

## ПАРАГЕНЕЗИСЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ В МИКРОЧАСТИЦАХ ПОЧВ И ДОРОЖНОЙ ПЫЛИ АЛУШТЫ

асп. Безбердая Л.А., академик Касимов Н.С., с.н.с., к.г.н Власов Д.В.  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

На основе сравнения геохимической специализации почв и дорожной пыли Алушты, а также их тонких и опасных частиц  $PM_{10}$  выявлены парагенезисы тяжелых металлов и металлоидов (ТММ), накапливающиеся одновременно в обоих компонентах. В системе «почвы – дорожная пыль» и « $PM_{10}$  почв –  $PM_{10}$  пыли» сформировались Cd-Pb и Zn-Sb-Cd-Pb-Cu-As-Sn ассоциации соответственно, что говорит об интенсивном многолетнем загрязнении окружающей среды Алушты этими ТММ, поступающими в основном от транспорта. Частицы  $PM_{10}$  почв и пыли в 1,5-4 раза интенсивнее аккумулируют ТММ по сравнению с пылью и почвами в целом и отличаются формированием наиболее опасных парагенезисов. Пространственное распределение техногенных аномалий ТММ в разных компонентах городской среды показало зоны с различными типами загрязнения – многолетним устойчивым, современным и реликтовым остаточным. Полевые работы выполнены в рамках проекта РГО № 20/2018-И, выделение парагенезисов – по проекту РФФИ №19-05-50101.

**Введение.** При изучении экологического состояния городов основное внимание уделяется крупным промышленным центрам [10], в то время как приморские рекреационные города исследуются реже [1, 23]. Интенсивная туристическая деятельность на черноморском побережье, где автотранспорт является главным фактором качества окружающей среды, вызывает необходимость изучения курортных районов. При проведении мониторинга загрязнения окружающей среды повышенный интерес связан с определением содержания частиц  $PM_{10}$  ( $PM$  – аббревиатура «particulate matter», цифра показывает содержание всех частиц диаметром  $\leq 10$  мкм) в атмосферном воздухе, в то время как в других компонентах ландшафтов распределение этих частиц и их состав изучен слабее.

Большинство городов Южного берега Крыма (ЮБК) являются агропромышленными центрами, качество продукции которых зависит от содержания поллютантов в почвах, способных аккумулировать поллютанты в течение длительного времени [6]. Одним из прямых индикаторов воздействия транспорта на окружающую среду является дорожная пыль, отражающая современный уровень загрязнения городов Крыма [2, 9]. Дорожная пыль аккумулирует в себе наиболее опасные поллютанты – тяжелые металлы и металлоиды (ТММ), поступающие в том числе при выдувании почв [3, 16]. Пыль, в свою очередь, является одним из источников загрязнения придорожных почв, аквальных ландшафтов и воздуха, поставляя в атмосферу городов около половины массы частиц  $PM_{10}$  [18, 19]. Адсорбируя на своей поверхности токсичные вещества,  $PM_{10}$  могут находиться в воздухе несколько суток, переноситься на сотни километров от источника [22] и затем поступать в органы верхних дыхательных путей человека, представляя серьезную угрозу для здоровья [12, 23].

Анализ эколого-геохимического состояния городских ландшафтов обычно проводится на основе изучения уровней накопления поллютантов и особенностей их пространственного распределения в отдельных компонентах. Геохимические исследования состояния окружающей среды одного из самых популярных рекреационных центров ЮБК – г. Алушты – начаты в июне 2016 г. и продолжаются в настоящее время [9]. Цель работы – комплексный эколого-геохимический анализ состояния компонентов ландшафтов Алушты с выявлением разных типов техногенных аномалий поллютантов на основе данных о геохимической специализации почв, дорожной пыли и их фракции  $PM_{10}$ . В основу работы положена методология выделения типов геохимических аномалий ТММ, разработанная Ю.Е. Саеом с коллегами [6], расширенная методами выявления геохимических парагенезисов поллютантов в минеральных компонентах городских ландшафтов – почвах, дорожной пыли, атмосферных выпадениях [4, 16] и донных отложениях [5].

**Объект и методы исследования.** Курортный город Алушта расположен в южной части Крыма на берегу Черного моря, где значительный вклад в загрязнение окружающей среды вносят предприятия теплоэнергетики, пищевой промышленности, производства строительных материалов, а также свалки бытовых отходов, осадки сточных вод городской канализации. Алушта является одним из транспортных узлов полуострова, поэтому главным источником загрязнения атмосферы является автотранспорт, в особенности транзитный, который поставяет около 80% суммарных выбросов [8].

Полевые исследования и химико-аналитические работы проводились в июне 2016 г. Отбор проб поверхностных (0-15 см) горизонтов почв ( $n=49$ ) проводился в узлах регулярной сети методом «конверта» с шагом около 600 м в транспортной, селитебной, селитебно-рекреационной,

рекреационной, агрогенной и промышленной функциональных зонах. Пробы дорожной пыли ( $n=29$ ) отбирались пластиковыми щеткой и совком с поверхности дорожного полотна в нескольких повторностях на дорогах с разной интенсивностью движения транспорта: крупных (Ялтинское шоссе, ул. Ленина, ул. Судакская), средних (ул. Партизанская, ул. Комсомольская) и малых дорогах. Фракция  $PM_{10}$  почв и дорожной пыли выделена методом отмучивания с использованием для фильтрования мембранного фильтра с диаметром пор 0,45 мкм. Валовое содержание As, Zn, Cd, Pb (I класс опасности), Co, Sb, Ni, Mo, Cr, Cu (II), Ba, V, Sr, W (III), Bi, Sn, Cs, Be, Fe, Mn определено атомно-эмиссионной и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, ICP-AES) во ВНИИ минерального сырья им. Н.М. Федоровского (г. Москва).

Химический состав почв, дорожной пыли и их микрочастиц  $PM_{10}$  ТММ оценивался с помощью кларков концентрации ( $KK$ ) и рассеяния ( $KP$ ):  $KK = Ci/K$ ,  $KP = K/Ci$ , где  $Ci$  – содержание элемента в дорожной пыли или почвах и их фракции  $PM_{10}$ , мг/кг,  $K$  – кларк элемента верхней части континентальной земной коры, мг/кг. Для Bi, V, Cs, Cu, Co использованы оценки кларков по [15], Ag, Ba, Cd, Mo – по [20], As, Sb, Sr, Be, Cr, Ni, Pb, Ti, W, Zn – по [7], Sn – по [24]. Суммарное загрязнение изученных сред ТММ характеризовалось величиной суммарного показателя ( $Zc$ ):  $Zc = \sum KK - (n - 1)$ , где  $n$  – число элементов с  $KK > 1,5$ . Степень экологической опасности загрязнения почв определялась в зависимости от разработанных градаций  $Zc$  [6], для дорожной пыли использовались уровни  $Zc$ , принятые для снежного покрова.

**Результаты и обсуждение.** Геохимическая специализация дорожной пыли и почв определяется характеристикой различных источников техногенного загрязнения и продолжительностью их воздействия, а также миграцией поллютантов и их закреплением на геохимических барьерах [11]. В поверхностных горизонтах почв и фракции  $PM_{10}$  Алушты накапливаются (нижние индексы – значения  $KK$ )  $Cd_{3,2}Pb_{2,9}As_{2,6}Zn_{2,5}Cu_{1,8}Sb_{1,6}$  и  $Zn_{5,4}Pb_{4,2}Cd_{4,2}As_{2,9}Sb_{2,5}Sn_{2,4}Cu_{2,0}Cs_{2,0}Bi_{1,7}$  соответственно, что обусловлено преимущественно влиянием автотранспорта (табл. 1).

Таблица 1

Геохимическая специализация почв и дорожной пыли Алушты

| Компонент (число проб) |                   | $KK$                       |                                    |                            |
|------------------------|-------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|
|                        |                   | > 4                        | 2-4                                | < 2                        |
| Почвы (49)             | общее содержание  | –                          | $Cd_{3,2}Pb_{2,9}As_{2,6}Zn_{2,5}$ | $Cu_{1,8}Sb_{1,6}$         |
|                        | фракция $PM_{10}$ | $Zn_{5,4}Pb_{4,2}Cd_{4,2}$ | $As_{2,9}Sb_{2,5}Sn_{2,4}$         | $Cu_{2,0}Cs_{2,0}Bi_{1,7}$ |
| Дорожная пыль (29)     | общее содержание  | –                          | $Cd_{2,9}Pb_{2,2}$                 | $Sb_{1,9}Zn_{1,7}Cu_{1,6}$ |
|                        | фракция $PM_{10}$ | $Zn_{6,6}Sb_{4,9}Cd_{4,9}$ | $Pb_{3,6}Cu_{2,9}As_{2,5}Sn_{2,4}$ | $W_{2,0}Bi_{1,7}$          |

На аккумуляцию Cd, Pb, Sb, Zn, As, Sn также активно влияет сжигание топлива на теплоэлектростанциях в промзонах и печное отопление (сжигание угля зимой) в селитебной зоне с малоэтажной и частной застройкой [13, 17]. Наибольшим накоплением Cu, Cs и Bi отличаются почвы виноградников из-за применения фунгицидов, содержащих Cu [21], а также из-за поступления ТММ при орошении полей водами р. Улу-Узень и р. Демерджи, для которых характерны повышенные концентрации этих ТММ в донных отложениях и речной взвеси [8]. Во фракции  $PM_{10}$  из-за их повышенной сорбционной способности увеличиваются концентрации всех поллютантов (кроме Sr и Mo) в 1,1-2,1 раза. По отношению к общему содержанию в  $PM_{10}$  наиболее интенсивно накапливаются Zn (в 2,1 раза), Sn (1,9), Sb (1,6), а также Pb, W, Cr, Be, Cs (в 1,5 раза). При этом около 40-60% массы Zn, Cs, Cr, Pb, Co, Sb, V, W, Sn и Be приходится именно на экологически опасную фракцию  $PM_{10}$ .

Дорожная пыль и фракция  $PM_{10}$  Алушты в среднем обогащены (нижние индексы – значения  $KK$ )  $Cd_{2,9}Pb_{2,2}Sb_{1,9}Zn_{1,7}Cu_{1,6}$  и  $Zn_{6,6}Sb_{4,9}Cd_{4,9}Pb_{3,6}Cu_{2,9}As_{2,5}Sn_{2,4}W_{2,0}Bi_{1,7}$  соответственно (табл. 1). Эти ТММ в основном поставляют транспорт при истирании шин и тормозных колодок (Cd, Sb, Zn, Pb, Cu), эмиссии выхлопных газов и частиц моторного масла (Pb, Sb, Zn, Cu), абразии дорожного покрытия (Zn) [14]. Более 50% содержания W, Cs, Zn, Sb, Bi, Cr, Pb, Sn, Be приходится на частицы  $PM_{10}$ , в которых концентрации большинства элементов (кроме Sr и Mo) выше, чем в дорожной пыли в целом: Zn, W, Cs в 3-4 раза, Sb, Cr, Be, Bi, Co, Sn в 2-3 раза.

Сопряженный анализ химического состава почв и дорожной пыли позволил определить парагенетические ассоциации поллютантов (парагенезисы), одновременно накапливающиеся в обоих компонентах. Техногенные аномалии в почвах и дорожной пыли в целом имеют схожую геохимическую специализацию и отличаются контрастностью загрязнения (рис. 1), что может свидетельствовать об общих источниках поступления поллютантов. В системе «почвы – дорожная пыль» сформировалась Cd-Pb парагенетическая ассоциация, поступающая в окружающую среду

города преимущественно с выбросами выхлопных газов и в результате истирания шин. Содержание многих ТММ в почвах в целом выше, чем в дорожной пыли, что указывает на их многолетнюю устойчивую аккумуляцию в почвах города в результате выпадений из атмосферы. Так, контрастные аномалии As и Zn обнаружены в почвах в целом, что, вероятно, связано с их поступлением с выбросами промышленных производств и систем отопления и закреплением на биогеохимическом барьере в почвах, в то время как дорожная пыль характеризуется слабым обогащением этими ТММ.

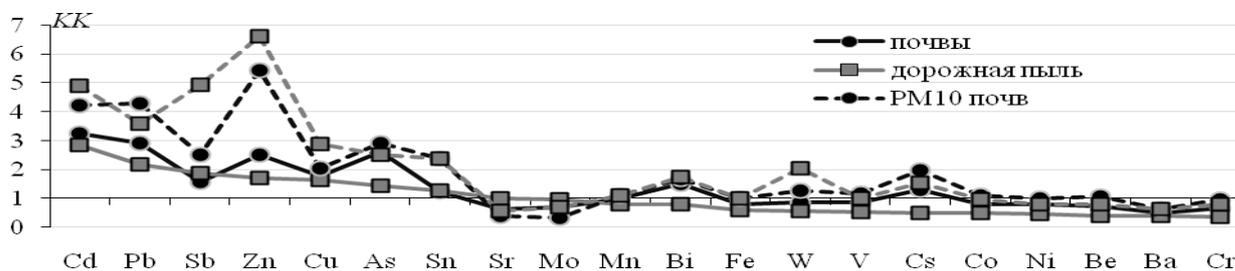


Рисунок 1. Кларки концентрации (КК) ТММ в почвах, дорожной пыли и их фракции PM<sub>10</sub> Алушты

В системе «PM<sub>10</sub> почв – PM<sub>10</sub> пыли» выделен парагенезис Zn-Sb-Cd-Pb-Cu-As-Sn, что говорит об интенсивном многолетнем загрязнении Алушты этими ТММ, поступающими преимущественно в результате эмиссии от автотранспорта и мигрирующими между компонентами в результате выдувания тонких частиц. В частицах PM<sub>10</sub> дорожной пыли по сравнению с почвами аккумулируется W, что указывает на современные тенденции накопления этого поллютанта с выбросами транспортных средств, а аномалии Cs обнаружены только во фракции PM<sub>10</sub> почв, куда он поступает с удобрениями и при орошении сельскохозяйственных полей.

Таким образом, Cd, Pb, Zn, Sb, Cu, Sn, накапливающиеся в системах «почвы – дорожная пыль» и «PM<sub>10</sub> почв – PM<sub>10</sub> пыли», являются индикаторами воздействия транспорта на окружающую среду Алушты. Микрочастицы PM<sub>10</sub> почв и дорожной пыли являются значимым объектом для оценки экологического состояния городов, так как отличаются интенсивным обогащением поллютантов относительно их общих содержаний и формированием контрастных и опасных парагенезисов.

Для комплексной оценки загрязнения территории Алушты проведено сравнение пространственного распределения техногенных геохимических аномалий ТММ по суммарным показателям загрязнения (Zc) почв, дорожной пыли и фракции PM<sub>10</sub> с выделением различных типов загрязнения – *реликтового остаточного, современного и многолетнего устойчивого* [6]. Критериями выделения зон с загрязнением почв и дорожной пыли ТММ послужили величины суммарного показателя: Zc > 16 – для почв и Zc > 32 – для дорожной пыли.

Дорожная пыль и почвы, а также частицы PM<sub>10</sub> имеют различную пространственную структуру загрязнения ТММ. Аномалии поллютантов в почвенном покрове при одновременном отсутствии в дорожной пыли характеризуют *реликтовое остаточное загрязнение* территории при уменьшении атмосферных выпадений поллютантов. Такие аномалии выявлены на Ялтинском шоссе возле автовокзала (рис. 2), в центре и на северо-западе города (ул. Туристов) в селитебных и селитебно-рекреационных зонах, а также на юге (ул. Комсомольская) города (Zc = 17-32). В частицах PM<sub>10</sub> аномалии с реликтовым остаточным загрязнением располагаются в селитебно-рекреационной зоне вдоль берега моря и рядом с крупными и средними дорогами на ул. Набережной, ул. Ленина, Судакском шоссе, Ялтинском шоссе, ул. Партизанской (Zc = 17-78).

Формирование техногенных аномалий ТММ только в дорожной пыли при отсутствии в почвах указывает на *современное загрязнение* территории с высоким уровнем атмосферных выпадений поллютантов. Центр таких аномалий в дорожной пыли зафиксирован на участках с плотным транспортным потоком в восточной части города (рис. 2) на ул. Набережная (Zc = 36), а во фракции PM<sub>10</sub> – на Ялтинском ш. и крупной круговой развязке ул. Ленина и ул. Красноармейской (Zc = 33-35).

Аномалии в почвах и дорожной пыли указывают на интенсивное *многолетнее устойчивое загрязнение* города ТММ и являются экологически наиболее опасными (рис. 2). Аномалии с многолетним загрязнением сформированы в микрочастицах PM<sub>10</sub> почв и пыли селитебных зон (ул. Туристов, ул. Юбилейная) и вдоль крупной дороги на ул. Ленина, в то время как загрязнение почв и дорожной пыли в целом в данных зонах отсутствует. Это связано с поступлением поллютантов с наиболее тонкими частицами: при истирании шин и тормозных колодок около 60-

85% частиц имеют размер  $< 10$  мкм и содержат Fe, Mn, Cu, Sb, Zn, Sn, Pb, Cr [14].

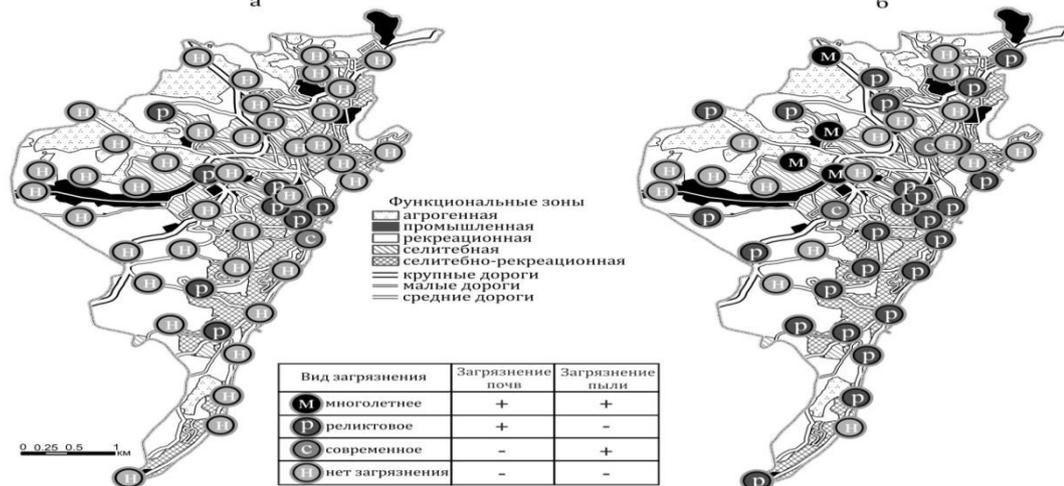


Рисунок 2. Типы загрязнения почв и дорожной пыли (а) и их фракции  $PM_{10}$  (б) ТММ. Знак «+» обозначает наличие загрязнения ТММ в данном компоненте, «-» – отсутствие загрязнения

Другая аномалия с устойчивым загрязнением  $PM_{10}$  почв и пыли и реликтовым загрязнением в системе «почвы – дорожная пыль» образовалась в центральной части города на участке с наиболее интенсивным транспортным потоком вблизи автовокзала на Ялтинском шоссе. Такое различие в загрязнении микрочастиц  $PM_{10}$  почв и дорожной пыли и их общих содержаний связано с многолетними выбросами мелких взвешенных частиц и уменьшением современных уровней выпадения и загрязнения более крупных фракций, образующихся под влиянием транспорта.

**Благодарности.** Полевые работы выполнены в рамках проекта РГО № 20/2018-И, выделение парагенезисов поллютантов – по проекту РФФИ №19-05-50101.

#### Литература

1. Алексеенко В.А., Алексеенко А.В. Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2013. 380 с.
2. Безбердая Л.А., Власов Д.В., Касимов Н.С. Экологическая опасность загрязнения дорожной пыли Алушты бенз(а)пиреном // Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы. Воронеж: ВГУ, 2019. С. 151-156.
3. Власов Д.В. Металлы и металлоиды в частицах  $PM_{10}$  дорожной пыли Восточной Москвы // Вестник РУДН. Сер.: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2017. Т. 25. № 4. С. 529-539.
4. Власов Д.В., Касимов Н.С. Геохимические аномалии металлов и металлоидов в компонентах ландшафтов в восточной части Москвы: парагенезисы элементов и типология // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, геогр. 2016. № 3. С. 50-57.
5. Власов Д.В., Шинкарева Г.Л., Касимов Н.С. Металлы и металлоиды в донных отложениях водоемов восточной части Москвы // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, геогр. 2019. № 4. С. 43-52.
6. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
7. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.
8. Доклад «О состоянии и охране окружающей среды на территории Республики Крым в 2016 году». Ижевск: ООО «Принт-2», 2017. 300 с.
9. Касимов Н.С., Безбердая Л.А., Власов Д.В., Лычагин М.Ю. Металлы, металлоиды и бенз(а)пирен в микрочастицах почв и дорожной пыли Алушты // Почвоведение. 2019. № 12. С. 1524-1538.
10. Касимов Н.С., Власов Д.В. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах российских городов (по данным ежегодных докладов Росгидромета) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, геогр. 2018. № 3. С. 14-22.
11. Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Власов Д.В. Влияние геохимических барьеров на накопление тяжелых металлов в городских почвах // Доклады Академии Наук. 2014. Т. 458. № 2. С. 220-224.
12. Ревич Б.А. Мелкодисперсные взвешенные частицы в атмосферном воздухе и их воздействие на здоровье жителей мегаполисов // Проблемы экологического мониторинга и моделирование экосистем. 2018. №3. С. 53-78.
13. Demetriades A., Birke M. Urban geochemical mapping manual: sampling, sample preparation,

- laboratory analysis, quality control check, statistical processing and map plotting. EuroGeoSurveys, 2015. 162 p.
14. Harrison R.M., Jones A.M., Gietl J., Yin J., Green D.C. Estimation of the contributions of brake dust, tire wear, and resuspension to nonexhaust traffic particles derived from atmospheric measurements // *Environmental Science and Technology*. 2012. Vol. 46. P. 6523-6529.
  15. Hu Z., Gao S. Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update // *Chemical Geology*. 2008. Vol. 253. P. 205-221.
  16. Kasimov N.S., Vlasov D.V., Kosheleva N.E. Enrichment of road dust particles and adjacent environments with metals and metalloids in eastern Moscow // *Urban Climate*. 2020. DOI: 10.1016/j.uclim.2020.100638
  17. Landing W.M., Caffrey J.M., Nolek S.D., Gosnell K.J., Parker W.C. Atmospheric wet deposition of mercury and other trace elements in Pensacola, Florida // *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2010. Vol. 10. P. 4867-4877.
  18. National Emissions Inventory 2017. United States Environmental Protection Agency, 2017. URL: <https://www.epa.gov/air-emissions-inventories/2017-national-emissions-inventory-nei-data>.
  19. Ramírez O., Sanchez de la Campa A.M., Amato F., Moreno T., Silva L.F., de la Rosa J.D. Physicochemical characterization and sources of the thoracic fraction of road dust in a Latin American megacity // *Science of the Total Environment*. 2019. Vol. 652. P. 434-446.
  20. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // *Treatise on geochemistry*. Vol. 4 / Ed. by H.D. Holland, K.K. Turekian. Elsevier Science, 2014. P. 1-51.
  21. Ruyters S., Salaets P., Oorts K., Smolders E. Copper toxicity in soils under established vineyards in Europe: A survey // *Science of the Total Environment*. 2013. Vol. 443. P. 470-477.
  22. Seinfeld J., Pandis S. *Atmospheric chemistry and physics*. John Wiley & Sons Inc., 2006. 1248
  23. Veremchuk L.V., Tsarouhas K., Vitkina T.I., Mineeva E.E., Gvozdenko T.A., Antonyuk M.V., Rakitski V.N., Sidletskaya K.A., Tsatsakis A.M., Golokhvast K.S. Impact evaluation of environmental factors on respiratory function of asthma patients living in urban territory // *Environmental Pollution*. 2018. Vol. 235. P. 489-496.
  24. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. Vol. 59. N 7. P. 1217-1232.

## **THE PARAGENESES OF HEAVY METALS AND METALLOIDS IN THE MICROPARTICLES OF SOIL AND ROAD DUST IN ALUSHTA TOWN**

Bezberdaya L.A., Kasimov N.S., Vlasov D. V.  
Lomonosov Moscow state University, Russia

For the first time, an assessment of the geochemical state of the resort center – Alushta town – was carried out based on a comparison of geochemical specializations and levels of accumulation of heavy metals and metalloids in soils and road dust, as well as the fine and dangerous PM<sub>10</sub> particles of soil and dust. The major long-term pollutants of the town are Zn, Sb, Cd, Pb, Cu, As well as As, Sn and Bi, which are accumulated in both components and are emitted mainly by motor vehicles. The content of almost all pollutants in the PM<sub>10</sub> particles of soil and road dust is 1.5-4 times higher than their total content. The spatial distribution of anthropogenic geochemical anomalies of heavy metals and metalloids with various types of pollution (long-term stable, modern and relict) was studied. Field work was carried out as part of the project of the Russian Geographical Society (No. 20/2018-I), the allocation of paragenesis of pollutants was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 19-05-50101).