

УДК 631.41:550.4:504.054

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ (НА ПРИМЕРЕ КРАСНОУРАЛЬСКОГО ПРОМУЗЛА)

Шабанов Михаил Викторович¹,
geohim.spb@gmail.com

Маричев Максим Сергеевич¹,
m.s.marichev@yandex.ru

¹ Санкт-Петербургский государственный аграрный университет,
Россия, 196601, г. Санкт-Петербург, г. Пушкин, Петербургское шоссе, 2.

Актуальность. С развитием индустриального общества почвы все в большей степени подвержены воздействию различных техногенных факторов, что приводит к нарушению их функционала, в том числе и влиянию на продуктивность, рост и развитие представителей флоры и фауны. В районах функционирования комбинатов горноперерабатывающей промышленности особенно важно следить за изменением почв и их общего экологического состояния. Образование аномальных областей с высоким содержанием тяжелых металлов в почвах приводит к видоизменению типов почв и как следствие к утрате экономического потенциала их использования.

Цель: установление путей образования аномалий в зоне воздействия горнометаллургического комбината ООО «Святогор», расположенного в окрестностях города Красноуральск, Свердловской области.

Объекты: почвы прилегающей территории в районе функционирования горнометаллургического комбината (окрестности города Красноуральск, Свердловская область).

Методы. В азотнокислых почвенных вытяжках определялось валовое содержание Zn, Cd, Pb, Cu методом инверсионной вольтамперометрии. По полученным данным анализа проводилась выборка данных, статистическая обработка, расчет порога аномальности и дальнейшее построение диаграмм распространения аномальных областей с наложением на карту местности по методу радиальных базисных функций.

Результаты. Согласно полученным данным концентраций тяжелых металлов в почве и построенным диаграммам аномальных зон определены пороги аномальных концентраций (мг/кг): Cd=0,3; Zn=71,8; Pb=31,0; Cu=176,5. Аномальные зоны с превышением пороговых концентраций сосредоточены в районе комбината и локальными участками в северо-восточном направлении. К иллювиальной части профиля аномальное содержание всех металлов снижается и сосредоточено лишь в местах вблизи источника эмиссии выбросов комбината. В верхних почвенных горизонтах концентрации превышают порог аномальности в десятки раз. Полученные аномальные значения подтверждают увеличение фоновых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди в почвах исследуемой территории.

Ключевые слова:

Техногенез, аномальные зоны, тяжёлые металлы, почвы, Красноуральск.

Введение

Формирование геохимического фона складывается за счет образования в литологических областях рудородных тел, появляющихся при образовании различных групп и структур тектонических компонентов. В данных областях перераспределение химических элементов идет по всей проекции оруденения и с частичным переходом в сопряженные с ними среды. В результате геохимический фон может быть сильно завышен. Тем не менее стабильность функционирования литологических систем в таких областях не нарушается, так как миграционный цикл обеспечивается протеканием естественных геохимических процессов. В свою очередь, в районах интенсивной техногенной нагрузки, таких как территории функционирования предприятий цветной металлургии, также фиксируется завышенный геохимический фон элементов, среди которых значительную долю занимают металлы халькофильного ряда. Отличительной особенностью формирования геохимического состава территорий вблизи таких предприятий является постоянный принос высоких концентраций металлов с техногенными потоками, поступающими за более короткие временные сроки, в сравнении с участками

естественно сформированного высокого геохимического фона. На пути распространения техногенных потоков почва является одной из главных природных тел, аккумулирующих в себе поллютанты, из которых наиболее распространенными при деятельности предприятий цветной металлургии являются Zn, Cu, Pb, Cd [1–5]. Основным источником поступления данных загрязнителей и путем миграции в почву являются аэропромвыбросы, что также отмечается исследователями таких стран, как Россия, Канада, США, Франция, Китай и др. [5–17].

Одной из актуальных и приоритетных задач современного почвоведения является поиск и создание эффективных методов очистки загрязненных почв, в связи с чем необходимо проведение детальных исследований, отражающих и характеризующих специфику поведения поллютантов в почвах. Формирование геохимических аномалий тяжелых металлов в природных и антропогенных ландшафтах может проходить по различным сценариям, в связи с чем цель данной работы заключается в установлении путей образования почвенно-геохимических аномалий в условиях природных и антропогенных ландшафтов в зоне воздействия горнометаллургического комбината.

Объект и методы исследования

Район исследования располагается в северной части Свердловской области (Россия) на территории Красноуральского промузла, относящегося к среднеуральскому региону, Восточно-Тагильской зоны Тагило-Магнитогорского прогиба таежно-лесной зоны.

Объектом исследования являются почвы территории Красноуральского промузла в окрестностях комбината ОАО «Святогор». Рельеф района относится к полого-увалистому типу [18]. В ходе работ проводилась закладка почвенных разрезов по схеме, изображенной на рис. 1.

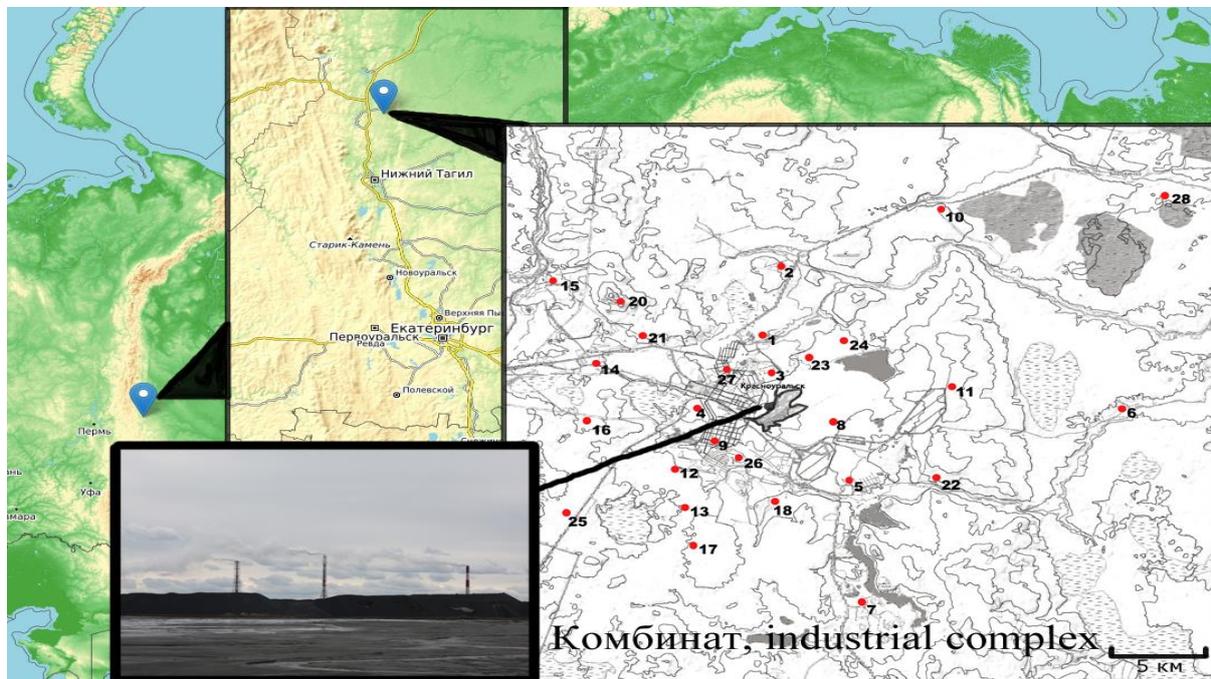


Рис. 1. Территория района работ (Красноуральский промузл)

Fig. 1. Territory of the work area (Krasnouralsky industrial complex)

Район работ затрагивает различные компоненты ландшафтов, изображенные на рис. 2. Участки, отдаленные более чем на 8 км от комбината (рис. 2, п. 1, 2), как в лесных, так и лугово-полевых провинциях, характеризуются отсутствием видимых нарушений изменения экосистем. С приближением к комбинату на расстояние порядка 4–8 км визуально наблюдается изреженность в древостое лесных угодий и уменьшение проективного покрытия травянистой растительности (рис. 2, п. 3, 4). В селитебных районах (рис. 2, п. 5, 6) также визуально наблюдается угнетение растительности, а с приближением к комбинату ближе чем на 1 км (рис. 2, п. 7, 8) растительность представлена лишь единичными видами или же вовсе отсутствует.

На исследуемой территории почвы преимущественно дерново-подзолистые и подзолистые тяжелосуглинистые, подстилаемые делювием с выветрелым щебнем местных пород (Luvisols Abruptic Albic, Podzols Abruptic Albic) [19, 20]. Подзолистые почвы дифференцированы на ряд горизонтов O-EL_(g)-BT_(g), дерново-подзолистые дифференцированы на O-AY-BEL-BT_{1(g)}-BT_{2(g)}. Данные почвы характеризуются темно-серой окраской гумусово-аккумулятивных горизонтов (AY), белесовато-пепельной для элювиальных (EL), сменяющейся с глубиной на светло-серую (BEL) и коричневато-охристую (BT). Нижние иллювиальные горизонты часто оглеены. Структура сменяется от комковатой (AY) до призматической (BT).

Отбор почвенных образцов проводился согласно ГОСТ 17.4.4.02.2017 [21].

В азотнокислой почвенной вытяжке с помощью метода инверсионной вольтамперометрии в отобранных образцах по всей почвенной толще разреза определялось валовое содержание Zn, Cu, Cd, Pb, согласно методике МУ 31-11/05, внесённой в Федеральный реестр методик измерений под номером: ФР.1.31.2005.02119.

Расчет фоновых концентраций проводился с выявлением закона распределения и дальнейшей выборкой данных с последующим подсчетом среднеквадратичных логарифмов отклонений для материнской породы и для верхней почвенной толщи 0–15 см. Фоновое содержание в материнской породе составляет (мг/кг): Zn=15,9; Cd=0,009; Pb=14,1; Cu=23,1.

Аномальное содержание рассчитывалось исходя из критериев распределения металлов лишь в верхней почвенной толще серогумусовых горизонтов на глубине 0–15 см и нижних иллювиальных горизонтов, прилегающих к материнской породе на 70–80 см, как горизонтов, наиболее отчетливо отражающих степень поступления и характер миграции тяжелых металлов в почве.

Математическая обработка и методика расчёта порога аномальности производилась согласно логнормальному закону распределения. Согласно полученным критериям статистического закона, характеристика уровня отклонений от среднearифметического значения (S) рассчитывалась по формуле:

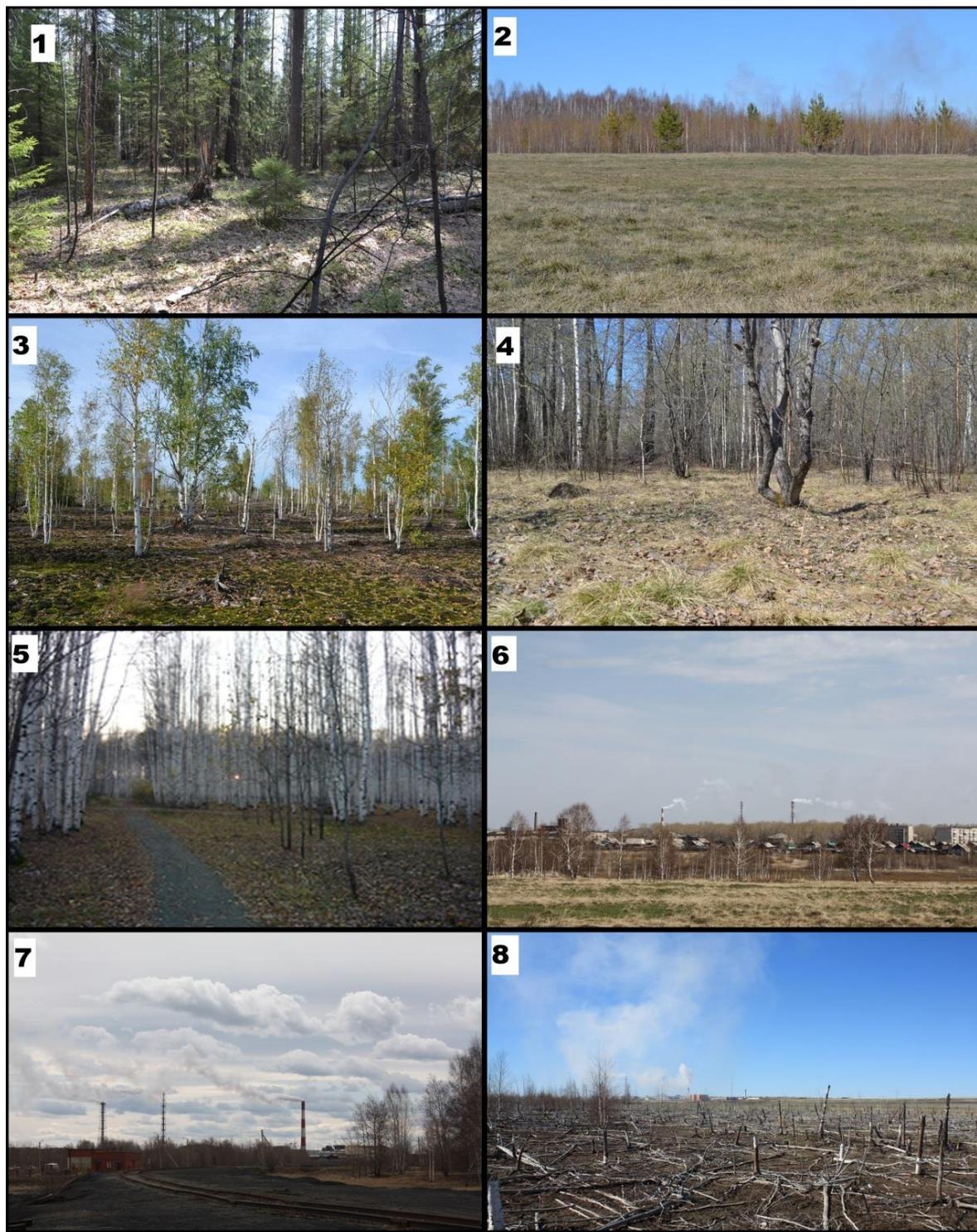


Рис. 2. Ландшафты исследуемой территории: 1, 2 – в отдалении от комбината более 8 км; 3, 4 – на расстоянии 4–8 км от комбината; 5, 6 – селитебные ландшафты в 1–2 км от комбината; 7, 8 – менее 1 км от комбината

Fig. 2. Landscapes of the studied territory: 1, 2 – at a distance of more than 8 km from the industrial complex; 3, 4 – at a distance of 4–8 km from the industrial complex; 5, 6 – residential landscapes in 1–2 km from the industrial complex; 7, 8 – less than 1 km from the industrial complex

$$S_{lg} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\lg x - \overline{\lg x})^2}{N-1}},$$

где $\overline{\lg x}$ – среднеарифметическое значение логарифмов содержаний элемента; $\lg x$ – значение логарифмов содержания i -го элемента; N – количество проб.

Следующей, немаловажной, задачей является расчет стандартного отклонения (ε), используемого в поиске величины порога аномальности. Значения (ε) определялись как антилогарифм стандартного отклонения десятичных логарифмов содержаний элементов:

$$\varepsilon = \text{ant } \lg S_{lg}.$$

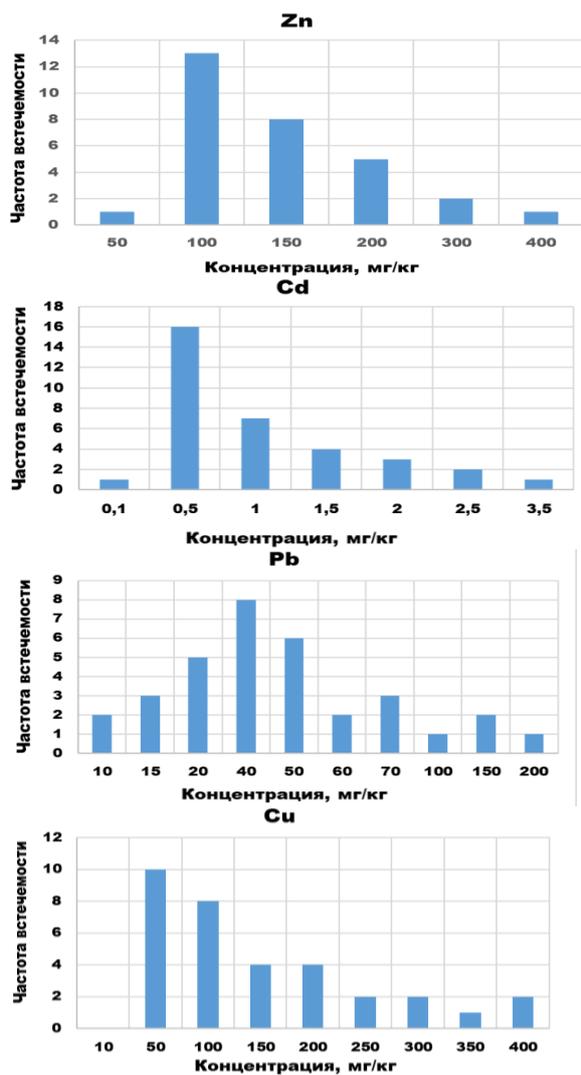


Рис. 3. Частота встречаемости валового содержания металлов в верхних горизонтах, построение гистограмм распределения

Fig. 3. Frequency of occurrence of the gross metal content in the upper horizons, construction of histograms of distribution

Выявление самих геохимических аномалий производилось согласно полученным критериям расчётов стандартного отклонения и фонового содержания при логнормальном распределении, с учетом которого рассчитывался порог аномальности (C_a):

$$C_a = C_{\phi} \times \varepsilon^{\sqrt[3]{m}},$$

где m – количество учитываемых проб; C_{ϕ} – фоновые концентрации элементов

Величины концентраций элементов, превышающие порог аномальности, свидетельствуют о наличии геохимических аномалий и накоплении металлов в данной области. Построение карт геохимических аномалий проводилось в геоинформационной системе Golden Software Surfer 12 по методу радиальных базисных функций (Radial Basis Functions), характеризующемуся как один из лучших методов построения диаграмм распределения на ровной поверхности через экспериментальные точки.

Результаты и их обсуждение

Формирование аномальных областей тяжелых металлов в почве на территории исследования обуславливается мощностью техногенных аэропромышленных выбросов комбината, а значение порога аномальности будет складываться из ряда факторов. На данный момент нормативные показатели предельно допустимых концентраций валового содержания в почве по цинку, кадмию и меди в России отсутствуют. Для свинца ПДК составляет: 32,0 мг/кг (песчаные и супесчаные); 65,0 мг/кг (в кислых $pH_{KCL} < 5,5$, суглинистых и глинистых); 130,0 мг/кг (близких к нейтральным и нейтральным, $pH_{KCL} > 5,5$, суглинистых и глинистых). Из-за своей неоднородности и отсутствия единого документа, обеспечивающего контроль за величиной данных тяжелых металлов в почвах, общепринято при исследовании и мониторинге уровня загрязнения почв сравнивать концентрации с фоновыми значениями исследуемой территории.

При расчете фоновых концентраций валового содержания в верхних горизонтах почв (рис. 3) определены следующие значения (таблица).

Таблица. Фоновые концентрации тяжелых металлов в почвах исследуемого района и их кларковое содержание в Земной коре

Table. Background concentrations of heavy metals in the soils of the studied area and their clark content in the Earth's crust

Элемент Element	Фоновые концентрации в верхних горизонтах исследуемых почв, мг/кг Background concentrations in the upper horizons of the studied soils, mg/kg	Кларк в Земной коре, мг/кг Clark in the Earth's crust, mg/kg			
		А.П. Виноградов A.P. Vinogradov [22]	Н. Гринвуд, А. Эрншо N. Greenwood, А. Еарншоу [23]	R.L. Rudnik, S. Gao [24]	Н.А. Григорьев N.A. Grigoriev [25]
Zn	90,3±1,8	83,0	76,0 ... 100,0	75	75
Cd	0,5±0,01	0,13		0,06	0,64
Pb	30,9±0,4	16,0	13,0	–	–
Cu	53,7±1,5	16,0	13,0	27	39

Кадмий. На территории Красноуральского промузла в ходе проведения мониторинга почв другими исследователями содержание кадмия было ниже предела обнаружений [26]. В свою очередь, ряд ученых [12, 27] отмечают высокие концентрации данного металла в верхних частях почвы.

В ходе исследования по наличию аномальных областей кадмия в районе Красноуральского промузла выявлено, что участки с номерами отбора проб № 1, 2, 6, 7, 15, 17 и 25 имеют пределы концентраций кадмия ниже порога аномальности, равного 0,3 мг/кг (рис. 4). В слоях от 0 до 15 см серогумусовых горизонтов почв выявлены аномально высокие концентрации кадмия. В районах техногенно нарушенных областей (разрезы № 5, 11 и 24) и участков, лишенных древесной растительности (разрезы № 20 и 27), образуются ореолы рассеивания, превышающие порог аномальности. Для данных районов в верхней части почвенного профиля высокие концентрации металла обусловлены макси-

мальной сорбцией кадмия с гумусовыми веществами. Дополнительным фактором к аккумуляции в верхней части профиля служит высокая доля физической глины в данных почвах, что также отмечается в исследованиях С.А. Горбатова [28].

Как изложено в работах В.В. Наркисовой [29], в геологическом отношении в строении Красноуральской свиты кадмий находится в малом количестве, ниже предела обнаружений. Тем не менее в нижней части профиля порог аномальности для кадмия на глубине 70–80 см составляет 0,29 мг/кг. В отличие от

верхних, в иллювиальных горизонтах исследуемых почв превышения порога аномальности зафиксированы лишь в районе разреза № 7. Повышению мобильности данного металла способствует кислая реакция среды [27], наблюдаемая в профиле почвы. Аналогичные закономерности отмечены в работах В.С. Путилиной [30]. Другие исследуемые районы лишены аномально высоких концентраций в иллювиальной части профиля почв, вероятно, из-за более высокой адсорбции и наличия более ёмких геохимических барьеров в верхних частях почв.

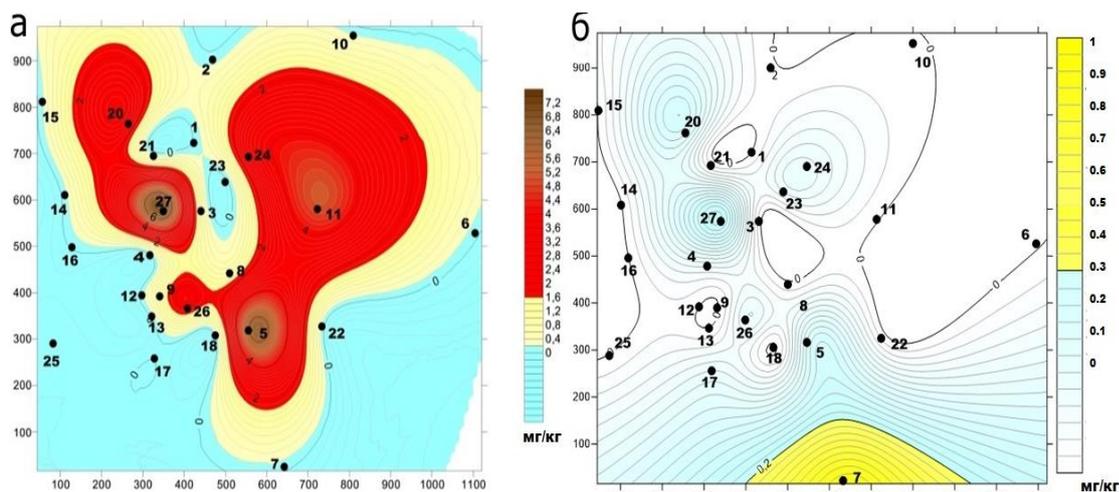


Рис. 4. Кадмий. Геохимические аномалии: а) гумусово-аккумулятивные горизонты (0–15 см); б) иллювиальные горизонты (70–80 см)

Fig. 4. Cadmium. Geochemical anomalies: a) humus-accumulative horizons (0–15 cm); б) illuvial horizons (70–80 cm)

Цинк. В физико-химическом отношении поведение цинка в почве схоже с кадмием [31]. В результате математической обработки полученных данных анализа выявлен порог аномальности для цинка – 71,8 мг/кг, что на 20 % меньше фоновых концентраций и кларковых значений (таблица). Аномальные ореолы рассеивания в большей степени формируются в серогумусовых горизонтах в районах импактной зоны (рис. 5, разрез № 8) с максимальными концентрациями 2400 мг/кг. В результате образования ано-

мальных зон данные районы техногенно преобразовываются и лишены растительного покрова [32]. Более обширная зона образования аномалий цинка связана с большей дальностью переноса газопылевыми выбросами комбината [33]. При одновременно высоких концентрациях с другими металлами сорбционные способности цинка могут ослабевать, особенно при высоких концентрациях меди в почве. Данная особенность описывается в работах В.С. Путилиной [30].

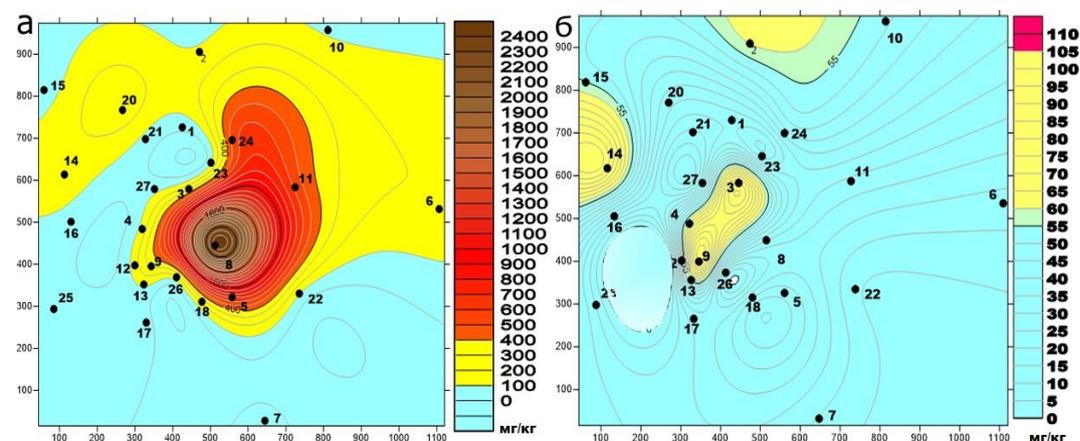


Рис. 5. Цинк. Геохимические аномалии: а) гумусово-аккумулятивные горизонты (0–15 см); б) иллювиальные горизонты (70–80 см)

Fig. 5. Zinc. Geochemical anomalies: a) humus-accumulative horizons (0–15 cm); б) illuvial horizons (70–80 cm)

В иллювиальных горизонтах почв на глубине 70–80 см порог аномальности составляет 59,4 мг/кг. На исследуемой территории превышение значений порога аномальности зафиксировано в районе разрезов № 2, 3, 4, 9, 12 и 14. Низкие значения радиальной дифференциации, кислая реакция среды и невысокая конкурентная способность адсорбции характеризуют способность миграции данного металла в профиле почв и его наличие в нижней части профиля. В геологическом отношении в породах данной территории присутствует цинк, но его концентрации не превы-

шают средних значений в почвах Земли по Виноградову [22].

Свинец. В ходе проведенных нами расчетов значений порога аномальности в верхней части почв 0–15 см в серогумусовых горизонтах составляет 34,0 мг/кг (таблица). Основные аномальные зоны с высоким содержанием свинца приурочены к территориям импактной зоны [19]. Максимальные концентрации, более чем 2000,0 мг/кг, зафиксированы в районе разреза № 8. В данном районе находится максимальный ореол рассеивания, концентрации превышают фон более чем в 150 раз (рис. 6).

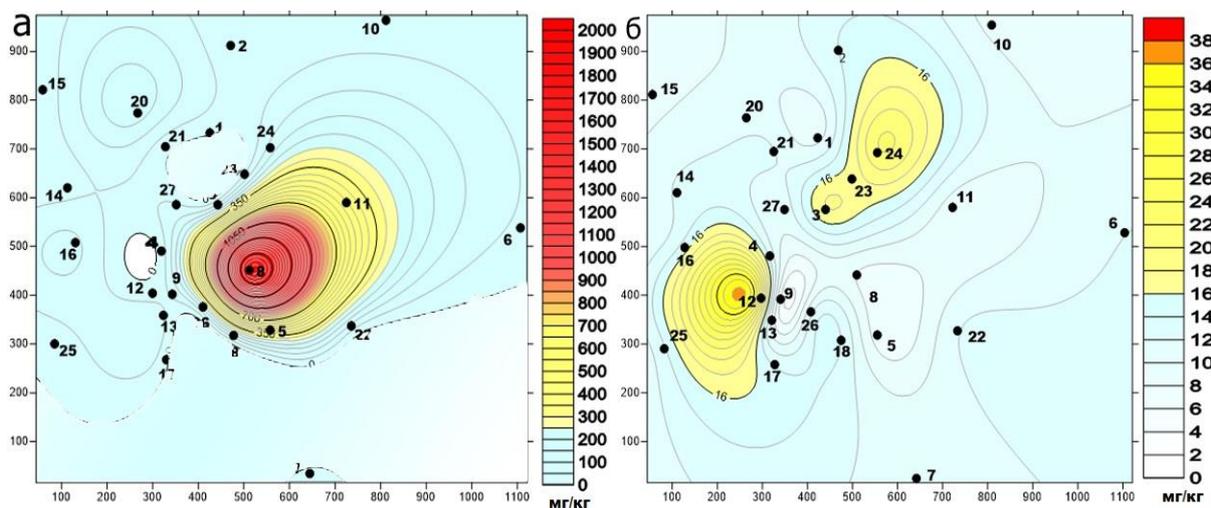


Рис. 6. Свинец. Геохимические аномалии: а) гумусово-аккумулятивные горизонты (0–15 см); б) иллювиальные горизонты (70–80 см)

Fig. 6. Plumbum. Geochemical anomalies: a) humus-accumulative horizons (0–15 cm); б) illuvial horizons (70–80 cm)

На данных техногенно-нарушенных территориях за счет активных эоловых процессов осуществляется дополнительный массоперенос мелкодисперсных фракций.

В нижней части профиля в иллювиальных горизонтах, на глубине 70–80 см, порог аномальности в разы меньше, чем в серогумусовых, и составляет 15,8 мг/кг. Тем не менее происходит образование аномальных ореолов рассеивания в районе разрезов № 3, 4, 12, 13, 16 и 24. Образование аномальных зон связано, вероятно, с активными процессами миграции вниз по профилю с гумусовыми кислотами. Как отмечали в своих работах Г.М. Варшал [34] и В.С. Савенко [35], соединения свинца с гуминовыми кислотами в процессах миграции активно сорбируются алюмосиликатами, которых большое количество в иллювиальной части профиля.

Медь. Полученные нами расчетные значения порога аномальности для верхней толщи исследуемых почв от 0 до 15 см – 176,5 мг/кг, что является выше фона в 3,3 раза (таблица).

Один из наиболее обширных ореолов рассеивания зафиксирован в импактной зоне в районе разрезов № 3, 8 и 11 с максимальными концентрациями в данных областях от 1200,0 до 2400,0 мг/кг (рис. 7).

В иллювиальных горизонтах, на глубине 78–80 см, пороговые значения аномального содержания меди составляют 78,7 мг/кг. Яркий ореол рассеивания наблюда-

ется в районе разреза № 23. Аномальное содержание в данном районе, вероятно, связано с полной сорбцией меди путем образования прочно связанных специфически сорбированных соединений в верхних горизонтах, а также с миграцией разрушенных соединений, образованных путем неспецифической сорбции, и их переход в прочносвязанные в иллювиальной части почвы.

Формирование аномальных зон с высокими концентрациями тяжелых металлов в большей степени связано с действием различного рода экзогенных процессов наряду с обильно поступающими техногенными потоками комбината. Так, под действием миграции происходит массоперенос соединений тяжелых металлов из верхних почвенных горизонтов в иллювиальные.

Среди способности в образовании геохимически аномальных зон наблюдается неоднородность из ряда исследуемых халькофильных элементов. В серогумусовых горизонтах в большей степени концентрируются кадмий и цинк, вероятно, за счет сходства в строении их электронных орбиталей и образовании связей, данные металлы частично замещают двухвалентные ионы из почвенно-поглощающего комплекса. Свинец и медь в большей степени образуют органо-минеральные комплексы и как следствие вместе с гумусовыми кислотами могут в большей степени мигрировать внутри профиля, образуя аномальные зоны в иллювиальных горизонтах.

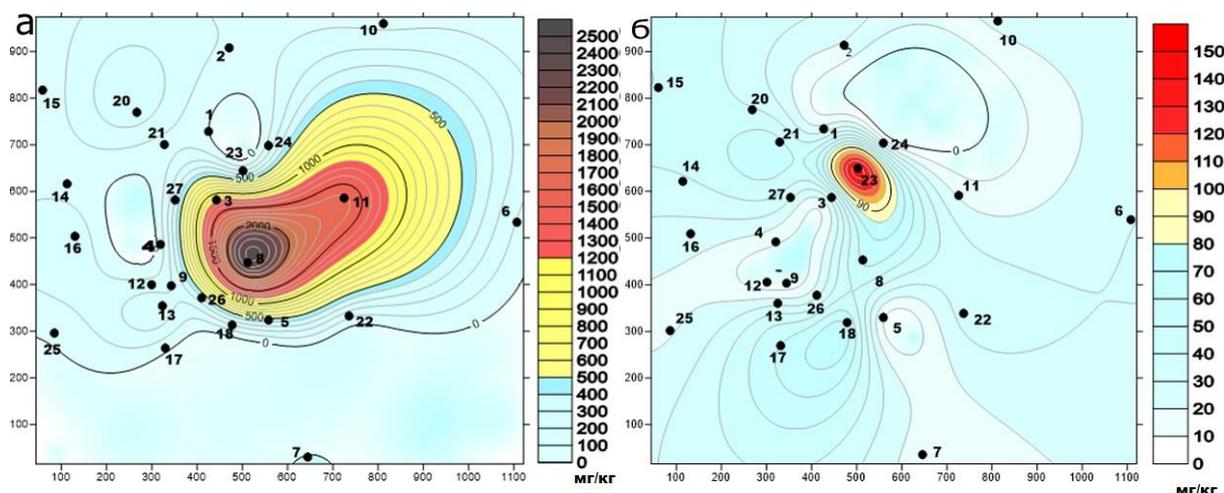


Рис. 7. Медь. Геохимические аномалии: а) гумусово-аккумулятивные горизонты (0–15 см); б) иллювиальные горизонты (70–80 см)

Fig. 7. Copper. Geochemical anomalies: a) humus-accumulative horizons (0–15 cm); б) illuvial horizons (70–80 cm)

Выводы

В результате проведенных исследований выявлен ряд геохимически аномальных зон, содержащих в себе высокие концентрации исследуемых тяжелых металлов. Так, основные области аномально высоких концентраций локализованы преимущественно вблизи комбината. Внутривершинная дифференциация характеризуется аккумуляцией тяжелых металлов в верхней почвенной толще 0–15 см, в серо-гумусовых горизонтах. В нижних иллювиально-текстурных, на глубине 70–80 см, аномальные зоны значительно уменьшаются и проявляются более точно в пространственном изменении.

В ходе работ выявлены значения порогов аномальности для верхней толщи почвы (мг/кг) – 0–15 см:

Zn=90,4; Cd=0,5; Pb=30,9; Cu=53,7. Для нижней, на глубине 70–80 см, порог аномальности (мг/кг): Zn=15,9; Cd=0,009; Pb=14,1; Cu=23,1.

Среди металлов кадмий образует более обширные аномальные зоны с концентрациями, превышающими порог аномальности в 10–20 раз для верхних горизонтов, в иллювиально-текстурных горизонтах превышения в 2 раза лишь в одной локальной области. Цинк, свинец и медь превышают порог аномальности в сотни раз в верхних горизонтах и в десятки в нижних. В результате построения карт распределения геохимических аномалий выявлена пространственная неоднородность распределения уровня загрязнения исследуемыми металлами почв.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Загрязнение почв выбросами предприятий цветной металлургии / Ю.Н. Водяницкий, Е.В. Плеханова, Е.В. Прокопович, А.Т. Савичев // Почвоведение. – 2011. – № 2. – С. 240–249.
2. Barkan V.Sh., Lyanguzova I. V. Concentration of heavy metals in dominant moss species as an indicator of aerial technogenic load // Russian Journal of Ecology. – 2018. – V. 49. – № 2. – P. 128–134. URL: <https://doi.org/10.1134/S1067413618020030> (дата обращения 05.05.2022).
3. Liu Z., Liu Y. Does anthropogenic land use change play a role in changes of precipitation frequency and intensity over the Loess Plateau of China // Remote Sens. – 2018. – V. 10. – № 1818. – P. 1–14. URL: <https://www.mdpi.com/2072-4292/11/13/1603> (дата обращения 05.05.2022).
4. Копылов И.С. Аномалии тяжелых металлов в почвах и снежном покрове города Перми как проявления факторов геодинамики и техногенеза // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 1. – С. 335–339.
5. Техногенное воздействие на окружающую среду в Российской Арктике на примере Норильского промышленного района / Н.В. Юркевич, И.Н. Ельцов, В.Н. Гуреев, Н.А. Мазов, Н.В. Юркевич, А.В., Еделев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 12. – С. 230–249.
6. Eittler V. Soil contamination near non-ferrous metal smelters: a review // Applied Geochemistry. – 2015. – V. 64. – P. 56–74. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S088329271530055X> (дата обращения 05.05.2022).
7. Ghayoraneh M., Qishlaqi A. Concentration, distribution and speciation of toxic metals in soils along a transect around a Zn/Pb smelter in the northwest of Iran // Journal of Geochemical Exploration. – 2017. – V. 180. – P. 1–14. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.05.007> (дата обращения 05.05.2022).
8. Groundwater co-contaminant behavior of arsenic and selenium at a lead and zinc smelting facility / R.T. Wilkin, T.R. Lee, D.G. Beak, R. Anderson, B. Burns // Applied Geochemistry. – 2018. – V. 89. – P. 255–264. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.12.011> (дата обращения 05.05.2022).
9. Vodyanitskii Y., Minkina T. Determination of the affinity of heavy metals to carrier phases in soils // Environmental Geochemistry and Health. – 2021. – P. 1–12. DOI: 10.1007/s10653-021-00938-7
10. Удачин В.Н., Вильямсон Б.Д., Рыков С.П. Фазовый состав пылей металлургических предприятий Южного Урала и их поведение в модельных опытах // Минералогия техногенеза. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2005. – С. 97–105.
11. Recognition of significant surface soil geochemical anomalies via weighted 3D shortest-distance field of subsurface orebodies: a case study in the Hongtoushan copper mine, NE China / W. Lifang, W. Xiangbin, Z. Baoyi, L. Xuefeng, H. Anshuo, M. Fei, D. Pengyao // Natural Resources Research. – 2019. – V. 28. – № 3. – P. 587–607. URL: <https://doi.org/10.1007/s11053-018-9410-7> (дата обращения 05.05.2022).
12. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety / G. Tóth, T. Hermann, M.R. Da Silva, L. Montanarella // Environ Int. – 2016. – № 88. – P. 299–309. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017> (дата обращения 05.05.2022).
13. Rodriguez-Eugenio N., McLaughlin M., Pennock D. Soil pollution: a hidden reality. – Rome: Food and Agriculture Organization, 2018. – 142 p.

14. Trace and toxic elements in the soils of different ecosystems of plateau areas of south Urals / I.G. Asylbaev, I.K. Khabirov, R.A. Lukmanov, A.N. Khasanov, I.M. Gabbasova // Polish Journal of Environmental Studies. – 2021. – V. 30. – № 3. – P. 2477–2487.
15. Liu G., Wang J., Xue W. Effect of the size of variable charge soil particles on cadmium accumulation and adsorption // Soils Sediments. – 2017. – № 17. – P. 2810–2821. URL: <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1712-6> (дата обращения 05.05.2022).
16. Воробьева Д.А., Гусева Н.В. Геохимическая характеристика почв территории с высокой азтехногенной нагрузкой // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 6. – С. 149–159.
17. Najafi S., Jalali M. Effect of heavy metals on pH buffering capacity and solubility of Ca, Mg, K, and P in non-spiked and heavy metal-spiked soils // Environmental Monitoring and Assessment, Springer Nature. – 2016. – V. 188. – № 342. – P. 2–11. URL: <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5329-9> (дата обращения 05.05.2022).
18. Шабанов М.В., Маричев М.С. Характер изменения кислотно-основных свойств почв в зоне техногенеза (на примере Красноуральского промузла) // Известия Уральского Горного Геологического Университета. – 2018. – № 1 (49). – С. 55–61.
19. Шабанов М.В., Маричев М.С. Изменение физико-химических свойств почв, подверженных техногенной нагрузке (на примере Красноуральского промузла) // Агрехимический вестник. – 2018. – № 6. – С. 19–25.
20. IUSS Working Group WRB. 2015. World reference base for soil resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Report. – Rome, 2014. – № 106. Food and Agriculture Organization. – 181 p
21. ГОСТ 17.4.4.02.2017. Охрана природы (ССОП). Почвы. – М.: Стандартинформ, 2018. – 10 с.
22. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–571.
23. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. в 2 т. / пер. с англ. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2008. – Т. 1. – 607 с.
24. Rudnic R.L., Gao S. Composition of the continental crust // Treatise on Geochemistry. The Crust. Elsevier Sci. – 2003. – V. 3. – P. 1–64.
25. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. – Екатеринбург: Уро РАН, 2009. – 382 с.
26. Бичукина И.А. Методические основы системы комплексного экологического мониторинга промышленной площадки медеплавильного комбината: на примере ОАО «Святогор»: дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Екатеринбург, 2008. – 159 с.
27. Водяницкий Ю.Н. Тяжёлые и сверхтяжёлые металлы и металлоиды в загрязнённых почвах. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2009. – 95 с.
28. Тобратов С.А., Попов В.И., Попова А.В. Факторы и закономерности миграции тяжелых металлов в лесных геосистемах Рязанского региона // Вопросы региональной географии и геоэкологии: Материалы региональной научно-практической конференции. Межвузовский сборник научных трудов. – Рязань: Изд-во Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина, 2007. – С. 84–114.
29. Наркисова В.В. Петрохимия позднеордовикских – раннедевонских базальтоидов южной части Тагильской зоны Среднего Урала.: дис. ...канд. геол.-минерал. наук. – М., 2005. – 167 с.
30. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции: аналитический обзор. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2009. – 155 с.
31. Kurdi F. Zinc and copper sorption and interaction in soils // Ibid. – 1983. – V. 47. – № 5. – P. 873–876.
32. Шабанов М.В., Маричев М.С. Оценка трансформации природно-территориальных комплексов при горнопромышленном техногенезе // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 3. – С. 90–99.
33. Сагт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
34. Гуминовые кислоты как природный комплексообразующий сорбент, концентрирующий тяжёлые металлы в объектах окружающей среды / Г.М. Варшал, Т.К. Велюханова, Д.Н. Чхетия и др., // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тезисы докладов Межд. Симпозиум. – М., 1999. – С. 51–53.
35. Савенко В.С., Савенко А.В. Экспериментальные методы изучения низкотемпературных геохимических процессов. – М.: ГЕОС, 2009. – 302 с.

Поступила 17.05.2022 г.

Информация об авторах

Шабанов М.В., кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, кафедра почвоведения и агрохимии им Л.Н. Александровой, Санкт-Петербургский государственный аграрный университет.

Маричев М.С., кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры почвоведения и агрохимии им Л.Н. Александровой, Санкт-Петербургский государственный аграрный университет.

UDC 631.41:550.4:504.054

GEOCHEMICAL ANOMALIES OF HEAVY METALS IN THE SOILS OF NATURAL AND ANTHROPOGENIC LANDSCAPES (ON THE EXAMPLE OF THE KRASNOURALSKY INDUSTRIAL COMPLEX)

Mikhail V. Shabanov¹,
geohim.spb@gmail.com

Maxim S. Marichev¹,
m.s.marichev@yandex.ru

¹ St. Petersburg State Agrarian University,
2, Peterburgskoe highway, Saint Petersburg, 196601, Russia.

Relevance. With the development of industrial society, soils are increasingly exposed to various man-made factors, which leads to a violation of their functionality, including the impact on productivity, growth and development of representatives of flora and fauna. In the areas of operation of mining processing plants, it is especially important to monitor changes in soils and their general ecological condition. The formation of abnormal areas with a high content of heavy metals in soils leads to a modification of soil types and, as a consequence, the loss of economic potential for their use.

Objective: to establish the ways of formation of anomalies in the impact zone of the mining and metallurgical combine LLC «Svyatogor», located in the vicinity of the city of Krasnouralsk, Sverdlovsk region.

Objects: soils of the adjacent territory in the area of operation of the mining and metallurgical combine (the vicinity of the city of Krasnouralsk, Sverdlovsk region).

Methods. In nitric acid soil extracts, the gross content of Zn, Cd, Pb, Cu was determined by inversion voltammetry. According to the obtained analysis data, data sampling, statistical processing, calculation of the anomaly threshold and further construction of diagrams of the distribution of anomalous areas with overlay on the terrain map using the method of radial basis functions were carried out.

Results. According to the obtained data on the concentrations of heavy metals in the soil and the diagrams of abnormal zones, the thresholds of abnormal concentrations are determined (mg/kg) Cd=0,3; Zn=71,8; Pb=31,0; Cu=176,5. Abnormal zones with exceeding threshold concentrations are concentrated in the area of the plant and local areas in the north-east direction. To the illuvial part of the profile, the abnormal content of all metals decreases and is concentrated only in places near the source of the plant's emissions. In the upper soil horizons, concentrations exceed the anomaly threshold by tens of times. The obtained anomalous values confirm an increase in background concentrations of zinc, cadmium, lead and copper in the soils of the studied area.

Key words:

Technogenesis, anomalous zones, heavy metals, soils, Krasnouralsk.

REFERENCES

- Vodyanitskii Y.N., Plekhanova E.V., Prokopovich E.V., Savichev A.T. Soil pollution by emissions of the enterprises of non-ferrous metallurgy. *Eurasian Soil Science*, 2011, vol. 44, no. 2, pp. 240–249. In Rus.
- Barkan V.Sh., Lyanguzova I. V. Concentration of heavy metals in dominant moss species as an indicator of aerial technogenic load. *Russian Journal of Ecology*, 2018, vol. 49, no. 2, pp. 128–134. Available at: <https://doi.org/10.1134/S1067413618020030> (accessed 5 May 2022).
- Liu Z., Liu Y. Does anthropogenic land use change play a role in changes of precipitation frequency and intensity over the loess plateau of China. *Remote Sens.*, 2018, vol. 10, no. 1818, pp. 1–14. Available at: <https://doi.org/10.3390/rs11131603> (accessed 5 May 2022).
- Kopylov I.S. Anomalii tyazhelykh metallov v pochvakh i snezhnom pokrove goroda Permi kak proyavleniya faktorov geodinamiki i tekhnogeneza [Anomalies of heavy metals in soils and snow cover of Perm as manifestations of geodynamics and technogenesis factors]. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2013, no 1, pp. 335–339.
- Yurkevich N.V., Elkov I.N., Gureev V.N., Mazov N.A., Yurkevich N.V., Edelev A.V. Technogenic impact on the environment in the Russian Arctic on the example of the Norilsk Industrial district. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 12, pp. 230–249. In Rus.
- Ettler V. Soil contamination near non-ferrous metal smelters: a review. *Applied Geochemistry*, 2015, vol. 64, pp. 56–74. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.020> (accessed 5 May 2022).
- Ghayoraneh M., Qishlaqi A. Concentration, distribution and speciation of toxic metals in soils along a transect around a Zn/Pb smelter in the northwest of Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, vol. 180, pp. 1–14. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.05.007> (accessed 5 May 2022).
- Wilkin R.T., Lee T.R., Beak D.G., Anderson R., Burns B. Groundwater co-contaminant behavior of arsenic and selenium at a lead and zinc smelting facility. *Applied Geochemistry*, 2018, vol. 89, pp. 255–264. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.12.011> (accessed 5 May 2022).
- Vodyanitskii Y., Minkina T. Determination of the affinity of heavy metals to carrier phases in soils. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021, pp. 1–12. DOI: 10.1007/s10653-021-00938-7
- Udachin V.N., Vilyamson B.D., Rykov S.P. Fazovy sostav pyley metallurgicheskikh predpriyatiy Yuzhnogo Urala i ikh povedenie v modelnykh opytakh [Phase composition of dusts of metallurgical enterprises of the Southern Urals and their behavior in model experiments]. *Mineralogiya tekhnogeneza* [Mineralogy of technogenesis]. Miass, IMin UrO RAN, 2005. pp. 97–105.
- Lifang W., Xiangbin W., Baoyi Z., Xuefeng L., Anshuo H., Fei M., Pengyao D. Recognition of significant surface soil geochemical anomalies via weighted 3D shortest-distance field of subsurface orebodies: a case study in the Hongtoushan copper mine, NE China. *Natural Resources Research*, 2019, vol. 28, no. 3, pp. 587–607. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11053-018-9410-7> (accessed 5 May 2022).
- Tóth G., Hermann T., Da Silva M.R., Montanarella L. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environ Int*, 2016, no. 88, pp. 299 – 309. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017> (accessed 5 May 2022).

13. Rodriguez-Eugenio N., McLaughlin M., Pennock D. *Soil pollution: a hidden reality*. Rome, Food and Agriculture Organization, 2018. 142 p.
14. Asylbaev I.G., Khabirov I.K., Lukmanov R.A., Khasanov A.N., Gabbasova I.M. Trace and toxic elements in the soils of different ecosystems of plateau areas of south Urals. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2021, vol. 30, no. 3, pp. 2477–2487.
15. Liu G., Wang J., Xue W. Effect of the size of variable charge soil particles on cadmium accumulation and adsorption. *Soils Sediments*, 2017, no. 17, pp. 2810–2821. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1712-6> (accessed 5 May 2022).
16. Vorobeva D.A., Guseva N.V. Geochemical characteristics of soils of the territory with a high technogenic load. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 6, pp. 149–159. In Rus.
17. Najafi S., Jalali M. Effect of heavy metals on pH buffering capacity and solubility of Ca, Mg, K, and P in non-spiked and heavy metal-spiked soils. *Environmental Monitoring and Assessment, Springer Nature*, 2016, vol. 188, no. 342, pp. 2–11. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5329-9> (accessed 5 May 2022).
18. Shabanov M.V., Marichev M.S. The nature of the change of acid-base properties of soils in the zone of technogenesis (on the example of Krasnouralskiy promote). *Izvestiya Uralskogo Gornogo Geologicheskogo Universiteta*, 2018, vol. 1 (49), pp. 55–61. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2018-1-55-61> (accessed 5 May 2022).
19. Shabanov M.V., Marichev M.S. Izmenenie fiziko-khimicheskikh svoystv pochv, podverzhennykh tekhnogennoy nagruzke (na primere Krasnouralskogo promuzla) [Change of physico-chemical properties of soils subjected to technogenic load (for example, Krasnoural promysla)]. *Agrochemical bulletin*, 2018, no. 6, pp. 19–25 DOI: 10.24411/0235-2516-2018-10054.
20. IUSS Working Group WRB. 2015. World reference base for soil resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. *World Soil Resources Report, FAO*, Rome, 2014. No. 106, 181 p.
21. GOST 17.4.4.02.2017. *Ohrana prirody (SSOP). Pochvy*. [State Standard 17.4.4.02.2017. Nature Protection. Soil. (SSOP)]. Moscow, Standartinform Publ., 2018. 10 p.
22. Vinogradov A.P. Srednee sodержanie khimicheskikh elementov v glavnykh tipakh izverzhennykh porod zemnoy kory [The average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the Earth's crust]. *Geochemistry*, 1962, no. 7, pp. 555–571.
23. Greenwood N., Earnshaw A. *Khimiya elementov. v 2 t.* [Chemistry of the elements. In 2 vol.]. Translated from English. Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy Publ., 2008. Vol. 1, 607 p.
24. Rudnic R.L., Gao S. Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry. The Crust. Elsevier Sci*, 2003, vol. 3, pp. 1–64.
25. Grigoriev N.A. *Raspredelenie khimicheskikh elementov v verkhney chasti kontinentalnoy kory* [Distribution of chemical elements in the upper part of the continental crust]. Yekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2009. 382 p.
26. Bichukina I.A. *Metodicheskie osnovy sistemy kompleksnogo ekologicheskogo monitoringa promyshlennoy ploshchadki medeplavilnogo kombinata: na primere OAO «Svyatogor»*. Diss. Kand. nauk [Methodological foundations of the system of integrated environmental monitoring of the industrial site of the copper smelting plant: on the example of JSC «Svyatogor». Cand. Diss.]. Ekaterinburg, 2008. 159 p.
27. Vodyanitsky Yu.N. *Tyazhelye i sverkhtyazhelye metally i metalloidy v zagryaznennykh pochvakh* [Heavy and superheavy metals and metalloids in contaminated soils]. Moscow, GNU V.V. Dokuchaev Soil Institute of the Russian Agricultural Academy Publ., 2009. 95 p.
28. Tobratov S.A., Popov V.I., Popova A.V. *Faktory i zakonomernosti migratsii tyazhelykh metallov v lesnykh geosistemakh Ryazanskogo regiona* [Factors and patterns of migration of heavy metals in forest geosystems of the Ryazan region]. *Voprosy regionalnoy geografii i geoekologii. Materialy regionalnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Mezhvuzovskiy sbornik nauchnykh trudov* [Issues of regional geography and geoecology. Materials of the regional scientific and practical conference. Interuniversity collection of scientific papers]. Ryazan, Ryazan State University named after S.A. Esenin Publ., 2007. pp. 84–114.
29. Narkisova V.V. *Petrokhimiya pozdneordovikskikh-rannedevonskikh bazaltoidov yuzhnoy chasti Tagil'skoy zony Srednego Urala*. Diss. Kand. nauk [Petrochemistry of Late Ordovician – Early Devonian basaltoids of the southern part of the Tagil zone of the Middle Urals. Cand. Diss.]. Moscow, 2005. 167 p.
30. Putilina V.S., Galitskaya I.V., Yuganova T.I. *Adsorbtsiya tyazhelykh metallov pochvami i gornymi porodami. Kharakteristiki sorbenta, usloviya, parametry i mekhanizmy adsorbtsii: analiticheskiy obzor* [Adsorption of heavy metals by soils and rocks. Sorbent characteristics, conditions, parameters and mechanisms of adsorption: analytical review.]. Novosibirsk, GPNTB SO RAN Publ., 2009. 155 p.
31. Kurdi F. Zinc and copper sorption and interaction in soils. *Environmental Science. Soil Science Society of America Journal*, 1983, vol. 47, no. 5, pp. 873–876.
32. Shabanov M.V., Marichev M.S. Assessment of the transformation of natural-territorial complexes in mining technogenesis. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 3, pp. 90–99. In Rus.
33. Saet Y.E. Revich B.A., Yanin E.P. *Geokhimiya okruzhayushchey sredy* [Geochemistry of the environment]. Moscow, Nedra Publ., 1990. 335 p.
34. Varshal G.M., Velyukhanova T.K., Chkhetiya D.N. *Guminovye kisloty kak prirodny kompleksobrazuyushchy sorbent, kontsentriruyushchy tyazhelye metally v obektakh okruzhayushchey sredy* [Humic acid as a natural complexing sorbent, concentrating heavy metals in the environmental objects] *Tezisy dokladov Mezhdunarodnogo Simpoziuma. Geokhimicheskie baryery v zone gipergeneza* [Geochemical barriers in the hypergenesis zone. Abstracts of reports Inter. Symposium]. Moscow, 1999. pp. 51–53.
35. Savenko V.S., Savenko A.V. *Eksperymentalnye metody izucheniya nizkotemperaturnykh geokhimicheskikh protsessov* [Experimental methods for studying low-temperature geochemical processes]. Moscow, GEOS Publ., 2009. 302 p.

Received: 17 May 2022.

Information about the authors

Mikhail V. Shabanov, Cand. Sc., associate professor, St. Petersburg State Agrarian University.

Maxim S. Marichev, Cand. Sc., senior lecturer, St. Petersburg State Agrarian University.