяжелых металлов и металлоидов. Исследовали влияние водных вытяжек из почв, загрязненных данными элементами, на разные типы организмов (не менее четырех): растения, а также бактерий и другие микроорганизмы, т.е. учитывали токсическое влияние на почвенную биоту, а не прямое действие тяжелых металлов/металлоидов на здоровье человека при вдыхании пыли и потреблении питьевой воды. После этого провели «гармонизацию» величин ПДД. Полученные значения ПДД металлов/металлоидов, отражают степень опасности химических элементов в почвах по отношению к биоте. К сожалению, приведенный набор из 17 элементов недостаточно широк, учитывая, что всего имеется 57 тяжелых элементов. Ощущается отсутствие ПДД урана, техногенная доля которого после Второй Мировой войны стремительно возросла, а сомнений в токсичности урана нет. Таким образом, полезные исследования ПДД должны быть распространены на другие тяжелые металлы/металлоиды в почвах [2].

Свинец занимает 36 место среди элементов земной коры, его кларк 13 мг/кг. Доказано, что в почве Pb сильно инактивируется и теряет токсичность.

Особенно сильно его инактивируют фосфаты в пахотных почвах. Прочная связь Pb с органическим веществом объясняется связью его с гуматами. В отличие от ряда других тяжелых металлов, которые в почвах больше ассоциируются с подвижными фульвокислотами, свинец преимущественно закрепляется более стабильными гуматами. Это было документально подтверждено методом синхротронного рентгеновского анализа. Сродство со структурой гуминовых кислот отличает свинец от других тяжелых металлов. По данным Г.М. Варшал и др. гуминовая кислота в разы больше сорбирует Pb, чем другие металлы (Cu, Se, Cd). Кроме того, в почвах свинец приоритетно сорбируется и алюмосиликатными гелями: поглощается ими в гораздо большей массе, чем Cu, Zn, Cd, Co, Ni [4].

Не оказывает Pb и слишком сильного влияния и на биоту чернозема, оно слабее действия селена, хрома, ртути, кадмия, мышьяка, кобальта, сурьмы, меди. Со временем металлы постепенно удаляются из почвы за счет потребления растениями, выщелачивания, эрозии. Установлено, что у свинца рекордно высокий период полуудаления из почв: от 740 до 5900 лет, по сравнению с более опасными кадмием (13-110 лет) и медью (310-1500 лет). При самоочищении супесчаной дерново-подзолистой почвы характерно различие в сохранности металлов: за 12 лет достоверно снизилось содержание Cd, Cu, Ni, но не Pb. Это связано во многом с быстрым снижением подвижности свинца внесенного в почву. В опыте с дерново-подзолистой и серой лесной почвами дозы свинца до 1000 мг/кг не оказывали отрицательного влияния на растения. Устойчивость в почвах повлекла за собой резкое увеличение ПДК свинца в западных странах. Значения ПДК свинца в городских почвах в Англии 300 мг/кг, в Канаде 500 и 1000 мг/кг, в США – 2000 мг/кг.

Цинк занимает 24 место среди элементов земной коры, его кларк 76 мг/кг. Цинк – это важный микроэлемент, жизненно необходимый для растений, активно участвующий во многих биохимических процессах. Растения в условиях Zn-дефицита страдают хлорозом. Дефицит цинка –

одна из причин низкой урожайности ряда культур. Эффективны цинковые удобрения в виде $ZnSO_4$. Содержание Zn в почвах сильно варьирует. В центральной части Русской равнины в пахотном горизонте серых лесных почв оно составляет 63, в черноземах – 46–55, в торфянистых почвах – 16–19 мг/кг. Недостаток цинка характерен для легких лесных почв Нечерноземья, избыток – для почв Черноземья, а также для почв пустынь. В то же время в нейтральнощелочных почвах юга доступность цинка снижается из-за сильной сорбции (гидр)оксидами железа и марганца [9].

Загрязнение почв с дефицитом цинка может быть полезным для питания растений. Часто техногенный цинк достаточно надежно закрепляется в почве, что снижает его токсичность. Близость ионного радиуса Zn^{2+} радиусам Fe^{2+} и Mg^{2+} способствует замещению цинком в ряде слоистых структур. Техногенный цинк в почвах также становится недоступным, занимая место Al^{3+} в октаэдрических слоях алюмосиликатов. В значительной степени он закрепляется с помощью (гидр)оксидов железа и фосфатов.

В отличие от кадмия, кобальта, никеля, тория, достоверно усиливающих эмиссию CO_2 в загрязненной почве, влияние свинца и цинка было не значимым. Вблизи завода цветной металлургии почвы сильно загрязнены цинком, его содержание в 10–100 раз выше фона. Тем не менее, овощная продукция оказалась не загрязненной. Это можно объяснить как низкой токсичностью Zn в почве, так и защитными свойствами самих культур. Содержание кадмия в земной коре составляет примерно 0.15 мг/кг. Кадмий концентрируется в вулканических (в кол-ве от 0.001 до 1.8 мг/кг), метаморфических (в кол-ве от 0.04 до 1.0 мг/кг) и осадочных породах (в кол-ве от 0.1 до 11.0 мг/кг). Почвы, сформированные на основе таких исходных материалов, содержат 0.1–0.3; 0.1 – 1.0 и 3.0 – 11.0 мг/кг кадмия соответственно.[1] В кислых почвах кадмий присутствует в форме Cd^{2+} ,

CdCl^+ , CdSO_4 , а в известковых почвах - в форме Cd^{2+} , CdCl^+ , CdSO_4 , CdHCO^{3+} . [12]

Поглощение кадмия растениями существенно падает при известковании кислых почв. В этом случае увеличение рН снижает растворимость кадмия в почвенной влаге, равно как и биодоступность почвенного кадмия. Так содержание кадмия в свекольных листьях на известковых почвах было меньше содержания кадмия в таких же растениях на неизвесткованных почвах. [10]

Отрицательное влияние увеличения рН на кадмиевую доступность связано с понижением не только растворимости кадмия в фазе почвенного раствора, но и корневой активности, влияющей на абсорбцию. Кадмий довольно мало подвижен в почвах, и, если добавлять кадмий-содержащий материал на ее поверхность, основное его количество остается нетронутым.

Методы для удаления загрязнений из почвы включают либо удаление самого загрязненного слоя, либо удаление кадмия из слоя, либо покрытие загрязненного слоя. Кадмий может быть превращен в комплексные нерастворимые соединения доступными хелатообразующими агентами (например, этилендиаминтетрауксусной кислотой). [1,3].

Из-за относительно быстрого поглощения кадмия из почвы растениями и низкого токсического действия обычно встречающихся его концентраций, кадмий может накапливаться в растениях и поступать в звенья пищевой цепи быстрее чем свинец и цинк. Поэтому наибольшую опасность для здоровья человека при внесении в почву отходов представляет кадмий.

Процедура для минимизации количества кадмия, способного входить в пищевую цепь человека из загрязненных почв, - это выращивание на данной почве растений, не используемых в пищу или таких культур, которые абсорбируют малые количества кадмия. В целом культуры на кислых почвах абсорбируют больше кадмия, чем таковые на нейтральных

или щелочных почвах. Поэтому известкование кислых почв - это эффективное средство снижения количества абсорбированного кадмия.

В почве марганец находится в трех состояниях окисления: +2, +3, +4. По большей части этот металл ассоциирован с первичными минералами или со вторичными металлоксидами. В почве общее количество марганца колеблется на уровне 500 - 900 мг/кг. Растворимость Mn^{4+} чрезвычайно мала; трехвалентный марганец очень нестоек в почвах. Большая часть марганца в почвах присутствует в виде Mn^{2+} , в то время как в хорошо аэрируемых почвах большая часть его в твердой фазе присутствует в виде оксида, в котором металл находится в степени окисления IV; в плохо же аэрируемых почвах марганец медленно восстанавливается микробной средой и переходит в почвенный раствор, становясь таким образом высокоподвижным [4]. Растворимость Mn^{2+} увеличивается значительно при низких значениях pH, но при этом поглощение марганца растениями падает.

Марганцевая токсичность часто имеет место там, где общий уровень марганца от среднего до высокого, pH почвы довольно низкий и кислородная доступность для почвы тоже низка (т.е. имеются восстановительные условия). Чтобы устранить действие перечисленных условий, pH почвы следует увеличивать с помощью известкования, потратить усилия на улучшение почвенного дренажа, уменьшить поступление воды, т.е. в целом улучшить структуру данной почвы [7].

В составе почв в зависимости от кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий железо может присутствовать в степени окисления +3 и +2. Принципиально возможно определение количества Fe(III) и количества Fe(II) в почвах, но, как правило, при проведении валового анализа определяют общее содержание железа в почвах. Благодаря своим способностям менять валентность и образовывать многообразные соединения различной окисленности, весьма различной растворимости,

гидратированности, окристаллизованности и геохимической подвижности, а также общей склонности к хелатообразованию с органическими кислотами различные соединения железа играют весьма сложную роль в почвенных процессах, в формировании почвенного профиля, ожелезненных горизонтов, конкреций, кирас, латеритов. Эти процессы называются феролиз.

На основе этих данных картина мобилизации, миграции и аккумуляции соединений железа представлена в следующем виде. Горные страны суши и многие горно-холмистые плоскогорья и равнинные плато чаще сложены изверженными магматическими и метаморфическими породами, лавами, покровами пеплов. В таких условиях, выветривание и почвообразование сопровождаются выносом солей, щелочной реакцией, окислением соединений железа, выпадением их большей части в осадок в форме окислов и гидроокислов [2].

Выветривание, переувлажнение и кислотно-анаэробное почвообразование на суше постоянно дополнительно генерируют новые массы подвижных соединений железа, марганца, алюминия и их геохимических спутников. Для железа величина ежегодной мобилизации оценивается разными авторами в 800—820 кг/га в год, что дает в сумме годовой транспорт железа порядка 730 млн. т.

Такого же порядка и количество железа в его вторичных соединениях, выпадающих в толщах почв и наносов долин, депрессий, низменностей. Здесь формируются глобальные области активной абсолютной аккумуляции соединений железа и марганца, алюминия (окислов, гидроокислов, железистых силикатов, глинистых железистых минералов, сульфидов, железистых и алюминиевых квасцов).

Таким образом, общая биогеохимическая направленность истории и миграции железа и марганца на поверхности земной коры включает:

генерирование подвижных соединений, их транспорт и накопление в транзитных и аккумулятивных ландшафтах.

Главными процессами, в которые вовлечены ТМ, считаются процессы сорбции, передвижения, изменения, поглощения растениями, выноса в донные воды и включения в биогеохимические круговороты. На взаимодействие тяжелых металлов с почвой оказывают воздействие разнообразные условия. Для почв ТМ, находящихся за пределами области влияния источника выбросов распределяются одинаково. Глубина их проникания в загрязнённых почвах не превосходит 20см, а при большом загрязнении - 160см. Миграционная способность тяжёлых металлов не слишком велика, при кислых реакциях с почвой существует опасность их поступления в виде растворимых конфигураций в грунтовые воды.

Оксиды тяжелых металлов, взаимодействуя с почвенным раствором, растворяются. Далее катионы тяжелых металлов, взаимодействуя с почвенным раствором, входят в взаимодействие с подобными ионами почвенного раствора, равно как H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} , NO_3^- , S^{2-} , Cl^- и остальные, что способствует образованию соединений различной растворимости [22].

Тяжелые металлы в одной и той же почве находятся в разных формах и могут нести положительный заряд (катионы), либо отрицательный, в случае если являются анионами кислот (хромовой, молибденовой и др.); амфотерные элементы в зависимости от рН грунта могут быть заряжены и положительно, и отрицательно. В почве существуют и нейтральные формы металлов. Действие кислотности почв в подвижность тяжелых металлов неоднозначно. Хоть при возрастании рН среды подвижность многочисленных тяжелых металлов уменьшается (Fe, Mn, Zn, Co и прочие), существует ряд металлов, подвижность которых при нейтрализации грунта увеличивается. К ним принадлежат молибден и хром, которые способны в слабокислой и щелочной среде формировать растворимые соли. Ртуть и

кадмий способны сохранять мобильность в щелочной среде за счет создания комплексных соединений с органическим веществом почв.

С твердой фазой грунта тяжелые металлы взаимодействуют при специфической и неспецифической адсорбции. Неспецифическая адсорбция тяжелых металлов имеет место при катионном обмене, материальным носителем которого – почвенный поглощающий комплекс (ППК). Величина и сила специфической адсорбции находятся в зависимости от индивидуальных специфик иона. Важное место в сорбции тяжелых металлов представляют глинистые минералы. Они могут удерживать загрязнители в результате обменного и необменного поглощения. Почвы с тяжелым гранулометрическим составом обладают значительно большей поглощательной способностью, чем легкие грунты [7].

Большой ролью обладает и минералогический состав, так как поглощательная способность у разных минералов различна. По этой причине для почв одинакового гранулометрического состава емкость катионного обмена может очень отличаться. Особенную роль в адсорбции тяжелых металлов представляет илистая фракция почвы, представленная в основном глинистыми минералами. Но не все тяжелые металлы могут впитываться глинистыми минералами. К примеру, свинец и кадмий обладают большими ионами, по этой причине поглощение их глинами малоэффективно.

Наряду с органическим веществом и глинистыми минералами оксиды и гидроксиды Al, Fe и Mn представляют значительную роль в адсорбции ТМ в почвах. Способность связываться оксидами и гидроксидами Al, Fe и Mn установлена для Co, Ni, Zn, Cu, Cd, Mo, Sr, Pb, Sn. По способности адсорбироваться гидроксидами Fe и Al тяжелые металлы формируют ряд селективности: $Pb > Zn > Cd$. Поглощение ТМ гидроксидами находится в зависимости от pH среды. В кислых почвах Fe, Al, Mn присутствуют в подвижном состоянии, а при нейтрализации они преобразуются в

нерастворимые гидроксиды, которые формируют коллоиды, адсорбирующие прочие ТМ из почвенных растворов.

В мобильность ТМ в грунте оказывает воздействие валентность металлов, которая находится в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) почвы. При перемене окислительных условий восстановительными происходит выпадение в осадок Cu, Cr, V. Но возрастает подвижность Fe и Mn возрастает, т.к. двухвалентные ионы данных металлов наиболее подвижны, нежели трехвалентные. Цинк, медь, никель, кобальт и уран подвижны в условиях окисления и весьма слабо мигрируют в восстановительной среде.

Органическое вещество почв является одним из основных факторов, характеризующих поведение тяжелых металлов в грунте и их доступность для растений. Значительная доля тяжелых металлов, попавших в почву, укрепляется в гумусовых горизонтах. При этом они соединяются органическим веществом с образованием как подвижных, так и нерастворимых органоминеральных координационных соединений. В органическом веществе может находиться существенное число ТМ от общего их нахождения в почве.

Органическое вещество обладает значительную катионообменную способность, связанную с наличием в его структуре разных функциональных групп. Гумусовые кислоты допускается расценивать как моно-, билибо полидентатные лиганды с большим набором функциональных групп, характеризующихся разной способностью к связыванию ионов металлов. Органические соединения в грунте способны создавать с ТМ разнообразные по растворимости сложные комплексы, по этой причине способность почв объединять металлы или содержать их в растворенном варианте сильно зависит от характера и количества органического вещества. Взаимодействие меж гуминовыми веществами и металлами может быть представлено с помощью явлений ионного обмена,

сорбции в плоскости, коагуляции и пептизации. Главными продуктами взаимодействия считаются простые соли – гуматы и фульваты тяжелых металлов, а кроме того комплексные и внутрикомплексные (хелатные) металлосодержащие соединения [18].

Существенная роль в образовании органо-минеральных комплексов может относиться также электростатическим, водородным взаимосвязям либо межмолекулярным взаимодействиям (силам Ван-дер-Ваальса). Электростатические и водородные связи принимают участие в образовании внешнесферных комплексов, когда ион металла при взаимодействии с функциональной группой ГК сохраняет собственную гидратную оболочку. Органические вещества отличаются по способности к взаимодействию с ТМ. Медь, цинк, свинец и марганец формируют сложные комплексы с ГК во много раз лучше, нежели с ФК. Эти две кислоты зачастую обнаруживают наибольшее сходство к Cu и Pb, чем к Fe и Mn.

Металлы, связанные в сложные комплексы с фульвокислотой, наиболее доступны для корней растений, нежели сложные комплексы ТМ с ГК, которые имеют все шансы быть как водно-растворимые, так и нерастворимые. В торфяниках Cu, Zn, Mo и Mn могут очень крепко удерживаться нерастворимыми ГК. Основными условиями, влияющими на поступление и накопление в растениях ТМ, являются: элемент и его концентрация в почвенном растворе, рН почвы, вид растения.

1.2 Тяжелые металлы в городских почвах

Загрязнение крупных городов тяжелыми металлами является серьезной проблемой. Почва как один из основных компонентов биосферы аккумулирует в себе большое количество тяжелых металлов. Особенность загрязнения городских почв состоит в том, что в крупных городах на относительно небольшой площади сосредоточено значительное количество различных источников загрязнения (промышленные предприятия,

транспорт, бытовые отходы) Это обуславливает интенсивность и неоднородность состава почвенных загрязнений.

Регулярные наблюдения свидетельствуют о том, что наибольшая степень техногенного загрязнения почв ТМ наблюдается в урбанизированных зонах, где высока концентрация населения и производств, которые служат основными источниками загрязнения. Территория страны поделена на три зоны: острых экологических ситуаций, выпадения кислотных дождей и относительного экологического благополучия.

Металлургические заводы и крупные ТЭЦ влияют на окружающую среду в радиусе до 5—10 км, заводы машиностроения — 1,5—2 км, приборостроения — до 0,5—1 км, автотранспорт — до 0,1—0,2 км. Техногенные ареалы вокруг источников загрязнения нередко имеют зональное строение. Для эпицентра типична полиэлементная ассоциация металлов, к периферии из ее состава выпадают отдельные элементы, наиболее обширные ареалы чаще всего образуют Zn и Pb [17].

Наибольшая плотность расположения пунктов с промышленным комплексным загрязнением почв металлами наблюдается на Среднем и Южном Урале, являющемся крупнейшей горнорудной и металлургической базой страны. Предприятия по добыче и переработке железных и полиметаллических руд загрязняют атмосферу и почвы. Содержание металлов в почвах некоторых городов превышает ПДК в 5—10 и более раз (Кировград, Реж, Асбест, Ревда). В городской черте Челябинска расположено около 600 промышленных предприятий. Около 12% его территории (в центре города) могут быть отнесены к зоне экологического бедствия: содержание в почве Zn, Pb в 25 раз превышает ПДК. Сильно загрязнены почвы Магнитогорска, где действует крупнейший в Европе металлургический комбинат и около 40 предприятий, в их числе металлургический, машиностроительный заводы, в окрестностях города

размещены карьеры по добыче железных руд и флюсов, цементный завод. Это причина аномально высокого содержания в почвах ТМ (Cu, Pb, Zn, As, Mn), превышены ПДК этих ТМ и в почвах жилой зоны [26].

Ниже плотность загрязнения окружающей среды на севере европейской части РФ. На Кольском п-ове отмечается влияние на почвы крупных горно-металлургических предприятий, выбросы которых обогащены преимущественно Ni, Cu. В почвах Мончегорска их содержание в 450—250 раз превышает уровень ПДК. Загрязнение ТМ почв городов Санкт-Петербурга, Череповца вызвано поступлением отходов, прежде всего, от металлургических заводов.

Сильно варьирует загрязнение почв ТМ в Центральном округе. В Москве наиболее активными источниками загрязнения атмосферы и почв ТМ является транспорт, заводы нефтеперерабатывающий, автомобильный. Для загрязненных почв Москвы и области характерны ассоциации наиболее опасных ТМ (Zn, Cd, Pb). Почвы Московской области загрязнены отходами предприятий энергетики, утилизируемыми отходами производства и потребления. Годовой объем образующихся отходов близок к 60 млн т, в том числе 20 млн т промышленных (ежегодный прирост отходов 4—6%). Загрязнение почв Воронежа ТМ обусловлено отходами предприятий химической и металлургической отраслей [29].

В Приволжском округе пояс загрязненных почв создан под влиянием отходов предприятий разных отраслей. Полиметаллическое загрязнение в Нижнем Новгороде, Кирове, Ижевске сформировано отходами крупнейших предприятий страны, среди которых металлургический, автомобильный, машиностроительный, нефтеперерабатывающий, фармацевтический заводы. На юге России также имеет место мощное загрязнение почв ТМ. В Астрахани ведущее место занимает топливно-энергетический комплекс, который разрабатывает Аксарайское газоконденсатное месторождение. Почвы загрязнены углеводородами, серой, ТМ, среди которых значителен

вклад Zn, Pb. Они же преобладают в загрязненных почвах Владикавказа, где развиты преимущественно машиностроительная, металлообрабатывающая, химическая, нефтехимическая отрасли. Иные доминанты ТМ (Cd, Cr) в почвах Новочеркасска, где мощным источником загрязнения является Новочеркасская ГРЭС, крупнейшая на юге России.

Из городов северных регионов Сибирского края необходимо отметить Норильск, где многие годы работает Норильский горно-металлургический комбинат, а также другие заводы (металлообрабатывающий, химический и пр.). Город входит в десятку самых загрязненных городов мира: на одного жителя города ежегодно приходится 12—13 т выбросов. Загрязнены города южных регионов Сибири: Новосибирск, Омск, Томск, являющиеся крупными промышленными центрами с предприятиями разных отраслей (заводы инструментальный, металлопроката, металлообработки, машиностроения, нефтепереработки, химические, деревообрабатывающие, приборостроительные и др.). Высокий уровень техногенной нагрузки в городе Белово Кемеровской области, где 80 лет работает цинковый завод [12].

Промышленные центры Прибайкалья сформировали зоны загрязненных почв в городах Братске (заводы алюминиевый, ферросплавов), Свирске (металлургический), Иркутске (строительные, машиностроительные заводы), Черемхово (заводы тяжелого машиностроения, механический, химический, а также добыча угля открытым способом). Загрязнение почв ТМ здесь нередко сопровождается загрязнением мышьяком.

Широко известны промышленные центры Приморского края Дальнегорск и Рудная Пристань. В черте Дальнегорска действует огромный карьер горно-химического комбината, в Рудной Пристани — цех горно-металлургического комбината (созданного более 100 лет тому назад для получения свинца). Содержание Pb в почвах поселка Рудная Пристань

достигает 17—42 ПДК. Этот поселок включают в список самых загрязненных в мире. Опасная экологическая обстановка обусловлена не только мощностью заводов и недостаточной очисткой аэрозольных выбросов, но и расположением жилого сектора в межгорной долине, где задерживаются загрязненные металлами воздушные потоки. Менее загрязнены ТМ почвы Владивостока, Уссурийска, Хабаровска, Магадана. Аккумуляцию ТМ обеспечивают, преимущественно, отходы предприятий горнодобывающей и машиностроительной отраслей. Отмечено резкое преобладание Рb (до 100 ПДК) в почвах Южно-Сахалинска [5].

Регулярный мониторинг показал масштабы загрязнения ТМ почв вокруг промышленных предприятий. В РФ выявлено 730 тыс. га земель с чрезвычайно опасным уровнем загрязнения почв. Самыми мощными источниками загрязнения почвенного покрова являются горнодобывающие предприятия, крупные комбинаты цветной металлургии. В прилегающих к ним землях аккумулируются ТМ, относящиеся к I классу опасности. С 1997 по 2018 гг. к опасной категории загрязнения почв ТМ отнесено 8% обследованных населенных пунктов в 1—5-километровой зонах вокруг источников загрязнения, 14% — к умеренно опасной категории. Почвы 78% населенных пунктов (в среднем) относятся к допустимой категории загрязнения ТМ, хотя отдельные участки почв могут иметь более высокую категорию загрязнения ТМ, чем в целом по городу. Влияние близости мегаполисов испытывают почвы сельскохозяйственных и лесных угодий. Опыт обследования пахотных почв европейской части РФ показывает, что уровень содержания ТМ в загрязненных пахотных почвах соответствует 1,5—2 ПДК, и доля таких почв составляет 2—3% [26].

Неблагоприятные экологические последствия размещения на территории ландшафтов отвалов во многом связаны с загрязнением окружающей среды тяжёлыми металлами. При этом загрязнение окружающей среды такими элементами, как мышьяк, свинец, кадмий,

стронций и другими может представлять непосредственную опасность для здоровья и жизни населения, так как они обладают способностью накапливаться в живых организмах, включаться в метаболический цикл, образовывать металлоорганические соединения с высокой токсичностью, а также обладают способностью изменять формы своих соединений при переходе от одной природной среды в другую, не подвергаясь биологическому разрушению [27]. Тяжёлые металлы, среди которых приоритетными загрязнителями являются свинец, кадмий, цинк, вызывают у человека физиологические нарушения, токсикоз, онкологические заболевания, нарушения генетической наследственности [7]. Большую сложность и актуальность представляет изучение влияния соединений тяжёлых металлов техногенного происхождения на физико-химические свойства почв и характер этих взаимодействий [30]. Поглощение тяжёлых металлов почвами существенно зависит от реакции среды, а также от состава анионов почвенного раствора. Было обнаружено, что в кислой среде преимущественно сорбируются свинец, цинк, медь, в щелочной – кадмий и кобальт [31].

Установлено, что загрязнение тяжёлыми металлами вызывает изменение щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных свойств почвы [25]. Следствием изменения рН и Eh является изменение качественного состава гумуса, многих биологических и других свойств почвы [14]. Поступающие в почву соединения тяжёлых металлов оказывают как прямое воздействие на рН почвы, так и опосредованное. Прямое воздействие тяжёлых металлов на реакцию среды происходит вследствие взаимодействия соединений тяжёлых металлов (оксидов и солей) с водой, что практически во всех случаях приводит к снижению рН, поскольку соединения тяжёлых металлов являются гидролитически кислыми. Однако рН почвы благодаря буферности последней снижается значительно в

меньшей степени по сравнению с реакцией водного раствора оксидов и солей металлов [8].

Трансформация оксидов тяжёлых металлов в почвах представляет собой суммарный процесс следующих изменений:

1) преобразования неустойчивых в воде оксидов в гидроксиды, карбонаты, гидрокарбонаты;

2) растворение указанных соединений и адсорбция катионов тяжёлых металлов твёрдыми фазами почв;

3) образование фосфатов тяжёлых металлов [9].

Уменьшение содержания ТМ в пахотных почвах связано со следующими причинами: равномерным распределением на глубину 25-27 см; миграцией в нижеследующие горизонты, вследствие увеличения водопроницаемости, минерализацией органического вещества, выносом с урожаем, со смывом; содержание подвижных форм уменьшается в связи с образованием осадков фосфатов и гидроокисей [19]. Показано, что содержание свинца в пахотном слое чернозёмов за период 1994-2003 гг. возрастало, а дальнейшее снижение антропогенных выбросов свинца привело к снижению загрязнённости почв в 4,3 раза [20].

Исследованиями установлена зависимость содержания подвижных форм тяжёлых металлов в почвах от доз минеральных удобрений и осадка сточных вод, показано, что в результате их взаимодействия с дерново-подзолистыми, серыми лесными и чернозёмными почвами не происходит значительного накопления тяжёлых металлов как в почвах, так и растениях [15].

При загрязнении почв тяжёлыми металлами их подвижность может повышаться и понижаться. При увеличении концентрации до уровня, обуславливающего выпадение осадков тяжёлых металлов или образование достаточно устойчивых комплексов, подвижность тяжёлых металлов может падать [13]. Отмечено значительное поглощение Рb железомарганцевыми

конкрециями почв: конкреции содержали в 3-17 раз больше свинца по сравнению с вмещающей почвенной массой, с увеличением аккумуляции свинца в крупных фракциях конкреций [31].

Исследователями установлено, что интенсивность накопления тяжёлых металлов в почвах зависит от содержания органического вещества гранулометрического состава и степени гидроморфизма почв [15]. Большую роль в миграции и сорбции ТМ играет органическое вещество почвы. Оно повышает поглотительную способность, буферность почвы, способствует снижению токсического действия ТМ, концентрации солей в почвенном растворе, уменьшению фитотоксичности многовалентных ТМ и препятствует их проникновению в растения [11]. Продолжительное действие внесения высоких доз органических удобрений особенно проявляется на лёгких почвах с низкой поглотительной способностью [4, 7].

Выявлена зависимость количества цинка, связанного с органическим веществом, от исходного содержания органических веществ в почве, чем ниже содержание $C_{орг.}$, тем ниже доля цинка, связанного с органическими почвенными компонентами. Показано, что нейтральные почвы поглощают тяжёлые металлы из растворов в большей степени, чем кислые, но создаётся опасность увеличения подвижности тяжёлых металлов и их проникновение в грунтовые воды, и близлежащий водоём, при выпадении кислотных дождей [27]. Низкое содержание гумуса в почве (2-4 %) обуславливает способность почвы к образованию органометаллических комплексов и изменению степени их подвижности. В отобранных образцах почв в 2006 г. концентрация Cu не превысила ПДК, содержание Cd меньше, чем в пробах, отобранных вдоль дороги, но всё же превышает ПДК в разных точках от 0,3 до 4,6 раз. Содержание Zn увеличено только в 5 точке и составляет на глубине 0-5 см 23,3 мг/кг почвы (ПДК 23 мг/кг), а на глубине 5-10 см 24,8 мг/кг [27]. Исследованиями доказано, что разные типы почв в неодинаковой степени устойчивы к загрязнению их тяжёлыми металлами. Так, наиболее

устойчивы к загрязнению тяжёлыми металлами чернозёмы, менее устойчивы каштановые почвы, бурые полупустынные и наименее устойчивы для юга России бурые полупустынные и песчаные [16].

Поступая в почву в больших количествах, тяжёлые металлы способны изменять многие её физико-химические свойства. Воздействие тяжёлых металлов в первую очередь отражается на биохимических процессах в почве, в результате чего может изменяться содержание в ней элементов минерального питания растений. Установлено, что загрязнение почв тяжёлыми металлами оказывает существенное влияние на трансформацию азотсодержащих соединений [13]. В наибольшей степени тяжёлые металлы ингибируют активность азотфиксации. Токсическое действие тяжёлых металлов на азотфиксацию в значительной степени зависит от природы металла и убывает в следующем ряду: $Cd > Cu > Zn > Pb$ [26].

Высокие концентрации тяжёлых металлов приводят к снижению интенсивности процессов превращения азота в почве, низкие концентрации тяжёлых металлов могут стимулировать интенсивность аммонификации и нитрификации [4, 6]. Для почв, богатых гумусом, показано увеличение содержания минерального азота в почве при загрязнении её тяжёлыми металлами [10]. В значительно меньшей степени изучен вопрос влияния тяжёлых металлов на содержание в почвах подвижного фосфора [17].

Почва, взаимодействуя с загрязняющими веществами, аккумулирует их и трансформирует техногенные соединения, что находит отражение в изменении степени подвижности металлов в почвах и в изменении фракционного состава их соединений [3]. Учёными показано, что на обследованных территориях примагистральных автодорог городские почвы загрязнены в основном цинком, свинцом, медью, кадмием и кобальтом [12-14]. Содержание цинка в выщелоченном чернозёме и лугово-чернозёмных почвах по профилю колеблется от 197,4 мг/кг до 205,0 мг/кг и от 14,5 мг/кг до 18,8 мг/кг соответственно. Тогда, как содержание цинка в хемозёме

достигает 3224 мг/кг в верхнем горизонте и 1891 мг/кг в нижнем. Содержание меди в выщелоченном чернозёме колеблется в пределах 90,7-95,0 мг/кг в верхних горизонтах, в нижних 15,3-19,0 мг/кг, в лугово-чернозёмных почвах 75,7 мг/кг и 15,0 мг/кг соответственно. Содержание меди в хемозёме колеблется в пределах от 120,3 мг/кг, до 550 мг/кг [13].

Таковыми авторами, как Зангелиди В. В., и Бясов К. Х. изучены особенности геохимической миграции техногенных загрязнителей в сопряжённом ряду: объект загрязнения-почва-растение, установлены уровни накопления тяжёлых металлов в основной и побочной продукции растений, показана зависимость содержания тяжёлых металлов от удалённости источника загрязнения, предложены приёмы детоксикации загрязнённых почв и даны рекомендации по использованию наиболее толерантных к накоплению ТМ культур в зонах экологического риска [22]. Наибольшее количество ТМ накапливается в овощных культурах, возделываемых на агрочернозёмах, особенно в ботве томата, кочерыжке капусты. По данным авторов транслокация ТМ в зерновые культуры незначительна, коэффициент биологического поглощения не превышает 0,2 мг/кг. Изученные виды растений обладают различной способностью накапливать тяжёлые металлы, коэффициент биологического поглощения в основной продукции не превышает 0,5 мг/кг [20].

Почвенный покров вместе с его микромиром выполняет функции универсального поглотителя, разрушителя и нейтрализатора различных загрязнений, однако, несмотря на протекторные свойства почвы, существуют пределы, превышение которых приводит к необратимым процессам, что предопределяет особое значение детоксикации, восстановления техногеннонарушенных земель, а также превентивных мер защиты. Все работы по детоксикации земель должны быть основаны на хорошо проработанных способах использования земель с учётом специальных видов природного и хозяйственного планирования, в том

числе, почвенно-географического, геоботанического, земледельческого [21, 29].

Многими исследователями предложен эффективный приём, снижающий подвижность тяжёлых металлов, как известкование кислых почв [12, 23, 24]. Данный приём носит зональный характер и не является продуктивным в отношении нейтральных и слабощелочных почв, поскольку на кислых почвах подвижность ТМ выше, что увеличивает поступление их в растения. Содержание тяжёлых металлов в почвах пахотных территорий бывает меньше, чем в городах и других населённых пунктах. Самые низкие уровни параметра суммарного химического загрязнения (Z_c) для тяжёлых металлов установлены на участках природных ландшафтов ($Z_c=4$), в сельских населённых пунктах ($Z_c=6,2$), в городах ($Z_c=11,2$), при этом отмечается наибольший рост содержания меди и олова, далее следует свинец, цинк, марганец [16, 25].

В настоящее время выполнено достаточно большое количество работ по фракционному составу соединений ТМ в почвах различных природных территорий, но по почвам мегаполисов комплексных исследований немного, несмотря на отличительные особенности городских почв [25].

1.3 Источники поступления тяжелых металлов в почву

Добыча и переработка не являются наиболее мощным источником загрязнения среды металлами. Выбросы этих предприятий существенно меньше выбросов от предприятий теплоэнергетики. В угле и нефти присутствуют все металлы. Значительно больше, нежели в почве, токсичных химических элементов, включая тяжелые металлы, в золе электростанций, промышленных и бытовых топок. Выбросы в атмосферу при сжигании топлива имеют особое значение. К примеру, количество ртути, кадмия, кобальта, мышьяка в них в 3-8 раз выше количество добываемых металлов. Существуют данные о том, что только один котел современной ТЭЦ,

работающий на угле, за год выбрасывает в атмосферу в среднем 1-1,5 т паров ртути. Тяжелые металлы содержатся и в минеральных удобрениях [8]. Наравне со сжиганием минерального топлива важнейшим путем техногенного рассеяния металлов является их выброс в атмосферу при пирогенных технологических процессах (металлургия, обжиг цементного сырья и др.), а также транспортировка, обогащение и сортировка руды.

Техногенное поступление тяжелых металлов в окружающую среду происходит в виде газов и аэрозолей и в составе сточных вод. Металлы сравнительно бурно накапливаются в почве и крайне медленно из нее выводятся: период полуудаления цинка - до 450 лет, кадмия - до 1000 лет, меди - до 1400 лет. Значимый источник загрязнения почвы металлами - применение удобрений из шламов, полученных из промышленных и канализационных очистных сооружений. В выбросах металлургических производств тяжелые металлы находятся, в основном, в нерастворимой форме [7].

По мере удаления от источника загрязнения наиболее крупные частицы оседают, доля растворимых соединений металлов увеличивается, и устанавливаются соотношения между растворимой и нерастворимыми формами. Аэрозольные загрязнения, поступающие в атмосферу, удаляются из нее путем естественных процессов самоочищения. Главную роль при этом играют атмосферные осадки. В последствии выбросы промышленных предприятий в атмосферу, сбросы сточных вод формируют предпосылки для поступления тяжелых металлов в почву, подземные воды и открытые водоемы, в растения, донные отложения и животных. Дальность распространения и уровни загрязнения атмосферы зависят от мощности источника, условий выбросов и синоптической обстановки. Но в условиях промышленно-городских агломераций и городской застройки параметры распространения металлов в воздухе еще плохо прогнозируются. С удалением от источников загрязнения уменьшение концентраций аэрозолей

металлов в атмосферном воздухе чаще происходит по экспоненте, вследствие чего зона их интенсивного воздействия, в которой имеет место превышение ПДК, сравнительно невелика [10].

В условиях урбанизированных зон итоговый эффект от регистрируемого загрязнения воздуха является результирующей сложения множества полей рассеяния и обусловлен удалением от источников выбросов, градостроительной структурой и наличием необходимых санитарно-защитных зон вокруг предприятий. Природное содержание тяжелых металлов в экологически чистой атмосфере составляет тысячные и десятитысячные доли микрограмма на кубический метр и ниже. Данные уровни в современных условиях на сколько-нибудь обжитых территориях практически не наблюдается. К основным отраслям, с которыми связано загрязнение окружающей среды ртутью, относят горнодобывающую, металлургическую, химическую, приборостроительную, электровакуумную и фармацевтическую.

Наиболее интенсивные источники загрязнения окружающей среды кадмием - металлургия и гальванопокрытия, а также сжигание твердого и жидкого топлива. Воздушный путь поступления химических элементов в окружающую среду городов является ведущим. Но уже на небольшом удалении, в частности, в зонах пригородного сельского хозяйства, относительная роль источников загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами может измениться и наибольшую опасность будут представлять сточные воды и отходы, накапливаемые на свалках и применяемые в качестве удобрений. Наибольшей способностью концентрировать тяжелые металлы обладают взвешенные вещества и грунтовые отложения, затем планктон, бентос и рыбы.

Тяжелые металлы относятся к наиболее распространённым загрязнителям воды, почвы и воздуха. Об их токсичности разрешено судить по тому к какому классу опасности они относятся и каким образом они

вливают на обмен веществ и состояние здоровья человека. Различают растворимую и дисперсную формы нахождения металлов в воде и почве. Тяжелые металлы относятся к группе неконсервативных металлов, то есть их содержание в воде, почве, активном и сброженном иле зависит от температуры, солесодержания, наличия неорганических и органических комплексообразователей, биологической активности, времени года величины рН [4].

Тяжелые металлы поступают в почву и водоемы из атмосферы или при сбросе неочищенных сточных вод концентрация металлов в осадках на много порядков выше, чем в воде. В почве, торфе концентрирование тяжелых металлов происходит по механизму ионного обмена. Перенос тяжелых металлов может происходить в результате образования водорастворимых органических и неорганических комплексов. Характерным считается проявление токсических свойств тяжелых металлов при их одновременном присутствии. Таким образом, при наличии меди и цинка токсичность смеси возрастает в 5 раз по сравнению с суммарным результатом. В системах, где имеется недостаток растворенного кислорода увеличивается токсичность цинка, свинца, меди. Сорбция тяжелых металлов почвой зависит от ее механической, физико-химической (обменной), химической и биологической способности [1].

Поглощенные почвой ионы могут заменять в кристаллической решетке находившейся в ней катионы, образовывать комплексные соединения с органическими компонентами почвы, например, с гуминовыми соединениями. Гуминовые соединения в щелочной и нейтральной среде образуют комплексные соединения с тяжелыми металлами. В практике очистки производственных сточных вод в сегодняшнее время обретают мембранные технологии, электрохимическая обработка. Ионы цинка, хрома, меди, никеля, отлично извлекаются из воды методом ионного обмена. Обменная емкость по иону никеля составляет 63 мг. на 1 г. ионита.

Добывание тяжелых металлов производится из золы получаемой при сжигании этих осадков. В сегодняшнее время в биосферу поступает сверх 500 тыс. разновидностей химических веществ - продуктов хозяйственной деятельности, большая часть которых накапливается в почве. Среди загрязнителей значительное место занимают тяжелые металлы [7].

В зависимости от концентрации в природной среде их определяют либо как микроэлементы, либо как тяжелые металлы. Но существует группа металлов, за которыми закрепилось только одно определение - «тяжелые» в смысле «токсичные». К ним относятся ртуть, кадмий, свинец, таллий и некоторые другие элементы. Их считают наиболее опасными загрязнителями окружающей среды наряду с такими металлоидами, как мышьяк.

Главные источники антропогенного поступления тяжелых металлов в природную среду - тепловые электростанции, металлургические предприятия, карьеры и шахты по добыче полиметаллических руд, автотранспорт, химические средства защиты сельскохозяйственных культур от заболеваний и вредителей. Особенно мощные потоки тяжелых металлов возникают вокруг предприятий черной, особенно цветной металлургии, в результате атмосферных выбросов. Загрязнение природной среды токсинами происходит, в результате работы промышленных комплексов, а не отдельных предприятий. Учитывая, что плотность потока выпадающих металлов на подстилающую поверхность пропорциональна их концентрации в воздухе, с помощью специальных методик оценивают конкретный источник поступления металлов в окружающую среду [8].

Основные источники антропогенных выбросов вредных веществ в атмосферу сосредоточены в областях Северного Казахстана и Южного, т.е. в Северном полушарии. Содержание металлов в атмосфере колеблется в широком диапазоне и зависит от расстояния от источника загрязнения, характера подстилающей поверхности и синоптических условий в момент

измерения. Летучесть металлов обусловлена тем, что они связаны в атмосфере с субмикронными частицами, которые в воздухе ведут себя практически как газ. Загрязняющие вещества в атмосфере захватываются дождевыми каплями или снежинками и выпадают с осадками или на поверхность Земли в виде сухих выпадений. Индустриальные источники аэрогенного загрязнения почвы металлами локализованы в пространстве, поэтому они делают высокие уровни загрязнения почв в ограниченных районах [4].

В зависимости от высоты и дисперсного состава выбросов в локальной зоне загрязнения выпадает 15-20% количества металлов, поступивших в атмосферу. Конфигурация изолиний содержания металла в почве вокруг источника выбросов в основном соответствует климатической розе ветров. Поступление металлов в почву вблизи источников выбросов происходит обычно в форме нерастворимых соединений.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика района исследования

Город Тюмень располагается на реке Туре, в юго-западной части Западно-Сибирской низменности, имеет более чем 400-летнюю историю. Дата основания города Тюмени – 1586 год. Городской округ город Тюмень граничит с Нижнетавдинским муниципальным районом, а также с десятью муниципальными образованиями Тюменского муниципального района (Каскаринским, Ембаевским, Мальковским, поселком Андреевский, поселком Боровский, Червишевским, Московским, Горьковским, Кулаковским, Новотарманским).

Тюмень является крупным транспортным узлом. Через город проходит Транссибирская железнодорожная магистраль «Москва – Владивосток», в настоящее время – единственная трансконтинентальная железная дорога, полностью проходящая по территории РФ. К ней примыкает железнодорожная линия «Тюмень – Новый Уренгой», обслуживающая перевозки северных округов [11].

К числу основных автомобильных дорог относятся федеральные автодороги на Екатеринбург, Омск, Сургут и Курган. По ним же осуществляется связь города Тюмени почти со всеми районами области. Город имеет два аэропорта «Роцино» (федерального значения) и «Плеханово» (обслуживающий часть местных авиалиний). В период навигации для грузопассажирских перевозок используется река Тура.

Основная особенность Тюменского транспортного узла состоит в том, что он является единственной точкой подключения к общероссийской транспортной сети основных транспортных коммуникаций Ханты-Мансийского автономного округа – Югры и Ямало-Ненецкого автономного округа. Значение узла особенно велико, если учитывать высокую

интенсивность хозяйственных и социальных связей Тюмени с северными округами[11].

Основная часть окрестностей города относится к Тюменскому муниципальному району, расположенному на юго-западе Тюменской области, занимая 4 605 километров квадратных. Тюменский район имеет протяженность с севера на юг практически 50 километров, а с запада на восток – на 100 километров. На территории района проживает более семисот тысяч человек [11].

Одним из самых главных природных компонентов, которые служат факторами формирования экологических параметров в городе, является климат, поверхностные и подземные воды. Многие факторы отвечают не только за комфортное проживание людей в городе, но и являются участниками распространения загрязняющих веществ в воздушной среде, воде, почвах, в биогеохимических процессах естественной утилизации отходов органического происхождения. К таким факторам относятся температурный режим, спектр солнечного излучения, количество осадков и их режим, продолжительность дня, сила и направление ветра [11].

Рельеф и геологическое строение – это те факторы, которые определяют инженерно-геологические условия развития территории всего города. Тюмень расположена на правом и левом берегах реки Туры. Протяженность отрезка реки от района Метелево до микрорайона Антипино равняется практически 40 километрам. Ширина долины реки в пределах города равна от 3 до 4 километров. Городская и пригородная территории отражают естественный рельеф геоморфологических долинных уровней, развитых в направлении с запада на восток. На берегах Туры встречается большое количество хорошо выраженных горизонтальных террас, достигающих высоты порядка 20–30 метров и более над урезом воды. Уровни террас очень хорошо и отчетливо прослеживаются даже в условиях городских сооружений [12].

В пределах 55-110 метров наблюдаются абсолютные отметки высоты города Тюмени. В долине Туры происходит понижение этих отметок до 55-65 метров. Справа от реки Туры берег крутой и поднимается над долиной на 30-40 метров, слева – пологий. В заречной части Центрального района отметки высот равны 55,3-58,2 метрам, эта часть расположена на левом берегу Туры и между улицами Вторая Луговая и Профсоюзная подвержена подтоплению и заболачиванию. Происходит заболачивание по двум причинам. Во-первых, из-за особенностей естественного рельефа. Во-вторых, из-за дорожного строительства, оказывающегося не всегда грамотным. В пределах Заречного микрорайона происходит задержка сброса талых и ливневых вод по причине наличия более, чем сорока, замкнутых участков, которые разделены насыпями автомобильных дорог [12].

В 2000-м году Александр Стефанович Иваненко отметил, что в реку Туру за последние 30 лет обрушилась полоса склона, ширина которой составляет 30 метров. Особенности континентального климата Тюмени составлены благодаря географическому расположению города на Западно-Сибирской равнине в южной тайге умеренного пояса. Внешне форма Западно-Сибирской равнины напоминает не слишком глубокую чашу, наклоненной в сторону Северного Ледовитого океана, и остается слишком удаленной от других открытых водных пространств. Почти весь года на равнине преобладают воздушные массы континентального типа. Циклоны в городе Тюмени имеют власть над антициклонами.

Преобладающими ветрами на территории Тюмени являются южные и юго-западные, их повторяемость равна 45%, особенно это наблюдается в зимний период, а в летний период преобладают западные ветра. Среднемесячная скорость ветра колеблется от 4,1-6,2 м/с и в среднем за один год 5,1 м/с [11].

Для района исследования характерны теплое непродолжительное лето, продолжительная и снежная зима, достаточно короткие переходные сезоны. Для весны типичны частые волны холода, для осени – возвраты тепла. Температурный режим отличается большой изменчивостью как от года к году, так и от дня ко дню, а иногда и в течение суток. Средняя годовая температура воздуха в Тюмени равна +1,360С.

Июль является месяцем с самыми высокими температурами воздуха, характеризующимся средней температурой +18,680С. Январь же является месяцем с самыми низкими температурами воздуха (в среднем -16,000С). Показатель абсолютного максимума температур равен 40,60С, а показатель абсолютного минимума -50,60С. Как правило, в начале апреля и во второй половине октября происходят переходы среднесуточной температуры воздуха через 00С. 197 дней продолжается период со среднесуточной температурой выше 00С. Период отсутствия заморозков в среднем продолжается 121 день с 22.05 по 21.09. Как правило, с 13.11 начинаются морозы, которые в основном длятся до 19.03. Сумма активных температур в среднем составляет порядка 19000С, с колебаниями в отдельные годы от 1400 до 24000С [11].

В зависимости от годового хода температуры воздушной среды абсолютная влажность воздуха изменяется в течение всего года, достигая своего максимума в июле и минимума - в январе. В мае относительная влажность воздуха в среднем равна 59%, в декабре – 83%, а в среднем за год – 75% [11]. Максимальное значение имеет облачность в начале осенне-зимнего периода, когда ее повторяемость составляет порядка 62-68%. Как правило, пасмурное небо не превышает 48-50%. В среднем на год приходится 40 ясных дней и 120 – пасмурных.

Годовая сумма осадков с введением поправок к показаниям осадкомера 524 мм, более 60% из которых – осадки в виде дождей (с мая по

сентябрь). В июле количество осадков достигает максимума. Среднее количество дней с осадками составляет 146 в год.

В Тюмени, в сравнении с ее окрестностями, формируются более мягкие микроклиматические условия, что связано со сложным искусственным рельефом города. Это позволяет произрастать видам растений, не характерным для региона. Особенности микроклимата районов города складываются, исходя из топографии местности, размещения крупных водных объектов, промышленных предприятий, характера застройки, ширины улиц и прочего.

2.2 Характеристика объектов исследования

Большую часть Тюмени занимают лугово-черноземные осолоделые почвы, по механическому составу — глинистые и тяжелосуглинистые, подстилаемые песками. На западе и в северо-восточной части района встречаются дерново-слабоподзолистые, песчаные почвы. Небольшие участки заняты так же выщелоченными черноземами, темно-серыми лесными, луговоболотными и торфянисто-глеевыми почвами. В долине Тобола — пойменные луговые почвы, а в месте впадения р. Емуртлы в Тобол – небольшой участок луговых солонцов. По механическому составу они относятся к среднесуглинистым, подстилаемых песками.

В целом почвенный покров района благоприятен для ведения сельскохозяйственного производства.

На рисунке 2.1 представлено расположение точек отбора проб.

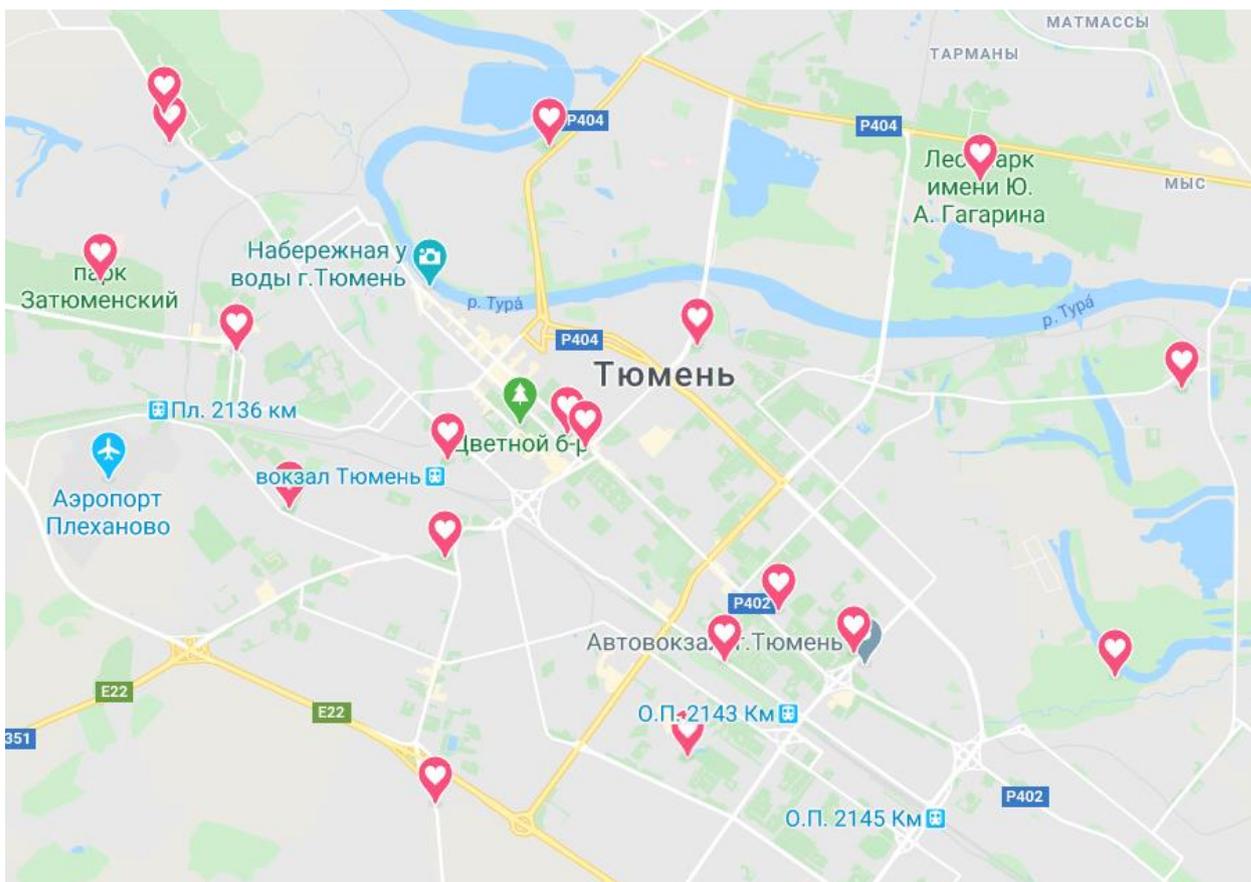


Рисунок 2.1 – Расположение точек отбора проб

При отборе проб мы старались охватить всю площадь города Тюмени для составления полноценной картины о состоянии почв. Самым оптимальным вариантом являлся отбор проб в парках и лесополосах. Рядом с точками отбора проб не имеется промышленных предприятий, поэтому основным источником поступления тяжелых металлов можно считать автомобильный транспорт.

2.3 Методы исследования

Отбор проб и анализ почв осуществляли в соответствии РД 52.18.191-89 «Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом».

Метод атомно-абсорбционного анализа основан на свойстве атомов металлов поглощать в основном состоянии свет определенных длин волн, который они испускают в возбужденном состоянии. Необходимую для поглощения резонансную линию чаще всего получают от лампы с полым катодом, изготовленным из определяемого элемента.

Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра представлена на рисунке 2.1.

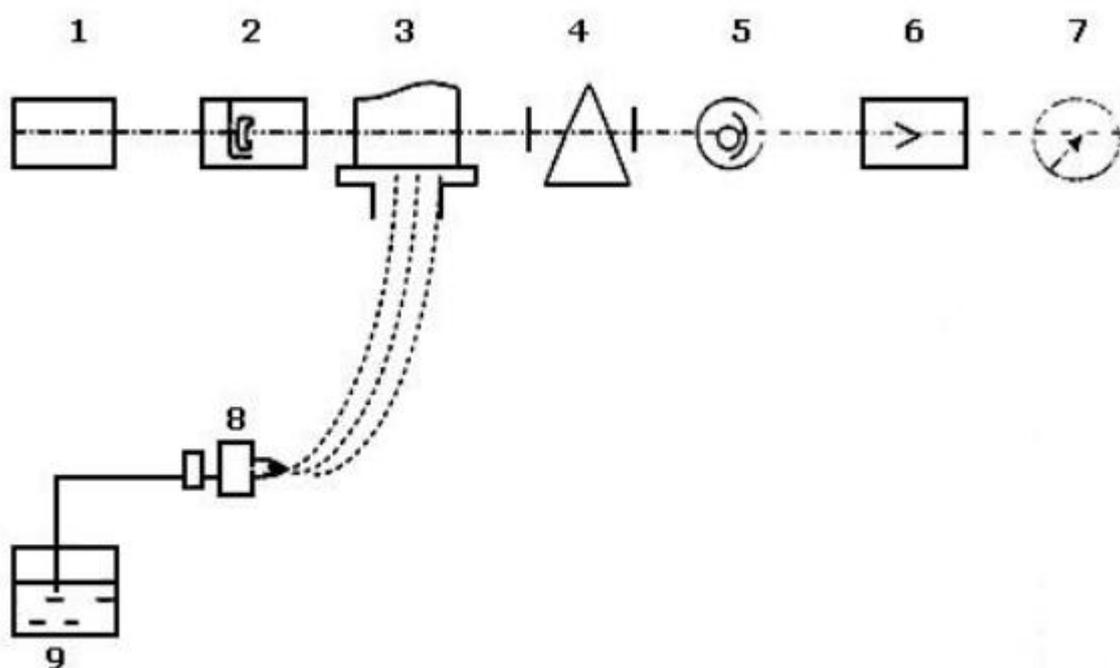


Рисунок 2.1 - Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра

- 1 - источник питания; 2 - лампа с полым катодом; 3 - пламя (зона атомизации); 4 - монохроматор;
5 - фотоумножитель; 6 - усилитель; 7 - гальванометр; 8 - распылитель; 9 - анализируемый раствор

Анализируемый раствор 9 в виде аэрозоля из распылителя 8 вводят в пламя горелки 3 (пламя ацетилен-воздух, температура от 2000 до 3000 К). В пламени происходит испарение растворителя, плавление и испарение пробы почвы, термическая диссоциация молекул и образование свободных атомов, которые могут поглощать излучение внешнего источника света 2.

Световой поток от лампы проходит через пламя горелки 3 и монохроматор 4. Монохроматор выделяет узкую спектральную линию (обычно 0,2-2,0 нм), в которой находится измеряемая спектральная линия определяемого элемента. Атомы исследуемого элемента поглощают световой поток лампы. Выходящий световой поток с помощью фотоумножителя 5 превращается в электрический сигнал и после усилителя 6 регистрируется гальванометром 7.

Подготовка проб почвы к анализу:

Из воздушно-сухой объединенной пробы почвы, поступившей в лабораторию, тщательно удалить корни, камни и взять методом квартования пробу почвы массой 0,2 кг.

Отобранную пробу почвы следует перетереть в большой фарфоровой ступке и просеять через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм. Непросеянные комочки почвы растереть и снова просеять. Из полученной пробы почвы следует взять навески на анализ.

Приготовление раствора пятимолярной азотной кислоты:

В коническую термостойкую колбу вместимостью 1000 мл цилиндром вместимостью 1000 мл следует отобрать 600 мл дистиллированной воды. Цилиндром вместимостью 500 мл отобрать 310 мл азотной кислоты (удельный вес 1,42 г/см³) и ввести ее в дистиллированную воду, осторожно помешивая раствор стеклянной палочкой. Полученный раствор следует охладить до комнатной температуры.

С целью перерасчета воздушно-сухой на абсолютно-сухую пробу почвы следует провести определение гигроскопической воды в пробах почвы.

Массу абсолютно-сухой пробы почвы следует рассчитывать по формуле:

$$\Delta P_{\text{сух.}} = \Delta P_{\text{возд.-сух.}} \cdot K, \quad (2.1)$$

где $\Delta P_{\text{сух.}}$ - масса абсолютно-сухой пробы почвы, г;
 $\Delta P_{\text{возд.-сух.}}$ - масса воздушно-сухой пробы почвы, г;
К - коэффициент пересчета.

Для определения массы воздушно-сухой пробы почвы в сухие стаканчики с притертыми крышками (бюксы) следует взять навески воздушно-сухой пробы почвы на аналитических весах (около 1,00 г точностью до 0,01 г). Количество навесок не менее трех.

Сначала необходимо взвесить пустую бюксу и записать ее массу (P_0). Затем взвесить эту же бюксу с пробой почвы и записать ее массу ($P_{\text{возд.-сух.}}$). Массу воздушно-сухой пробы почвы ($\Delta P_{\text{возд.-сух.}}$) следует найти из соотношения:

$$\Delta P_{\text{возд.-сух.}} = P_{\text{возд.-сух.}} - P_0, \quad (2.2)$$

Коэффициент (К) необходимо определять по формуле:

$$K = \frac{100 - q}{100}, \quad (2.3)$$

где q - содержание гигроскопической воды в пробах почвы, %.

Для определения содержания гигроскопической воды в пробах почвы, бюксы с воздушно-сухими пробами почвы необходимо поставить открытыми в сушильный шкаф с температурой от 105 до 115 °С. После трехчасового нагревания бюксы закрыть крышками и перенести в эксикатор, наполненный ангидридом или безводным хлористым кальцием и после остывания (через 20 минут) взвесить на аналитических весах. После взвешивания пробы почвы следует нагревать в течение двух часов, затем охладить в эксикаторе и снова взвесить. Высушивание необходимо повторять до постоянной массы.

Содержание гигроскопической воды в пробе почвы (q) следует рассчитать по формуле:

$$q = \frac{\Delta P_{\text{возд.-сух.}} - \Delta P_{\text{сух.}}}{\Delta P_{\text{сух.}}} \cdot 100, \quad (2.4)$$

где $\Delta P_{\text{возд.}}$ - масса абсолютно-сухой пробы почвы, г;

$\Delta P_{\text{возд.}}$ - следует рассчитать по формуле:

$$\Delta P_{\text{сух.}} = P_{\text{сух.}} - P_0, \quad (2.5)$$

где $P_{\text{сух.}}$ - масса бюксы с абсолютно сухой пробой почвы, г.

Кислотная экстракция металлов из проб почвы.

В колбу вместимостью 50 мл на аналитических весах следует взять навеску воздушно-сухой пробы почвы (массой около 2,00 г с точностью до 0,01 г), одновременно определив содержание гигроскопической воды (q) для пересчета навески на абсолютно-сухую пробу почвы.

Цилиндром вместимостью 10 мл необходимо прилить к навеске пробы почвы 10 мл пятимолярной азотной кислоты (соотношение почва : кислота = 1 : 5). Вращательными движениями колбы осторожно смочить и перемешать пробу почвы.

Колбы закрыть крышками-холодильниками или полиэтиленовой пленкой, приклепленной к горловине колбы полиэтиленовой лентой (отрезанной от полиэтиленовой пленки). Пленку следует слегка утопить внутрь горловины колбы, а для выхода газов в ней сделать отверстия диаметром 0,1 - 0,5 мм неметаллическом острой палочкой.

Закрытые колбы следует установить в кипящую водяную баню (допускается нагревание без водяной бани на закрытой электрической плитке при медленном кипении раствора в колбе). На водяной бане колбы необходимо выдерживать в течение трех часов. Пробу почвы с раствором необходимо перемешивать через каждый час нагревания круговыми

движениями колбы. Для предотвращения опрокидывания колб в водяной бане можно использовать крышку с отверстиями, изготовленную из фольги или другого материала. В отверстиях крышки фиксировать горловины колб.

Через 3 часа колбы следует извлечь из водяной бани и охладить до комнатной температуры.

После остывания раствор необходимо профильтровать через фильтр с «красной» или «белой» лентой на воронке в мерную колбу вместимостью 50 мл, промывая пробу на фильтре и в колбе дистиллированной водой (приблизительно 30 мл). Полученный фильтрат дополнить до объема 50 мл дистиллированной водой и перенести в полиэтиленовый флакон вместимостью 50 мл. В полученном кислотном экстракте следует определить содержание тяжелых металлов атомно-абсорбционным анализом.

Результат измерений рассчитывается по формуле

$$C = \frac{(A_2 - A_3 - A_p) \cdot C_1 \cdot V \cdot 100}{A_1 \cdot [\Delta P_{\text{возд.сух.}} \cdot (100 - q)]}, \quad (2.6)$$

где C - массовая доля определяемого металла в пробе почвы, млн-1;

A_2 - оптическая плотность исследуемого раствора, мБ;

A_3 - оптическая плотность неселективного поглощения, мБ;

A_p - оптическая плотность раствора холостого опыта, мБ;

C_1 - концентрация калибровочного раствора, мкг/мл;

V - объем исследуемого раствора, мл;

A_1 - оптическая плотность калибровочного раствора, мБ;

$P_{\text{возд.-сух.}}$ - масса воздушно-сухой пробы почвы, г;

q - содержание гигроскопической воды в пробах почвы, %.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Анализ результатов исследования

В приложение А представлены сырые результаты измерений.

Содержание ионов меди в исследуемых образцах почвы г. Тюмени представлены на рисунке 3.1.

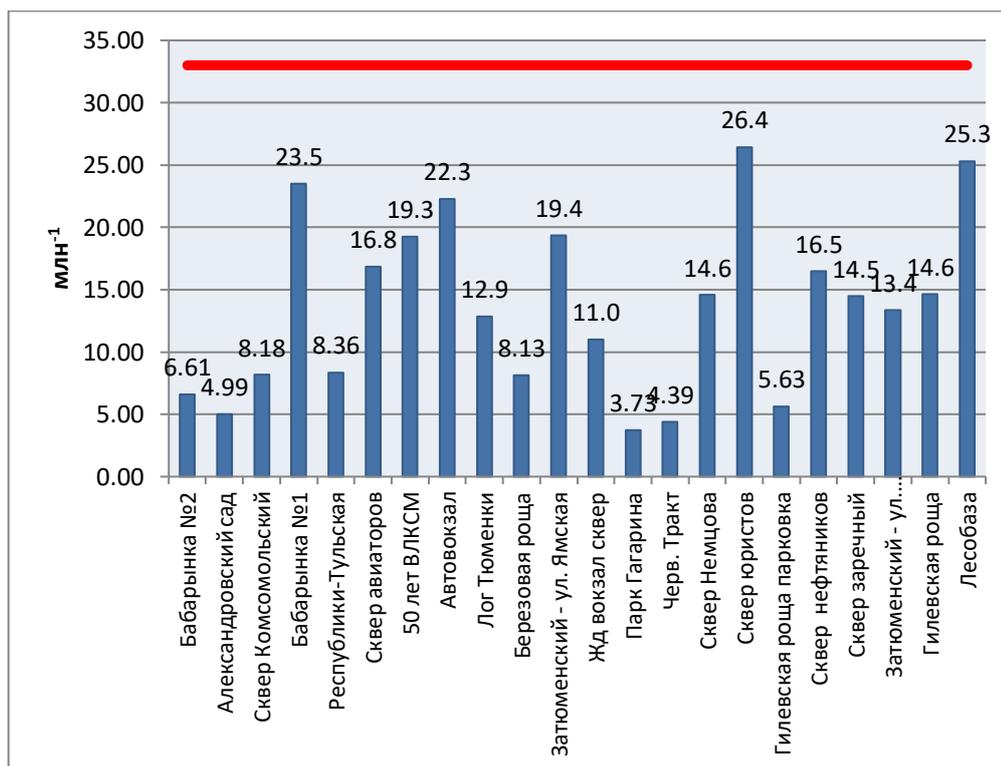


Рисунок 3.1 – Содержание ионов меди в исследуемых образцах почвы г. Тюмени

Как мы можем видеть, наибольшим количеством ионов меди характеризуются почвы, отобранные на Бабарынке 1, Автовокзале, Сквере Юристов и Лесобазе. Концентрация ионов составляет 23,5, 22,3, 26,4 и 25,3 млн⁻¹ соответственно. В случае с другими пробами – в них концентрация ионов не превышает 20 млн⁻¹. Наименьшая концентрация ионов меди наблюдается в Александровском саду, Парке Гагарина и Червишевском тракте – 4,99, 3,73 и 4,39 соответственно.

Согласно РД 52.18.191-89, ПДК для меди установлено в диапазоне от 33 до 132 млн⁻¹, в зависимости от типа почв. В рамках данной работы типы

почв не определялись, поэтому будем рассматривать итоговые концентрации в рамках указанного диапазона.

Как видно из графика, во всех рассматриваемых образцах содержание меди не превышает нижней границы ПДК.

Содержание ионов цинка в исследуемых образцах почвы г. Тюмени представлены на рисунке 3.2.

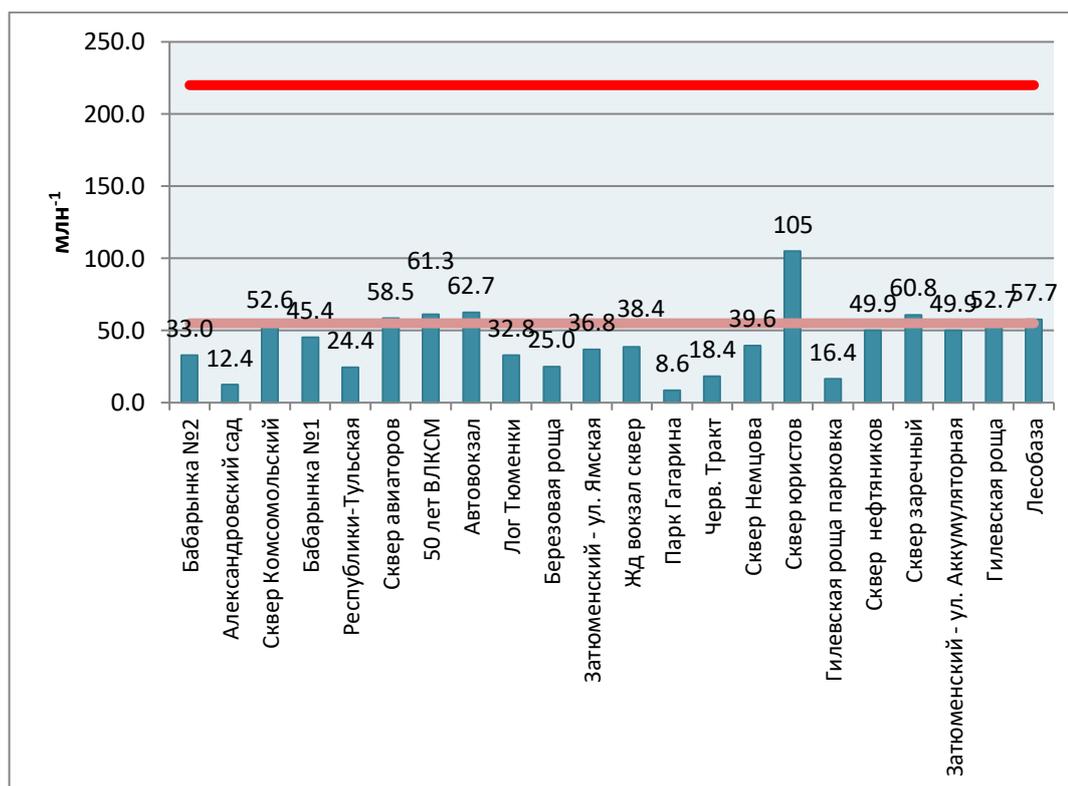


Рисунок 3.2 - Содержание ионов цинка в исследуемых образцах почвы г. Тюмени

Как мы можем видеть из графика, в почве Сквера Юристов содержится наибольшее количество ионов цинка – концентрация составляет 105 млн⁻¹. Меньше всего загрязнены цинком почвы в Александровском саду, парке Гагарина, Червишевского тракта и парковки Гилевской рощи – концентрация ионов составляет 12,4, 8,64, 18,4 и 16,4 млн⁻¹ соответственно. В случае с остальными почвами концентрация ионов цинка колеблется в диапазоне от 20 до 63 млн⁻¹.

Верхняя граница ПДК составляет 220 млн⁻¹, как мы можем видеть из графика, ни один из исследуемых образцов не превышает верхней границы.

Однако почвы сквера Авиаторов, 50 лет ВЛКСМ, автовокзала, сквера Юристов, сквера Заречный и лесобазы превышают нижнюю границу ПДК в 55 млн^{-1} .

Содержание ионов кадмия в исследуемых образцах почвы г. Тюмени представлены на рисунке 3.3.

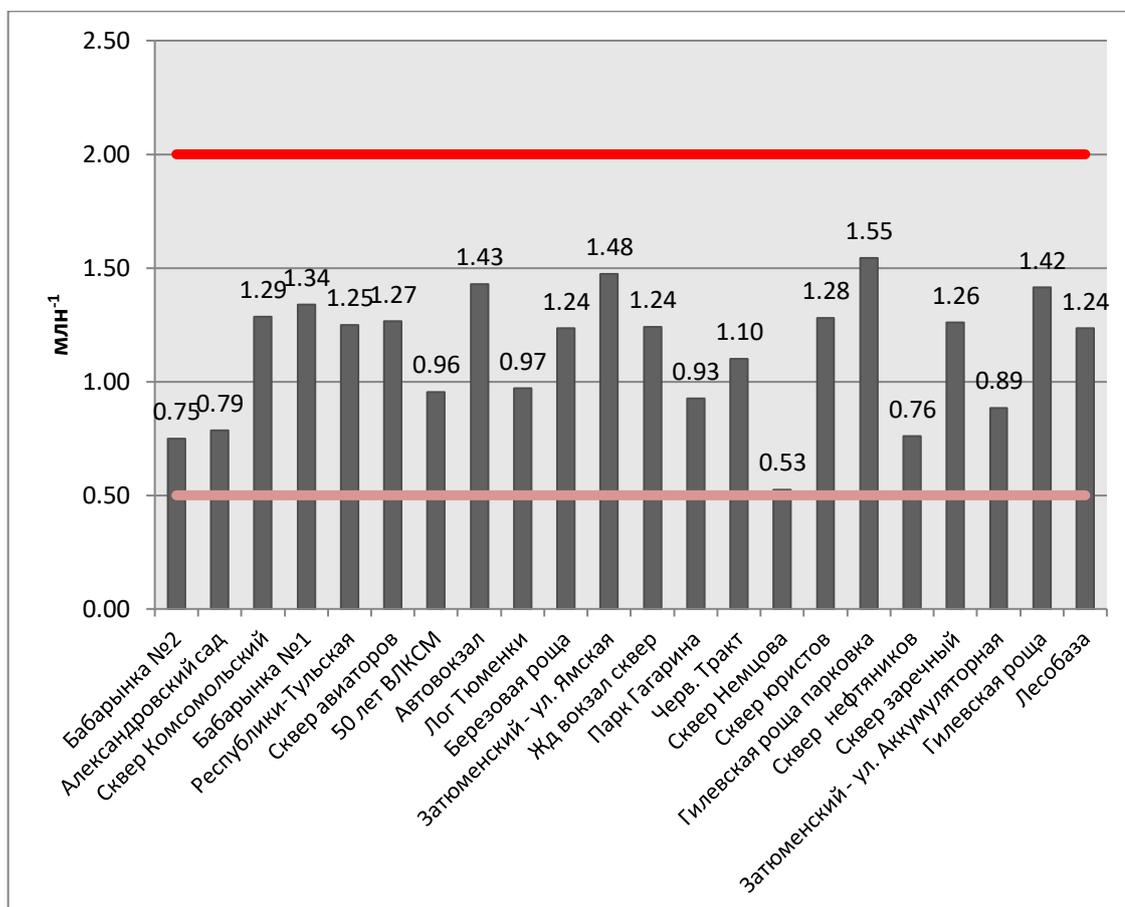


Рисунок 3.3 - Содержание ионов кадмия в исследуемых образцах почвы г.

Тюмени

Содержание кадмия, как мы можем видеть из диаграммы, во всех почвах примерно одинаковое и относительно небольшое. Хотелось выделить, что в почвах сквера Немцова наблюдается наименьшая концентрация данного металла и составляет $0,53 \text{ млн}^{-1}$. Наибольшее значение составляет $1,55 \text{ млн}^{-1}$ и наблюдается в почве парковки Гилевской роши.

Верхнюю границу ПДК = 2 млн^{-1} не превышает ни один из рассматриваемых образцов. Однако абсолютно все образцы превышают нижнюю границу ПДК = $0,5 \text{ млн}^{-1}$.

Далее рассмотрим содержание ионов свинца (рисунок 3.4).

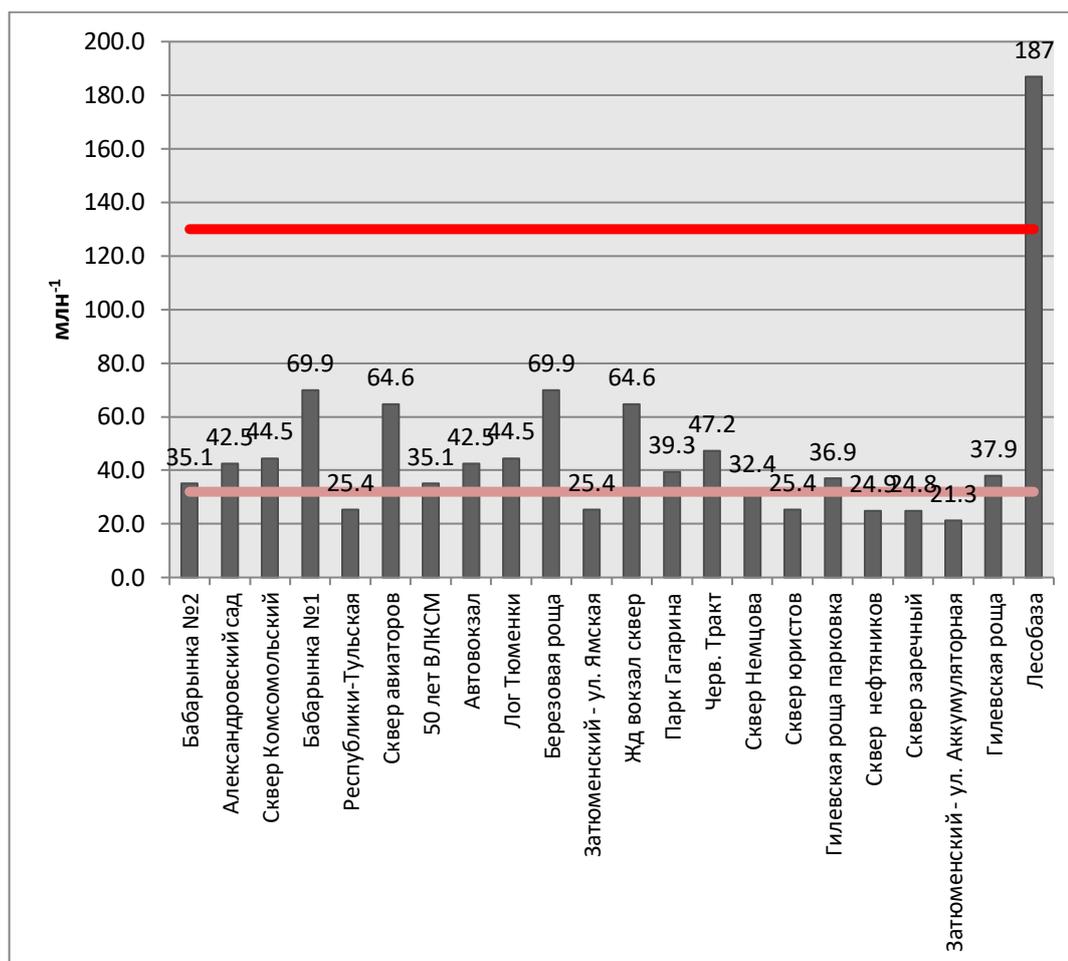


Рисунок 3.4 - Содержание ионов свинца в исследуемых образцах почвы г. Тюмени

Содержание свинца в анализируемых почвах колеблется в диапазоне от 20 до 70 млн⁻¹. Однако значительно их диапазона выбиваются данные по почве Лесобазы – концентрация ионов свинца в данном случае составляет 187 млн⁻¹.

Почва Лесобазы превышает верхнюю границу ПДК = 130 млн⁻¹. Большинство исследуемых образцов по содержанию ионов свинца превышают нижнюю границу ПДК = 32 млн⁻¹. Исключением стали почвы перекрестка Республики-Тульская, парковки Затюменского парка, сквера Юристов, сквера Нефтяников, сквера Заречный и Затюменского парка со стороны ул. Аккумуляторной.

На рисунке 3.5 представлены данные по содержанию ионов марганца в исследуемых образцах почвы.

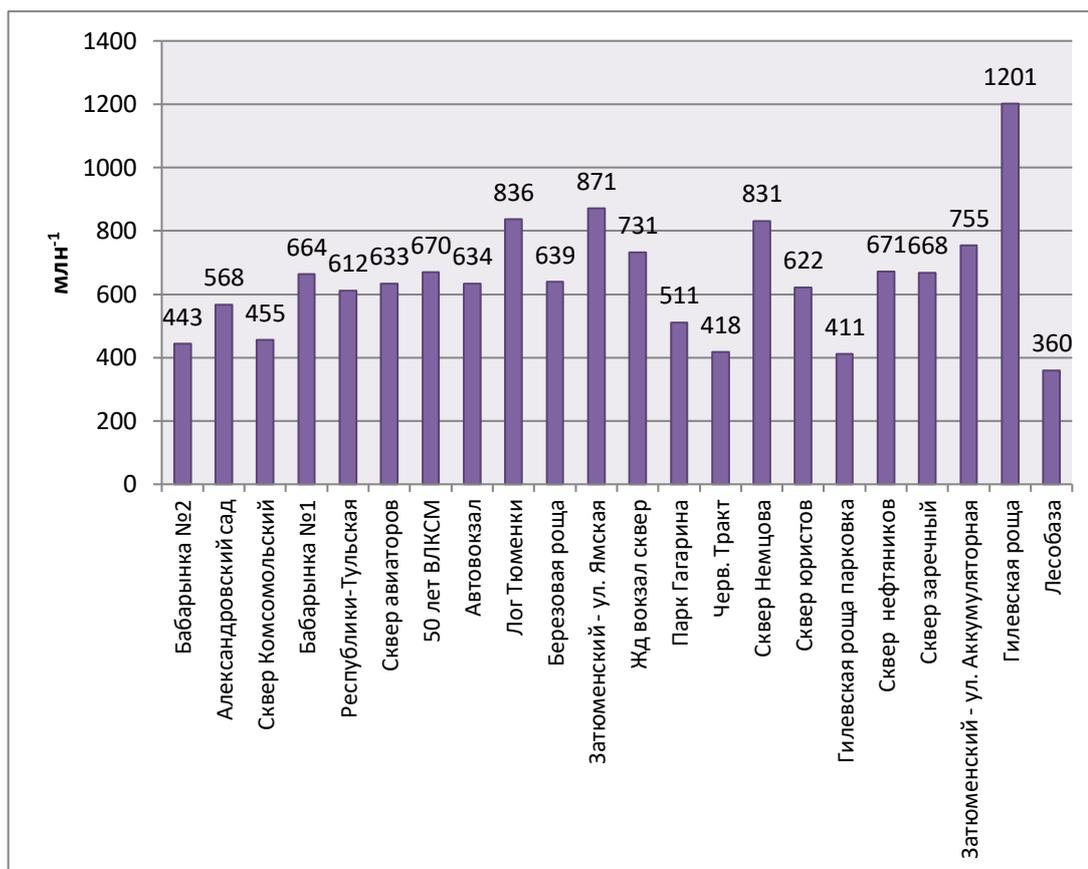


Рисунок 3.5 - Содержание ионов марганца в исследуемых образцах почвы г. Тюмени

Концентрация ионов марганца значительно выше других ранее рассматриваемых металлов. Диапазон концентраций колеблется от 360 до 1200 млн⁻¹. В почвах Гилевской рощи значение концентрации наибольшее и составляет 1201 млн⁻¹. Менее всего загрязнены марганцем почвы Бабарынки №2, сквера Комсомольского, Червишевского тракта, парковки Гилевской рощи лесобаза. В данных почвах значение концентрации ионов марганца не превышает 500 млн⁻¹ и составляет 443, 455, 418, 411 и 360 млн⁻¹ соответственно.

Для ионов марганца в РД 52.18.191-89 значений ПДК не указано, для сравнения мы взяли валовое ПДК = 1500 мг/мл. Как можем видеть, содержание ионов марганца в исследуемых образцах не превышает установленного ПДК.

Далее рассмотрим содержание ионов железа в исследуемых почвах (рисунок 3.6). Содержание железа мы представили в процентах.

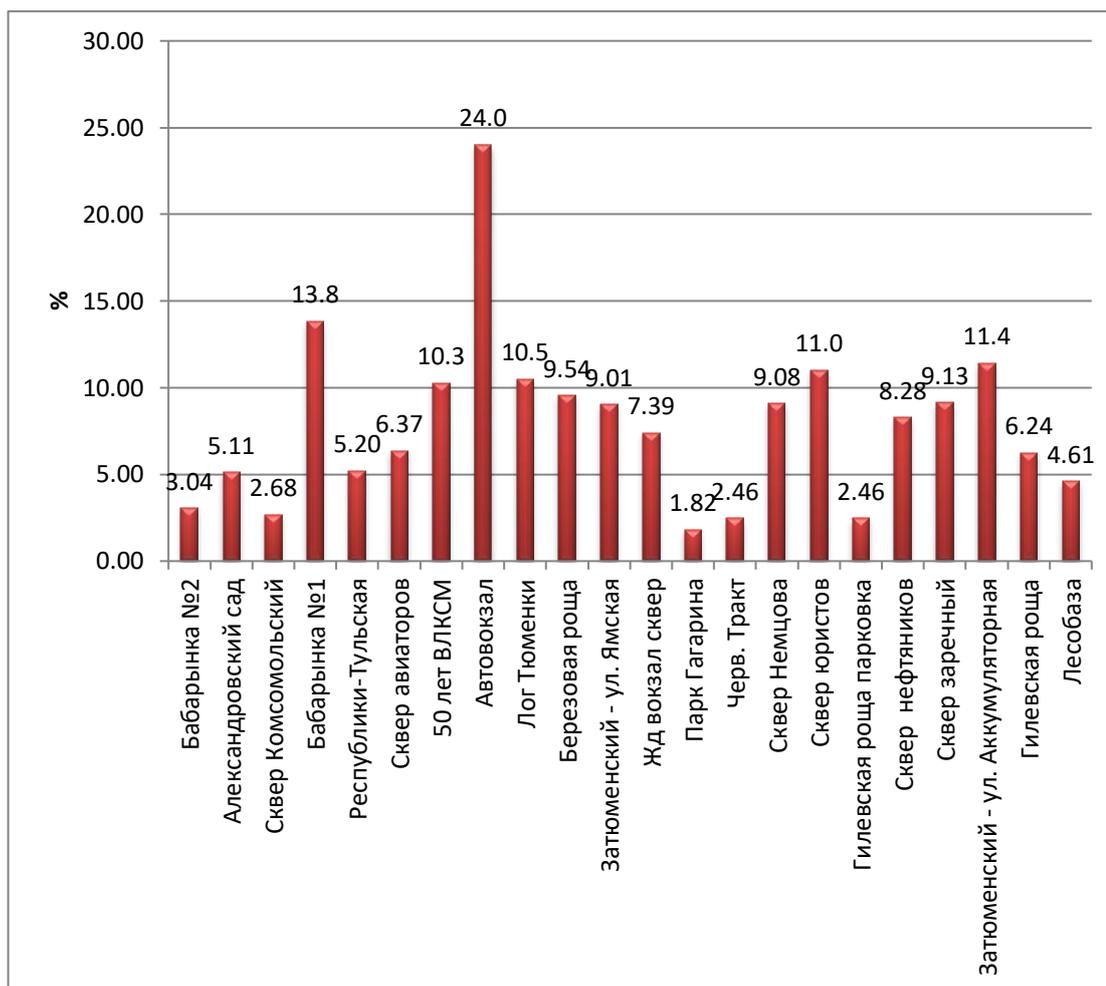


Рисунок 3.6 - Содержание ионов железа в исследуемых образцах почвы г. Тюмени

Больше всего в рассматриваемых почвах содержится ионов железа. Наиболее сильно загрязнены почвы автовокзала и Бабарынки №1, там концентрация ионов железа составляет 24,0 и 13,8%. Наименьшей концентрацией ионов железа характеризуются почвы сквера Комсомольского, парка Гагарина, Червишевского тракта и парковки Гилевской рощи. Концентрации составляют 2,68, 1,82, 2,46 и 2,46% соответственно.

В случае с железом, в РД 52.18.191-89 значений ПДК также не указано, поэтому для сравнения нами взято валовое ПДК = 25000 мг/мл или 2,5%. Как видим из рисунка, содержание железа сильно превышает норму практически

во всех исследуемых образцах, кроме почв парка Гагарин, Червишевского тракта и Гилевской роши.

На рисунке 3.7 представим карту с характеристикой точек по содержанию загрязняющих веществ. Стрелочками обозначены характеристики содержания металла в почве: ↓ - низкое содержание, меньше ПДК, ↑ - высокое содержание. Мы не стали наносить на карту характеристику содержания марганца и железа, так как в первом случае во всех почвах не было выявлено превышение ПДК, а в случае с железом – напротив, абсолютно все исследуемые пробы содержали повышенное количество металла в несколько раз превышающее значение валового ПДК.

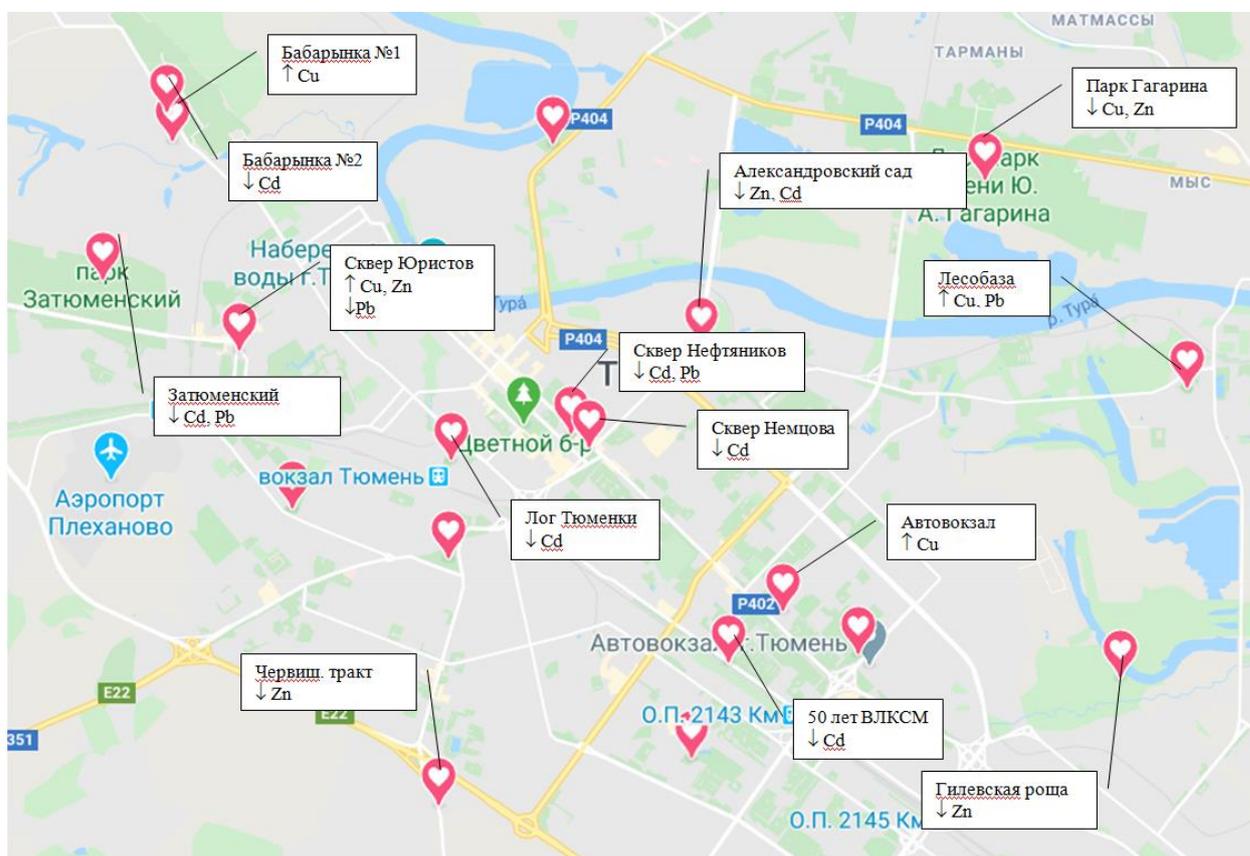


Рисунок 3.7 – Характеристика точек по загрязняющим веществам

Как видно из рисунка 3.7, серьезных закономерностей выявлено не было. По характеристикам загрязняющих веществ схожи почвы скверов Немцова, Нефтяникова и лога реки Тюменки, что объясняется близким расположением данных точек. В остальных же точках отбора мало схожи по составу загрязняющих веществ.

Таким образом, исходя из проведенного исследования, можно сделать вывод, что в городских почвах наблюдается повышенная концентрация ионов железа. Наиболее сильно загрязнены почвы автовокзала и Бабарынки №1, там концентрация ионов железа составляет 24,0 и 13,8%. Практически во всех почвах наблюдается превышение ПДК в 25000 мг/мл или 2,5%.

На втором месте находятся ионы марганца. Наибольшая концентрация составила 1201 мг/мл и наблюдалась в почве Гилевской роши. Содержание свинца в анализируемых почвах колеблется в диапазоне от 20 до 70 мг/мл. Однако значительно их диапазона выбиваются данные по почве Лесобазы – концентрация ионов свинца в данном случае составляет 187 мг/мл. Однако в данном случае, превышений ПДК по марганцу выявлено не было.

Наибольшее значение ионов кадмия составляет 1,55 мг/мл и наблюдается в почве парковки Гилевской роши. Кроме того, установлено, что во всех рассматриваемых образцах содержание ионов кадмия превышает нижнюю границу ПДК.

Наибольшим количеством ионов меди характеризуются почвы, отобранные на Бабарынке 1, Автовокзале, Сквере Юристов и Лесобазе. Концентрация ионов составляет 23,5, 22,3, 26,4 и 25,3 мг/мл соответственно. Превышение по ПДК выявлено не было.

Концентрация ионов цинка колеблется в среднем в диапазоне от 20 до 63 мг/мл. В почве Сквера Юристов содержится наибольшее количество ионов цинка – концентрация составляет 105 мг/мл.

Хочется также отметить, что почва Червишевского тракта является наименее загрязненной рассматриваемыми металлами – практически по всем показателям наблюдались наименьшие значения.

3.2 Мероприятия по снижению содержания тяжелых металлов в почве

Ориентиром для разработки состава работ по рекультивации земель в первую очередь служит приоритетное вещество, вызывающее ухудшение

экологического состояния почв и качество сельскохозяйственной продукции, а ожидаемая подвижность других опасных веществ должна регулируется специальными или комплексными мероприятиями.

Рекультивация земель, загрязненных тяжелыми металлами, осуществляется с использованием следующих способов:

1) Рекультивация почв с помощью растений (фитореккультивация), способных накапливать тяжелые металлы в вегетативных органах. Установлено, что дерево за вегетационный период вдоль автомобильной дороги способно накапливать в себе количество свинца, равное его содержанию в 130 кг бензина, поэтому в населенных пунктах с загрязненными районами листовой опад целесообразно собирать и утилизировать. Для очистки почв от цинка, свинца и кадмия необходимо выращивать большой горец, от свинца и хрома – горчицу, от никеля - гречиху и т.д., при загрязнение радиоактивными изотопами можно использовать вику, горох, люцерну, махорку.

2) Регулирование подвижности тяжелых металлов в почве. Поглощение тяжелых металлов растениями зависит от содержания их подвижных форм в почве. Существование подвижных форм определяется свойствами и плодородием почв, биогеохимическими процессами, интенсивностью и объемами поступления тяжелых металлов в почву, выносом растениями. Поведение тяжелых металлов в почве и способы управления их содержанием вытекают из теории геохимических барьеров, а рекультивация загрязненных почв сводится к созданию дополнительных барьеров, управлению существующими барьерами или к ослаблению некоторых из них. Почвы, тяжелые по механическому составу и имеющие высокое плодородие, содержат меньше подвижных форм тяжелых металлов, чем почвы легкие и малопродуктивные. Многие из металлов, относящиеся к первому классу опасности, в нейтральной почвенной среде образуют трудно растворимые

соединения, а в кислой – легко растворимые. Кадмий наиболее подвижен в кислой среде и слабо подвижен в нейтральной и щелочной среде. К подвижным в кислой среде относятся химическим соединениям, содержащие катионы Zn, Cu, Pb, Cd, Sr, Mn, Ni, Co и др. К подвижным в нейтральной и щелочной среде – Mo, Cr, As, V, Se.

В равных условиях наименьшей растворимостью обладают фосфаты и сульфиды тяжелых металлов, из карбонатных соединений меньшую растворимость имеют соединения ртути, свинца и кадмия. Гидроксиды тяжелых металлов образуют трудно растворимые формы в слабокислых и нейтральных средах, исключением являются гидроксид Fe (pH = 2,5) и Al (pH = 4,1).

На подвижность оказывают влияние органические вещества с малой молекулярной массой, фульвокислоты и гуминовые кислоты, так количество подвижной меди изменяется от 4,5 мг/кг до 2,0 мг/кг при изменении содержания гумуса в почве от 0,6 до 6,5%. Адсорбция свинца почвой при изменении содержания в ней гумуса от 2,5% до 7,0% возрастает с 5 мкг/кг до 20 мкг/кг.

Внесение в почву жидкого навоза и слабо разложившихся органических веществ повышает подвижность тяжелых металлов за счет образования низкомолекулярных водорастворимых комплексов. Поступление тяжелых металлов в растения по степени их подвижности: кадмий – свинец – цинк - медь.

Для регулирования подвижности соединений тяжелых металлов в почве используют известкование, гипсование, внесение органических и минеральных удобрений, землевание (внесение глины или песка). При рекультивации земель, загрязненных тяжелыми металлами, значительное внимание уделяется поддержанию и образованию в почве труднорастворимых соединений. Для этого в дополнение к приведенным способам используют искусственные и природные адсорбенты. К

природным относятся торф, мох, черноземные почвы, сапропель, бентонитовые и бентонитоподобные глины, глауконитовые пески, клиноптилолиты, опоки, трепелы, диатомиты. Искусственные адсорбенты создаются в результате активации или смешения природных адсорбентов, например, активированный уголь, алюмосиликатные и железо-алюмосиликатные адсорбенты, углеалюмогели, адсорбент «СОРБЭКС», ионообменные смолы, полистирол.

3) Регулирование соотношений химических элементов в почве. В основе этого способа лежит антагонизм и синергизм химических элементов, т.е. когда один элемент препятствует или способствует поступлению другого в растение, например, цинк препятствует поступлению ртути, а избыток фосфора приводит к снижению токсичности цинка, кадмия, свинца и меди, присутствие кальция может создать для одних металлов антагонистические, а для других синергические условия, в плодородной почве цинк и кадмий противостоят закреплению меди и свинца, а в малоплодородной почве процесс может развиваться в обратном направлении.

4) Создание рекультивационного слоя, замена или разбавление загрязненного слоя почвы может проводиться по многослойной схеме, а также путем нанесения одного слоя почвы на предварительно экранированную или неэкранированную загрязненную поверхность. Разбавление загрязненного слоя проводится землеванием чистой почвы с последующим смешением, разбавление может также проводиться с помощью глубокой вспашки, когда верхний загрязненный слой перемешивается с чистым нижним слоем. Применяют снятие загрязненного слоя и его переработку, или снятие загрязненной почвы с последующей очисткой и возвращением обратно, но обычно такие операции проводят на небольших участках, они являются дорогостоящим способом рекультивации.

Для рекультивации больших территорий, включающих селитебные и рекреационные зоны населенных пунктов, сельскохозяйственные угодья, испытывающие длительное загрязнение, можно применить следующую комплексную схему:

- существенное сокращение выбросов предприятиями (технологический барьер);

- строгое дозирование химических средств защиты растений, оптимальное регулирование питательного и кислотного режимов почвы (технологический барьер);

- управление водными миграционными потоками за счет организации поверхностного стока, создания ливневой канализации, дренажных с последующей очисткой стоков (механический барьер).

- усиление сорбционного барьера почвенного слоя, необходимого для существенного уменьшения количества подвижных соединений тяжелых металлов, которые поступают в растения и загрязняют продукцию, в тоже время общее количество металлов в почве может не только не уменьшаться, но даже расти за счет уменьшения подвижности.

- дополнительно к этому - минимизация инфильтрационной составляющей водного режима почвенного слоя в условиях полива зеленых насаждений, газонов, огородных, сельскохозяйственных и других культур, т.е. выполнение мероприятий, направленных, с одной стороны, на некоторое ослабление гидрофизического барьера, но с другой - необходимых для закрепления эффекта от усиления сорбционного барьера.

Уменьшение количества подвижных соединений при внесении сорбента фактически ослабляет перераспределение общего содержания металлов по почвенному профилю под действием нисходящих токов влаги и приводит к избыточной аккумуляции металлов в самом верхнем слое. Ослабление гидрофизического барьера путем регулируемой инфильтрации способствует перераспределению металлов, так как происходит разбавление

почвенного раствора и одновременное уменьшение трудно растворимых соединений за счет десорбции.

Такое мероприятие можно считать возможным, поскольку при значительном загрязнении почв и грунтовых вод токсичными веществами необходимо создавать инженерно-экологическую постоянно действующую систему управления потоками вещества в компонентах: почва - грунтовые воды. Подобная система обеспечивает рекультивацию загрязненных почв и грунтовых вод, а также служит барьером для поступления техногенных продуктов в реки и другие места разгрузки подземных стоков. Для количественного обоснования этих мероприятий используются математические модели передвижения влаги, а также тяжелых металлов с учетом их сорбции и отбора корнями растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из числа различных загрязняющих веществ тяжёлые металлы и их соединения отличаются распространённостью, высокой токсичностью, почти многие из них - в свою очередь способностью к скоплению в живых организмах. Они обширно применяются в различных промышленных производствах, поэтому, несмотря на очистные мероприятия, содержание соединения тяжёлых металлов в промышленных сточных водах довольно высокое. Они также поступают в окружающую среду с бытовыми стоками, с дымом и пылью промышленных предприятий. Многочисленные металлы формируют прочные органические соединения, хорошая водорастворимость этих комплексов способствует миграции тяжёлых металлов в природных водах. К тяжёлым металлам относят более 40 химических элементов, но при учете токсичности, стойкости, способности собираться во внешней среде и масштабов распространения токсичных соединений, контролирования требуют значительно меньшее число элементов.

Для снижения загрязнения придорожных территорий продуктами сгорания автомобильного горючего целесообразны организация санитарно-защитных зон и посадка лесополос. Сформированные защитные посадки предотвращают необратимое скопление выбросов автомобильного транспорта в придорожных полосах и хранят хозяйственную важность данных территорий.

Нами были исследованы почвы города Тюмени по методике РД 52.18.191-89. В заключение мы пришли к следующим выводам:

В городских почвах наблюдается повышенная концентрация ионов железа. Наиболее сильно загрязнены почвы автовокзала и Бабарынки №1, там концентрация ионов железа составляет 24,0 и 13,8%. Практически во всех почвах наблюдается превышение ПДК в 25000 мг/мл.

На втором месте находятся ионы марганца. Наибольшая концентрация составила 1201 млн⁻¹ и наблюдалась в почве Гилевской роши. Содержание

свинца в анализируемых почвах колеблется в диапазоне от 20 до 70 мг⁻¹. Однако значительно их диапазона выбиваются данные по почве Лесобазы – концентрация ионов свинца в данном случае составляет 187 мг⁻¹. Однако в данном случае, превышений ПДК по марганцу выявлено не было.

Наибольшее значение ионов кадмия составляет 1,55 мг⁻¹ и наблюдается в почве парковки Гилевской рощи. Кроме того, установлено, что во всех рассматриваемых образцах содержание ионов кадмия превышает нижнюю границу ПДК.

Наибольшим количеством ионов меди характеризуются почвы, отобранные на Бабарынке 1, Автовокзале, Сквере Юристов и Лесобазе. Концентрация ионов составляет 23,5, 22,3, 26,4 и 25,3 мг⁻¹ соответственно. Превышение по ПДК выявлено не было.

Концентрация ионов цинка колеблется в среднем в диапазоне от 20 до 63 мг⁻¹. В почве Сквера Юристов содержится наибольшее количество ионов цинка – концентрация составляет 105 мг⁻¹.

Хочется также отметить, что почва Червишевского тракта является наименее загрязненной рассматриваемыми металлами – практически по всем показателям наблюдались наименьшие значения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алексеев, Ю.В. Тяжелые металлы в агроландшафте / Ю.В. Алексеев.- СПб.: Изд-во ПИЯФ РАН, 2008.- 216 с.
2. Алексеенко В.А., Алексеенко А.В. Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов. Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета, 2017. 388 с.
3. Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 2016. 248 с.
4. Бингам Ф.Т. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Ф.Т. Бингам, М. Коста, Э. Эйхенбергер и др.; пер. с англ. С.Л. Давыдовой, под ред. Х. Зигель, А.Зигель. - М.: Мир, 1993. – С.368.
5. Битюкова В.Р., Дорохова М.Ф., Власов Д.В., Касимов Н.С. Кислякова Н.Ю., Кириллов П.Л., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М., Петухова Н.В., Рыжов А.В., Савоскул М.С., Саульская Т.Д., Шартова Н.В. Восток – Запад Москвы: пространственный анализ социально-экологических проблем. М.: Географический факультет МГУ, 2016. 70 с.
6. Битюкова В.Р., Касимов Н.С., Власов Д.В. Экологический портрет российских городов // Экология и промышленность России. 2018. № 4. С. 6–18.
7. Варламов, А.А. Земельный кадастр. Т 4. Оценка земель. / А.А.Варламов. – М.: КолосС, 2008. – 463 с.
8. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 2017. 235 с.
9. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 2018. № 7. С. 555–571.
10. Водяницкий, Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах / Ю.Н. Водяницкий. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008.-165.

11. Войтюк, Е. А. Аккумуляция тяжелых металлов в почве и растениях в условиях городской среды: на примере г. Чита: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Е.А. Войтюк; Забайкальский государственный гуманитарнопедагогический университет им. Н.Г.Чернышевского. Чита, 2011.- 143 с.
12. Волков, С. Н. Землеустройство. Т. 3. Землеустроительное проектирование. Межхозяйственное (территориальное) землеустройство/ С.Н. Волков. – М.: Колос, 2002. — 384 с.
13. Гарманов, В.В. Землеустроительное проектирование: Учебно-методическое пособие / В.В. Гарманов. – Санкт-Петербург: 2015.-142 с..
14. Гарманов, В.В. Оценка эколого-экономического ущерба от нарушения земель / В.В. Гарманов, В.Л. Богданов, Ю.В. Рябов, В.Л. Баденко, М.Ю. Загорский // Вестник СПбГУ. Сер. 7. – 2015. - № 4. – С. 136-144.
15. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2017. 382 с.
16. Дабахов, М.В. Тяжелые металлы: Экотоксикология и проблемы нормирования: Монография / М.В. Дабахов, Е.В. Дабахова, В.И. Титова. – Н. Новгород: Изд-во ВВАГС, 2005. – 165 с.
17. Ежегодник загрязнения почв Российской Федерации токсикантами промышленного происхождения. Обнинск: ГУ ВНИИГМИ-МЦД, 2018, 97 с.;
18. Ильин, Б.В. Тяжелые металлы в системе почва – растение /Б.В. Ильин.- Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1991.-151 с.
19. Касимов Н.С., Битюкова В.Р., Малхазова С.М., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М., Шартова Н.В., Власов Д.В., Тимонин С.А., Крайнов В.Н. Регионы и города России: интегральная оценка экологического состояния. М.: ИП Филимонов М.В., 2014. 560 с.
20. Касимов Н.С., Власов Д.В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География.

2015. № 2. С. 7–17. Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. Геохимия ландшафтов Восточной Москвы. М.: АПР, 2016. 276 с.

21. Кирюшин, В.И. .Агроэкологическая оценка земель, проектирование адаптивноландшафтных систем земледелия и агротехнологий // Методическое руководство /. В.И. Кирюшина и А.Л. Иванова. - М.: ФГНУ «Росинфорагротех», 2005.- 784 с.

22. Ковда, В.А. Биогеохимия почвенного покрова / В.А. Ковда.- М.: Наука, 1985. - 263 с.

23. Кудряшов, С.В. Оценка и нормирование экологического состояния почв Норильского промышленного района: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук / С.В. Кудряшов; Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова. Москва, 2010 – 140 с.

24. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. М.: ИМГРЭ, 2017. 7 с.

25. Опекунов, А.Ю. Геохимия техногенеза в районе разработки Сибайского медноколчеданного месторождения / А.Ю. Опекунов, М.Г. Опекунова // Записки горного института, т. 203, - 2013, С. 196-204.

26. Опекунова, М.Г. Изменение качества лекарственных растений под воздействием загрязнения тяжелыми металлами на южном Урале / М.Г. Опекунова, Ю.В. Крылова, Е.А. Курашов, А.Ю.Чихачева // Бюллетень Брянского отделения Русского ботанического общества. - 2013. - № 2 (2). – С. 97-112.

27. Протасов, В.Ф. Экология: Законы, кодексы, Экологическая доктрина, Киотский протокол, нормативы, платежи, термины и понятия, Экологическое право / В.Ф. Протасов. – М.: «Финансы и статистика»,2005. – 380 с.

28. Санжарова, Н.И. Технологические приёмы, обеспечивающие повышение устойчивости агроценозов, восстановление нарушенных земель,

оптимизацию ведения земледелия и получение соответствующей нормативам сельскохозяйственной продукции товаропроизводителями различной специализации / Н.И. Санжарова, А.Н.Ратников, С.И. Спиридонов и др. – Обнинск: ВНИИСХРАЭ, 2010. - 180 с.

29. Снакин, В.В. Система оценки степени деградации почв / В.В. Снакин, П.П. Кречетов, Т.А.Кузовникова и др. – Пушино: ПНЦ РАН, 1992. – 21 с.

30. Экогеохимия городских ландшафтов / Под ред. Н.С. Касимова. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2018. 336 с.

31. Язиков Е.Г., Таловская А.В., Жорняк Л.В. Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей и почв. Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2018. 264 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Сырые данные по измерениям

Таблица А.1 – Содержание ионов меди в почве г. Тюмени

Район	m, г	C ₁ , мкг/мл	C ₂ , мкг/мл	C ₁ , млн ⁻¹	C ₂ , млн ⁻¹	V, мл	q, %	K
Бабарынка №2	2,00	0,24	0,29	6,03	7,19	50	0,012	0,99988
Александровский сад	2,00	0,18	0,22	4,53	5,44	50	0,026	0,99974
Сквер Комсомольский	2,00	0,36	0,30	8,98	7,38	50	0,03	0,99970
Бабарынка №1	2,00	0,95	0,93	23,8	23,2	50	0,036	0,99964
Республики-Тулская	2,00	0,35	0,32	8,69	8,03	50	0,048	0,99952
Сквер авиаторов	2,00	0,74	0,61	18,5	15,2	50	0,07	0,99930
50 лет ВЛКСМ	2,00	0,75	0,79	18,8	19,7	50	0,047	0,99953
Автовокзал	2,00	0,84	0,94	21,1	23,4	50	0,052	0,99947
Лог Тюменки	2,00	0,50	0,53	12,4	13,3	50	0,041	0,99959
Березовая роща	2,00	0,35	0,30	8,80	7,45	50	0,074	0,99926
Затюменский - ул. Ямская	2,00	0,79	0,77	19,6	19,1	50	0,069	0,99931
Жд вокзал сквер	2,00	0,43	0,45	10,8	11,2	50	0,049	0,99950
Парк Гагарина	2,00	0,14	0,15	3,58	3,87	50	0,011	0,99989
Черв. Тракт	2,00	0,17	0,18	4,24	4,53	50	0,014	0,99986
Сквер Немцова	2,00	0,56	0,61	13,9	15,3	50	0,039	0,99961
Сквер юристов	2,00	1,13	0,99	28,2	24,7	50	0,039	0,99960
Гилевская роща парковка	2,00	0,22	0,23	5,55	5,70	50	0,036	0,99964
Сквер нефтяников	2,00	0,67	0,65	16,8	16,1	50	0,103	0,99896
Сквер заречный	2,00	0,63	0,53	15,7	13,3	50	0,046	0,99954
Затюменский - ул. Аккумуляторная	2,00	0,59	0,48	14,8	12,0	50	0,05	0,99950
Гилевская роща	2,00	0,65	0,53	16,1	13,1	50	0,052	0,99947
Лесобазы	2,00	1,06	0,96	26,5	24,1	50	0,017	0,99982

Таблица А.2 - Содержание ионов цинка в почве г. Тюмени

Район	m, г	C ₁ , мкг/мл	C ₂ , мкг/мл	C ₁ , млн ⁻¹	C ₂ , млн ⁻¹	V, мл	q, %	K
Бабарынка №2	2,00	1,37	1,27	34,3	31,8	50	0,012	0,99988
Александровский сад	2,00	0,48	0,51	12,0	12,7	50	0,026	0,99974
Сквер Комсомольский	2,00	2,16	2,05	54,0	51,2	50	0,03	0,99971
Бабарынка №1	2,00	1,80	1,84	44,9	45,9	50	0,036	0,99964
Республики-Тюльская	2,00	1,07	0,88	26,7	22,1	50	0,048	0,99952
Сквер авиаторов	2,00	2,23	2,45	55,7	61,2	50	0,07	0,99930
50 лет ВЛКСМ	2,00	2,66	2,24	66,6	56,1	50	0,047	0,99953
Автовокзал	2,00	2,47	2,55	61,7	63,6	50	0,052	0,99948
Лог Тюменки	2,00	1,33	1,29	33,4	32,3	50	0,041	0,99959
Березовая роща	2,00	0,95	1,06	23,7	26,4	50	0,074	0,99926
Затюменский - ул. Ямская	2,00	1,51	1,44	37,6	35,9	50	0,069	0,99931
Жд вокзал сквер	2,00	1,48	1,60	36,9	39,9	50	0,049	0,99951
Парк Гагарина	2,00	0,38	0,31	9,46	7,81	50	0,011	0,99989
Черв. Тракт	2,00	0,68	0,79	16,9	19,9	50	0,014	0,99986
Сквер Немцова	2,00	1,55	1,61	38,8	40,3	50	0,039	0,99961
Сквер юристов	2,00	4,24	4,16	106	104	50	0,039	0,99961
Гилевская роща парковка	2,00	0,63	0,68	15,7	17,0	50	0,036	0,99964
Сквер нефтяников	2,00	2,01	1,98	50,2	49,6	50	0,103	0,99897
Сквер заречный	2,00	2,38	2,49	59,4	62,2	50	0,046	0,99954
Затюменский - ул. Аккумуляторная	2,00	2,10	1,89	52,6	47,2	50	0,05	0,99950
Гилевская роща	2,00	2,15	2,07	53,8	51,7	50	0,052	0,99948
Лесобаза	2,00	2,39	2,23	59,9	55,6	50	0,017	0,99983

Таблица А.3 - Содержание ионов кадмия в почве г. Тюмени

Район	m, г	C1, мкг/мл	C2, мкг/мл	C1, млн-1	C2, млн-1	V, мл	q, %	K
Бабарынка №2	2,00	0,030	0,031	0,74	0,76	50	0,012	0,9999
Александровский сад	2,00	0,030	0,033	0,74	0,83	50	0,026	0,9997
Сквер Комсомольский	2,00	0,053	0,050	1,31	1,26	50	0,03	0,9997
Бабарынка №1	2,00	0,049	0,059	1,21	1,47	50	0,036	0,9996
Республики-Тулская	2,00	0,042	0,058	1,04	1,46	50	0,048	0,9995
Сквер авиаторов	2,00	0,048	0,053	1,2	1,33	50	0,07	0,9993
50 лет ВЛКСМ	2,00	0,038	0,038	0,95	0,96	50	0,047	0,9995
Автовокзал	2,00	0,051	0,063	1,28	1,58	50	0,052	0,9995
Лог Тюменки	2,00	0,038	0,040	0,94	1,00	50	0,041	0,9996
Березовая роща	2,00	0,045	0,054	1,11	1,36	50	0,074	0,9993
Затюменский - ул. Ямская	2,00	0,055	0,063	1,37	1,58	50	0,069	0,9993
Жд вокзал сквер	2,00	0,040	0,059	1,00	1,48	50	0,049	0,9995
Парк Гагарина	2,00	0,031	0,043	0,78	1,07	50	0,011	0,9999
Черв. Тракт	2,00	0,033	0,055	0,83	1,37	50	0,014	0,9999
Сквер Немцова	2,00	0,020	0,022	0,49	0,56	50	0,039	0,9996
Сквер юристов	2,00	0,045	0,057	1,13	1,43	50	0,039	0,9996
Гилевская роща парковка	2,00	0,059	0,065	1,46	1,63	50	0,036	0,9996
Сквер нефтяников	2,00	0,028	0,033	0,69	0,83	50	0,103	0,9990
Сквер заречный	2,00	0,046	0,055	1,15	1,37	50	0,046	0,9995
Затюменский - ул. Аккумуляторная	2,00	0,035	0,036	0,87	0,9	50	0,05	0,9995
Гилевская роща	2,00	0,051	0,063	1,26	1,57	50	0,052	0,9995
Лесобаза	2,00	0,050	0,049	1,26	1,21	50	0,017	0,9998

Таблица А.4 - Содержание ионов свинца в почве г. Тюмени

Район	m, г	C1, мкг/мл	C2, мкг/мл	C1, млн-1	C2, млн-1	V, мл	q, %	K
Бабарынка №2	2,00	1,32	1,49	33,0	37,2	50	0,012	0,9999
Александровский сад	2,00	1,71	1,69	42,8	42,3	50	0,026	0,9997
Сквер Комсомольский	2,00	1,71	1,85	42,8	46,1	50	0,03	0,9997
Бабарынка №1	2,00	2,81	2,79	70,2	69,7	50	0,036	0,9996
Республики-Тюльская	2,00	0,96	1,06	24,1	26,6	50	0,048	0,9995
Сквер авиаторов	2,00	2,56	2,61	64,0	65,2	50	0,07	0,9993
50 лет ВЛКСМ	2,00	1,53	1,61	33,0	37,2	50	0,047	0,9995
Автовокзал	2,00	1,85	1,94	42,8	42,3	50	0,052	0,9995
Лог Тюменки	2,00	1,26	1,33	42,8	46,1	50	0,041	0,9996
Березовая роща	2,00	0,92	1,11	70,2	69,7	50	0,074	0,9993
Затюменский - ул. Ямская	2,00	1,35	1,60	24,1	26,6	50	0,069	0,9993
Жд вокзал сквер	2,00	0,95	1,04	64,0	65,2	50	0,049	0,9995
Парк Гагарина	2,00	0,93	1,05	38,3	40,3	50	0,011	0,9999
Черв. Тракт	2,00	0,84	0,86	46,1	48,4	50	0,014	0,9999
Сквер Немцова	2,00	1,49	1,54	31,6	33,3	50	0,039	0,9996
Сквер юристов	2,00	7,70	7,26	23,0	27,7	50	0,039	0,9996
Гилевская роща парковка	2,00	0,98	1,06	33,8	40,0	50	0,036	0,9996
Сквер нефтяников	2,00	1,60	1,69	23,8	26,1	50	0,103	0,9990
Сквер заречный	2,00	1,12	1,29	23,3	26,3	50	0,046	0,9995
Затюменский - ул. Аккумуляторная	2,00	9,22	9,30	21,1	21,6	50	0,05	0,9995
Гилевская роща	2,00	1,29	1,35	37,2	38,6	50	0,052	0,9995
Лесобаза	2,00	2,02	1,91	192	181	50	0,017	0,9998

Таблица А.5 - Содержание ионов марганца в почве г. Тюмени

Район	m, г	C1, мкг/мл	C2, мкг/мл	C1, млн-1	C2, млн-1	V, мл	q, %	K
Бабарынка №2	2,00	1,79	1,75	448	437	50	0,012	0,9999
Александровский сад	2,00	2,40	2,14	600	536	50	0,026	0,9997
Сквер Комсомольский	2,00	1,77	1,87	442	468	50	0,03	0,9997
Бабарынка №1	2,00	2,73	2,58	683	644	50	0,036	0,9996
Республики-Тулская	2,00	2,58	2,32	644	580	50	0,048	0,9995
Сквер авиаторов	2,00	2,42	2,65	604	663	50	0,07	0,9993
50 лет ВЛКСМ	2,00	2,80	2,56	701	639	50	0,047	0,9995
Автовокзал	2,00	2,59	2,49	646	622	50	0,052	0,9995
Лог Тюменки	2,00	3,50	3,20	873	799	50	0,041	0,9996
Березовая роща	2,00	2,44	2,68	609	669	50	0,074	0,9993
Затюменский - ул. Ямская	2,00	3,29	3,69	821	921	50	0,069	0,9993
Жд вокзал сквер	2,00	2,75	3,10	688	775	50	0,049	0,9995
Парк Гагарина	2,00	2,03	2,06	507	514	50	0,011	0,9999
Черв. Тракт	2,00	1,62	1,72	406	430	50	0,014	0,9999
Сквер Немцова	2,00	3,26	3,39	815	847	50	0,039	0,9996
Сквер юристов	2,00	2,44	2,54	610	635	50	0,039	0,9996
Гилевская роща парковка	2,00	1,60	1,69	399	423	50	0,036	0,9996
Сквер нефтяников	2,00	2,71	2,66	678	665	50	0,103	0,9990
Сквер заречный	2,00	2,69	2,66	671	664	50	0,046	0,9995
Затюменский - ул. Аккумуляторная	2,00	3,07	2,98	767	744	50	0,05	0,9995
Гилевская роща	2,00	4,90	4,72	1223	1179	50	0,052	0,9995
Лесобаза	2,00	1,58	1,30	395	325	50	0,017	0,9998

Таблица А.6 - Содержание ионов железа в почве г. Тюмени

Район	m, г	C1, мкг/мл	C2, мкг/мл	C1, млн-1	C2, млн-1	V, мл	q, %	K
Бабарынка №2	2,00	23,1	25,6	28852,6	31968,9	50	0,012	0,9999
Александровский сад	2,00	40,2	41,6	50265,8	51924,5	50	0,026	0,9997
Сквер Комсомольский	2,00	21,0	21,9	26213,9	27417,5	50	0,03	0,9997
Бабарынка №1	2,00	110	111	136945	139257	50	0,036	0,9996
Республики-Тулская	2,00	41,3	42,0	51556,5	52520,7	50	0,048	0,9995
Сквер авиаторов	2,00	51,7	50,2	64585,3	62756,7	50	0,07	0,9993
50 лет ВЛКСМ	2,00	80,1	84,5	100108	105541	50	0,047	0,9995
Автовокзал	2,00	185	199	231500	248717	50	0,052	0,9995
Лог Тюменки	2,00	82,1	86,0	102595	107440	50	0,041	0,9996
Березовая роща	2,00	74,0	78,7	92488,5	98311,1	50	0,074	0,9993
Затюменский - ул. Ямская	2,00	71,8	72,5	89665,5	90504,4	50	0,069	0,9993
Жд вокзал сквер	2,00	56,7	61,6	70791,2	76992	50	0,049	0,9995
Парк Гагарина	2,00	14,8	14,3	18501,2	17822,8	50	0,011	0,9999
Черв. Тракт	2,00	19,5	19,9	24350,4	24838,5	50	0,014	0,9999
Сквер Немцова	2,00	73,5	71,9	91801,1	89828,8	50	0,039	0,9996
Сквер юристов	2,00	89,0	87,2	111228	108979	50	0,039	0,9996
Гилевская роща парковка	2,00	19,5	19,9	24314,6	24863,5	50	0,036	0,9996
Сквер нефтяников	2,00	66,8	65,9	83401,8	82296,6	50	0,103	0,9990
Сквер заречный	2,00	74,6	71,5	93262,7	89309,9	50	0,046	0,9995
Затюменский - ул. Аккумуляторная	2,00	91,9	90,7	114812	113379	50	0,05	0,9995
Гилевская роща	2,00	48,0	51,9	59962,1	64809,6	50	0,052	0,9995
Лесобаза	2,00	37,3	36,4	46592,1	45524,6	50	0,017	0,9998