

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Безбердая Лилия Александровна

**Экогеохимия тяжелых металлов, металлоидов и бенз(а)пирена в
почвах и дорожной пыли курортных (Алушта, Ялта) и
промышленных (Севастополь) городов Крыма**

1.6.12 – физическая география и биогеография, география почв и геохимия
ландшафтов

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата географических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

*Касимов Николай Сергеевич,
академик РАН, доктор географических
наук, профессор*

Официальные оппоненты:

*Линник Виталий Григорьевич,
доктор географических наук, Институт
геохимии и аналитической химии им. В.И.
Вернадского РАН, главный научный
сотрудник*

*Позаченюк Екатерина Анатольевна,
доктор географических наук, Крымский
федеральный университет имени В.И.
Вернадского, Институт «Таврическая
академия», кафедра физической и
социально-экономической географии,
профессор*

*Селезнев Андриан Анатольевич,
кандидат геолого-минералогических наук,
Институт геологии и геохимии им.
академика А.Н. Заварицкого Уральского
отделения РАН, лаборатория физики
минералов и функциональных материалов,
старший научный сотрудник*

Защита диссертации состоится «15» декабря 2022 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.016.9 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д.1, Главное здание МГУ, географический факультет, 18-й этаж, ауд. 1801.

E-mail: summerija@yandex.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/508411526/>

Автореферат разослан «__» ноября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат географических наук



М.А. Смирнова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Высокие темпы урбанизации приводят к загрязнению компонентов городской среды и формированию техногенных геохимических аномалий многих токсичных канцерогенных химических элементов и соединений. Одними из наиболее опасных с экологической точки зрения загрязнителями городских ландшафтов являются тяжелые металлы, металлоиды (ТММ) и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), среди которых особое внимание уделяется бенз(а)пирену (БП).

Эколого-геохимическая оценка городской среды основывается на концепции депонирующих сред, в которых накапливаются и преобразуются продукты техногенеза (Геохимия..., 1990). Для геохимической индикации многолетнего загрязнения городских ландшафтов традиционно в качестве депонирующей среды изучаются почвы (Геохимия...1990; Перельман, Касимов, 1999; Касимов и др., 2014; Li et al., 2014; Власов и др., 2022). Для индикации современного, в том числе, сезонного загрязнения городов, в последние годы используется дорожная пыль, состоящая из твердых частиц разного размера, выпадающих из атмосферы, выбросов промышленности и автотранспорта, фракций городских почв, а также твердофазного вещества противогололедных реагентов в зимний период (Acosta et al., 2009; Ладонин, Пляскина, 2009; Kasimov et al., 2019; Ramirez et al., 2019; Vlasov et al., 2021).

Для населения опасность загрязнения почв и дорожной пыли связана с их выдуванием, что увеличивает загрязненность атмосферы твердыми частицами (Acosta et al., 2011; Pant et al., 2015; Alves et al., 2018; Li et al., 2018; Vlasov et al., 2022). Одним из основных индикаторов загрязнения воздушной среды являются микрочастицы диаметром до 10 мкм, которые состоят из наиболее тонких фракций – ила, а также мелкой и средней пыли, диаметром 0,001 мм и менее и 0,01 мм и менее, соответственно (Ajmone-Marsan et al., 2008; Acosta et al., 2009; Amato et al., 2009; Luo et al., 2011; Kong et al., 2012; Касимов и др., 2016; Padoan et al., 2017; Lanzerstorfer, 2018; Zhang et al., 2019; Tian et al., 2019; Lanzerstorfer, Logiewa, 2019; Kasimov et al., 2020). Для микрочастиц почв, пыли, снега, речной взвеси нами принята единая система обозначения размерности – РМ (particulate matter) с цифровым индексом, показывающим максимальный диаметр анализируемых частиц. Частицы РМ₁₀ обладают повышенной сорбционной емкостью по отношению ко многим загрязнителям из-за роста удельной площади поверхности (Gunawardana et al., 2014; Chalesworth et al., 2018). Они могут находиться во взвешенном состоянии несколько суток и переноситься от источника на сотни километров (Seinfeld, Pandis, 2006). Повышенная опасность этих фракций связана с их накоплением в органах верхних дыхательных путей человека и прохождением через слизистую желудка, а также с адсорбцией в тканях (Yutong et al., 2016; Ревич, 2018).

Эколого-геохимические оценки состояния окружающей среды чаще всего проводятся в крупных промышленных центрах и городах с высокой численностью населения. Меньше исследованы малые и средние приморские города: считается, что уровень их загрязнения невысокий и не представляет серьезной экологической опасности для жителей (Ciarkowska et al., 2019). В последние годы существенно возросло рекреационное использование черноморского побережья Крыма, что определяет актуальность изучения экологического состояния приморских курортных городов (Игнатов и др., 2015). Некоторые из них одновременно являются крупными промышленными центрами, например, Севастополь, в других основной отраслью хозяйства является туризм, дающий геохимическую нагрузку на городские ландшафты за счет автотранспорта и объектов туристического обслуживания.

На территории Крыма исследовались: физико-химические свойства, валовые содержания и подвижные формы некоторых ТММ в почвах агроландшафтов и особо охраняемых природных территорий (Evstafyeva et al., 2006; Сычевский и др., 2012; Локтионова и др., 2014; Vystavna et al., 2014; Ясенева, Ясенева, 2018; Костенко, Никифоров, 2020). Изучалось содержание газообразных поллютантов в атмосферном воздухе (Ясенева, 2007; Малышев, Ясенева, 2016; Щекатурина, Яковчук, 2016; Климова, Косовская, 2016; Смирнов, 2018), а также химический состав атмосферных осадков (Рябинин и др., 2011а; Каюкова, Котова, 2012; Smirnova, Riabinin, 2013; Смирнова, Рябинин, 2016; Smirnova et al., 2017) и содержание отдельных ТММ в почвах городов Крыма (Ясенева, 2010; Чекмарева, Сидорова, 2013; Евстафьева и др., 2018; Ясенева, Ясенева, 2019). Однако комплексная эколого-геохимическая оценка состояния городов Республики Крым и Севастополя с детальным анализом содержания ТММ и БП в гранулометрических фракциях почв и пыли (G-анализ) ранее не проводилась. Впервые в трех городах выделены парагенезисы (ассоциации элементов, накапливающихся в сопряженных компонентах ландшафта) в системе “почвы–PM₁₀ почв–дорожная пыль–PM₁₀ дорожной пыли” и отдельных подсистемах “почвы–дорожная пыль ” и “ PM₁₀ почв–PM₁₀ дорожной пыли”.

Цели и задачи. *Цель работы* – на основе анализа фракционирования тяжелых металлов, металлоидов и бенз(а)пирена в почвах и дорожной пыли выполнить комплексный эколого-геохимический анализ состояния Алушты, Ялты и Севастополя. Для этого решались следующие *задачи*: оценить уровни накопления и проанализировать пространственное распределение ТММ и БП в общей массе и частицах PM₁₀ городских почвах в различных функциональных зонах; изучить химический состав общей массы и частиц PM₁₀ дорожной пыли на разных типах дорог; исследовать фракционирование ТММ и БП в почвах и дорожной пыли; провести сравнительную эколого-геохимическую оценку загрязнения компонентов городских ландшафтов Алушты, Ялты и Севастополя.

Объекты и методы исследования. Изучались городские почвы и дорожная пыль Алушты, Ялты и Севастополя. Диссертационная работа основана на данных экспедиционных исследований, проведенных при поддержке Русского географического общества (РГО) и Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) в 2016-2020 гг. Пробы поверхностных горизонтов (0-10 см) почв отбирались методом «конверта» в узлах регулярной сети с шагом около 600 м в Алуште и Ялте, 500 м в центре Севастополя и 1000 м на его окраинах в различных функциональных зонах – промышленной, транспортной, селитебной разной этажности, селитебно-рекреационной, агрогенной и рекреационной (рис. 1). Всего отобрано: Алушта – 49, Ялта – 69, Севастополь – 269 проб почв. Региональным фоном для Алушты послужили поверхностные горизонты коричневых почв южного склона хребта Демерджи (5 проб), для Ялты – буроземов восточного склона г. Могаби и коричневых почв природного заповедника “Мыс Мартьян” (8 проб), для Севастополя – черноземов западного склона Сапун-горы и территории в 2 км к северо-востоку от Севастополя (11 проб). На разных типах дорог – крупных, средних и малых рядом с точками опробования городских почв с поверхности дорожного полотна отбирались пробы дорожной пыли. Всего отобрано: Алушта – 29, Ялта – 57, Севастополь – 110 проб пыли.

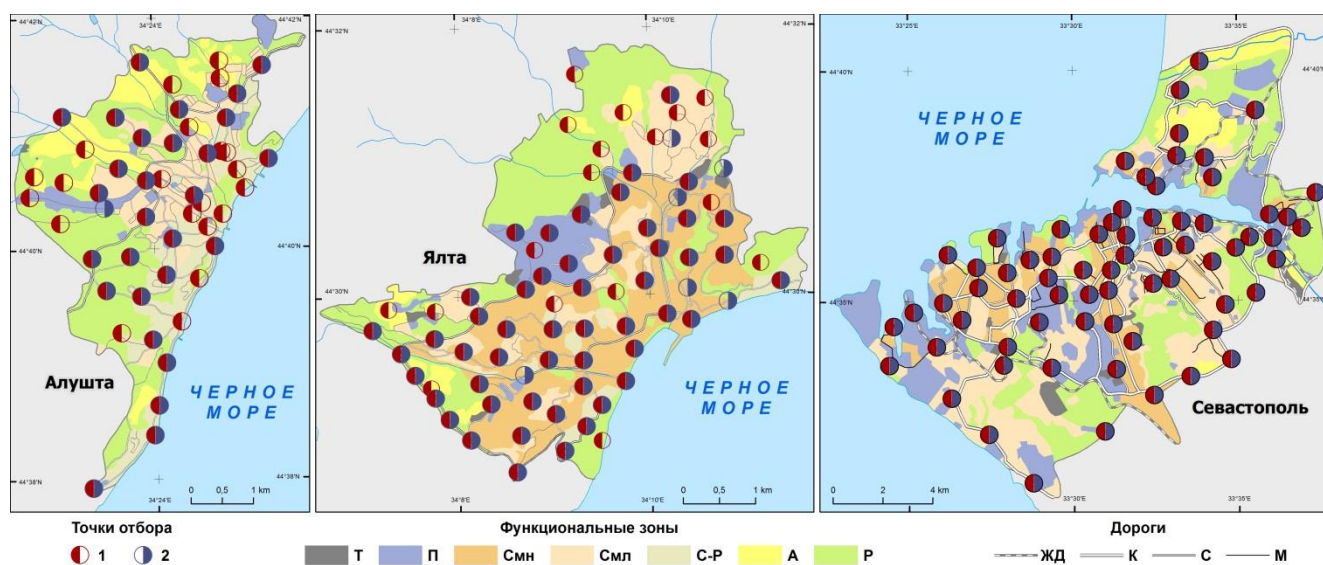


Рис. 1. Функциональное зонирование и точки отбора проб городских почв и дорожной пыли на территории Алушты, Ялты и Севастополя. Точки отбора проб: 1 – городских почв, 2 – дорожной пыли. Функциональные зоны: Т – транспортная, П – промышленная, Смн – селитебная многоэтажная, Смл – селитебная малоэтажная, С-Р – селитебно-рекреационная, А – агрогенная, Р – рекреационная. Дороги: ЖД – железная, К – крупная, С – средняя, М – малая

В Эколого-геохимическом центре географического факультета МГУ во всех отобранных образцах почв и дорожной пыли автором измерены величина рН и электропроводность, содержание органического углерода ($C_{орг}$), гранулометрический состав и выделена гранулометрическая фракция PM_{10} методом отмучивания (Вадюнина, Корчагина, 1986).

Валовое содержание ТММ в почвах, пыли и их фракции PM_{10} определялось в Аналитическом сертифицированном испытательном центре (Аттестат аккредитации Госстандарта России № RU.0001.510091) Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС) методом масс-спектропии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, ICP-AES). Содержание бенз(а)пирена в почвах, дорожной пыли и их фракции PM_{10} определялось спектрофлуориметрическим методом в Лаборатории углеродистых веществ биосферы географического факультета МГУ (аналитик – Н.И. Хлынина).

Для обработки полученных данных использовались следующие показатели: *коэффициенты концентрации*: $Kc = Ci/Cф$, где Ci – содержание поллютанта в почве или ее фракции PM_{10} в городе, мг/кг, $Cф$ – в фоновой почве или ее фракции PM_{10} , мг/кг (Геохимия..., 1990); *кларки концентрации*: $KK = Ci/K$, где Ci – содержание элемента в дорожной пыли и ее фракциях PM_{10} , мг/кг, K – кларк элемента в верхней части земной коры, мг/кг (Rudnick, Gao, 2014); *суммарный показатель загрязнения*: $Zc = \sum Kc^{-(n-1)}$ для почв и их фракций PM_{10} ; $Zc = \sum KK^{-(n-1)}$ для дорожной пыли и ее фракций PM_{10} , где n – число химических элементов с Kc или $KK > 1,5$ (Геохимия..., 1990); *коэффициенты опасности*: $Ko = Ci/ПДК$, где Ci – содержание ТММ в почве, дорожной пыли или их фракциях PM_{10} , ПДК – предельно допустимые (ПДК) или ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) поллютантов в почве, мг/кг.

В работе применен комплекс методов, включающий в себя полевые исследования, сравнительно-географический анализ, химико-аналитические, геохимические, статистические и геоинформационные методы.

Научная новизна. В работе решена важная для геохимии ландшафтов задача – определен фракционный состав ТММ в городских почвах и дорожной пыли, то есть изучено содержание элементов в их гранулометрических фракциях. Впервые выполнена комплексная эколого-геохимическая оценка загрязнения курортных городов Алушта и Ялта и рекреационно-промышленного – Севастополь неорганическими (тяжелые металлы и металлоиды) и органическими (бенз(а)пирен) поллютантами. В работе исследован широкий спектр тяжелых металлов и металлоидов, в особенности такие слабоизученные в геохимическом плане, как Sb, As, Mo, Bi, W. Сравнение геохимической специализации почв, дорожной пыли и их микрочастиц PM_{10} позволило получить достоверную и более детальную оценку загрязнения исследованных городов.

Личный вклад соискателя. Автором в составе комплексной экспедиции географического факультета МГУ проведено опробование почв и дорожной пыли в Алуште, Ялте и Севастополе. Им выполнено определение pH и электропроводности, гранулометрического состава и $C_{орг}$ в почвах и дорожной пыли, выделение гранулометрических

фракций почв и пыли, статистическая обработка и обобщение полевых и лабораторных материалов, подготовка карт, иллюстраций и таблиц, проведен анализ литературных источников.

Защищаемые положения:

1. В Алуште, Ялте и Севастополе в системе “почвы–PM₁₀ почв–дорожная пыль–PM₁₀ дорожной пыли” выявлен техногенный Zn–Sb–Cd–Pb парагенезис, который рассматривается в качестве индикатора воздействия автотранспорта.

2. Для почв и дорожной пыли Алушты, Ялты и Севастополя характерен техногенно обусловленный фракционный состав ТММ, в котором увеличивается доля валовых форм большинства элементов, содержащихся в частицах PM₁₀. Наиболее контрастные техногенные аномалии ТММ характерны для частиц ила, мелкой и средней пыли, которые являются основными носителями поллютантов.

3. Загрязнение ТММ почв и дорожной пыли Алушты, Ялты и Севастополя зависит от специализации городов и их функционального зонирования. Длительное промышленное воздействие в Севастополе проявляется в многолетнем устойчивом загрязнении городских почв, особенно в промышленных зонах. В курортных Ялте и Алуште индикатором возрастающей рекреационной и транспортной нагрузки является загрязнение дорожной пыли, особенно ее фракции PM₁₀.

4. Приоритетным загрязнителем в почвах и дорожной пыли Алушты, Ялты и Севастополя является бенз(а)пирен с чрезвычайно высоким уровнем накопления в транспортных и селитебных зонах. В Севастополе аномалии БП более контрастны в городских почвах, в Алуште и Ялте – в частицах PM₁₀ дорожной пыли.

Практическая значимость и реализация результатов работы. Работа проводилась в рамках проекта «Крымская комплексная экспедиция» РГО; в рамках проекта РФФИ № 19–05–50101 «Потенциально-токсичные вещества в микрочастицах дорожной пыли, почв, речной взвеси и донных осадков городов Крыма (Севастополь, Ялта, Алушта)». Решение сформулированных в работе задач поможет развитию научно-обоснованного контроля экологического состояния урбанизированных территорий и разработке мер, направленных на улучшение условий проживания городского населения и туристов. На основании полученных результатов предложены рекомендации по развитию системы экологического мониторинга состояния окружающей среды городов с учетом анализа химического состава микрочастиц. Материалы используются в научных отчетах по проектам и включены в ряд учебных курсов кафедры геохимии ландшафтов и географии почв.

Достоверность результатов работы и публикации. Достоверность результатов исследования обеспечена проработкой научной литературы по теме работы, представительным

количеством проб и большим массивом фактических данных, полученных в аккредитованной лаборатории с использованием современного оборудования. По теме диссертации опубликовано около 20 работ: 3 статьи в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 14 статей в сборниках, 4 тезиса докладов. Результаты работы обсуждались на 10 международных и всероссийских конференциях. В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит соискателю.

Благодарности. Особую благодарность автор выражает академику РАН Н.С. Касимову за научное руководство работы; Д.В. Власову за консультации, ценные замечания и помощь в работе; М.Ю. Лычагину и П.П. Кречетову за полезные замечания на всех этапах работ; О.В. Черницовой за консультации в области геоинформационных систем; Е.В. Терской и Л.В. Добрыдневой за помощь в выполнении ряда лабораторных работ; Г.Л. Шинкаревой, А.Н. Ткаченко, О.В. Ткаченко, А.Ю. Тришину, А.Ю. Руденко, Т.В. Дубровской, Д.Г. Сычевой за помощь на полевом этапе работ; Администрациям Алушты, Ялты и Севастополя и Министерству экологии и природных ресурсов Республики Крым за содействие в проведении научной экспедиции.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Структура диссертации включает введение, 7 глав и заключение. Объем работы составляет 189 страниц, в том числе, 30 таблиц и 88 рисунков. Список литературы состоит из 384 источников.

Во *Введении* изложена актуальность работы, ее практическая и теоретическая значимость и научная новизна, приведены цель и задачи исследования, сформулированы положения диссертации, выносимые на защиту, указан личный вклад автора и приведены сведения об апробации работы. *Глава 1* посвящена обзору подходов к изучению городских почв и дорожной пыли как объектов эколого-геохимической оценки состояния городских ландшафтов, сформулированы современные проблемы данной области. В *главе 2* дана физико-географическая характеристика территорий Алушты, Ялты и Севастополя, а также охарактеризованы особенности антропогенного воздействия на окружающую среду городов. В *главе 3* рассмотрены использованные полевые, лабораторные исследования и методы обработки полученных результатов. *Главы 4, 5 и 6* изложены результаты эколого-геохимического исследования почв и дорожной пыли Алушты, Ялты и Севастополя, соответственно. В *главе 7* проведен комплексный сравнительный эколого-геохимический анализ загрязнения изученных городов. В *Заключении* представлены основные выводы.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Первое защищаемое положение. В Алуште, Ялте и Севастополе в системе “почвы– PM_{10} почв–дорожная пыль– PM_{10} дорожной пыли” выявлен техногенный Zn–Sb–Cd–Pb парагенезис, который рассматривается в качестве индикатора воздействия автотранспорта.

Приоритетные неорганические загрязнители городских почв, дорожной пыли и частиц PM_{10} почв и пыли в Алуште, Ялте и Севастополе выявлены путем расчета коэффициентов (K_c , K_k) для каждого химического элемента. Для сравнения геохимической специализации почв и дорожной пыли и их частиц PM_{10} использованы коэффициенты K_k . Почвы, дорожная пыль и их частицы PM_{10} в трех городах имеют сходную геохимическую специализацию, но отличаются уровнями накопления ТММ (в таблице 1 приводятся элементы с $K_k > 2,0$).

Таблица 1

Геохимическая специализация почв, дорожной пыли и их частиц PM_{10} в Алуште, Ялте и Севастополе

Город	Компонент		Геохимическая специализация			
			> 8	5-8	3-5	2-3
Алушта	почвы	ос	–	–	Cd_{3,3}	Pb_{2,9}Zn_{2,5}As_{2,5}Sb₂
		PM_{10}	–	Zn_{5,4}	Pb_{4,3}Cd_{4,2}	Sb_{2,7}As_{2,8}Sn_{2,4}Cu₂Bi₂
Алушта	пыль	ос	–	–	–	Cd_{2,9}Pb_{2,2}Sb₂Zn₂
		PM_{10}	–	Zn_{6,6}	Sb_{4,9}Cd_{4,9}Pb_{3,6}	Cu_{2,9}As_{2,5}Sn_{2,4}W_{2,2}Bi₂
Ялта	почвы	ос	–	Pb_{5,9}	Cd_{4,2}Zn_{3,6}	Sb_{2,6}Sn_{2,4}
		PM_{10}	–	Pb_{7,8}Zn_{7,1}Cd_{6,3}	Sb_{3,8}	Cu_{2,5}Sn_{2,5}As_{2,4}Bi_{2,2}
Ялта	пыль	ос	–	–	–	Pb_{2,6}Cd_{2,5}Zn_{2,4}Sb_{2,3}Cu₂
		PM_{10}	Zn_{11,3}Sb_{8,7}	Cd_{7,4}Pb_{5,6}	Sn_{4,0}Cu_{3,6}	Bi_{2,7}Mn_{2,6}Mo_{2,5}
Севастополь	почвы	ос	–	Cd_{6,7}Pb_{5,3}	Zn_{3,9}Sb_{3,0}	Cu_{2,5}
		PM_{10}	Cd_{9,9}Pb_{8,1}	Zn_{6,4}	Sb_{4,5}Cu_{3,1}	As_{2,2}Sn_{2,1}Bi₂
	пыль	ос	–	Cd_{6,3}	Pb_{3,6}Cu_{3,1}	Sb_{2,5}Sn_{2,0}Zn₂
		PM_{10}	Cd_{8,3}	Pb_{6,0}	Sb_{4,7}Zn_{4,7}	Cu_{2,8}Sn_{2,2}Bi₂

Примечание. ос – общее содержание. Цифры в нижнем индексе – величина K_k . Цветом выделены элементы парагенезиса

Для визуализации результатов оценки геохимической специализации компонентов ландшафтов и оценки вклада почв, пыли и их фракций PM_{10} в общее загрязнение Алушты, Ялты и Севастополя составлен эколого-геохимический портрет городов, который представляет сумму значений K_k элементов в разных компонентах (Власов, Касимов, 2016). Наибольшее накопление (Ялта и Севастополь $\Sigma K_k > 15$, Алушта $\Sigma K_k > 10$) в городском ландшафте в целом характерно для Zn, Cd, Pb, Sb, которые поступают преимущественно с выбросами автотранспорта (рис. 2). Менее интенсивно ($\Sigma K_k > 5$) аккумулируются Cu, Sn, As, Mo, Bi. Более

контрастные аномалии Zn и Sb в Ялте характерны для фракции PM₁₀ пыли, Cd и Pb в Севастополе – для фракции PM₁₀ почв.

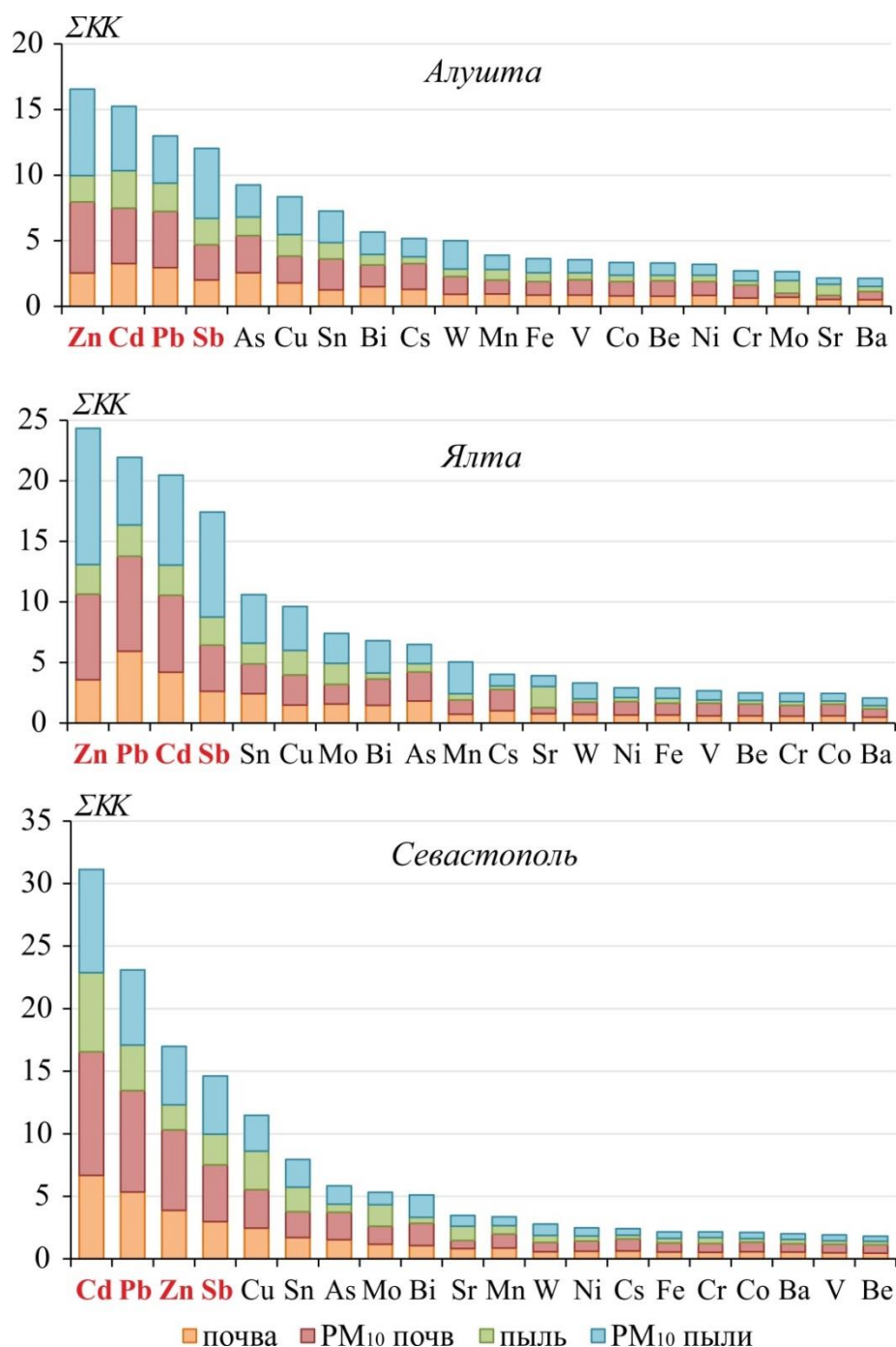


Рис. 2. Эколого-геохимический портрет Алушты, Ялты и Севастополя. Ось Y – сумма значений КК элементов в почвах, дорожной пыли и фракциях PM₁₀ почв и пыли. Цветом выделены наиболее активно накапливающиеся элементы

Геохимические связи элементов между почвами и дорожной пылью изучены в системе “почвы–PM₁₀ почв–дорожная пыль–PM₁₀ дорожной пыли” и ее отдельных подсистемах “почвы–дорожная пыль”, “PM₁₀ почв–PM₁₀ дорожной пыли”. Общность аккумуляции поллютантов с повышенным содержанием одновременно в нескольких компонентах показывает генетическую близость их накопления, наличие единого источника поступления и

идентифицирует геохимические парагенезисы (Власов, Касимов, 2016; Kasimov et al., 2020). Для Алушты, Ялты и Севастополя в подсистеме “почвы–дорожная пыль” характерен единый Zn–Sb–Cd–Pb парагенезис (рис. 3), который является индикатором воздействия автотранспорта. Доля выбросов элементов данного парагенезиса в трех городах достигает 80-90% от выбросов вредных веществ в атмосферный воздух (Кобрин и др., 2010; Шибанов, 2011). В подсистеме “почвы–дорожная пыль” образование Zn–Sb–Cd–Pb парагенезиса связано с поступлением загрязненных частиц почв в дорожную пыль при выдувании и обратным процессом – поставкой пыли, сдуваемой с поверхности дорожного полотна в почвы. В микрочастицах PM₁₀ Zn–Sb–Cd–Pb парагенезис расширяется за счет Sn, Cu и Bi, источниками которых являются объекты теплоэнергетики, котельное и печное отопление с использованием угля и дров, а также предприятия по металлообработке, производству строительных материалов, металлических и железобетонных изделий (Demetriades, Birke, 2015).

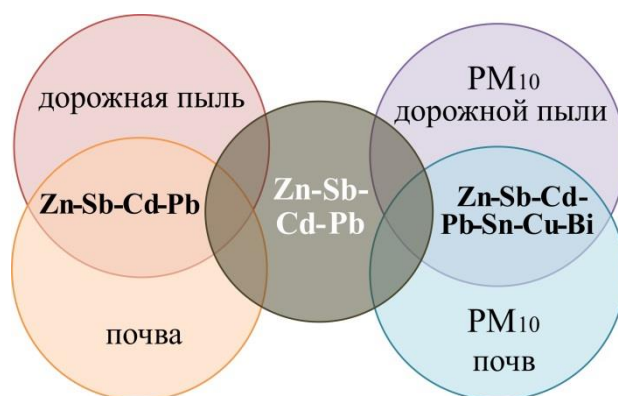


Рис. 3. Парагенезисы ТММ в системе “почвы–PM₁₀ почв–дорожная пыль–PM₁₀ дорожной пыли” трех городов

Для идентификации источников ТММ использован метод главных компонент (РСА), позволяющий установить основные природные и антропогенные факторы поступления поллютантов в почву и дорожную пыль. В Севастополе для почв, пыли и их частиц PM₁₀ выявлены четыре главных фактора (рис. 4). Первый, терригенный, свидетельствует о накоплении в основном литофильных элементов Be, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, As, Cs за счет почвообразующих пород. Второй и третий факторы объясняют накопление в почвах, дорожной пыли и их микрочастицах Zn, Sb, Cd, Pb, Cu, Ba, Sn, W из-за воздействия автотранспорта. Поступление Sb обусловлено использованием Sb-сплавов в тормозных колодках, сульфатов Sb в прокладках автомобильных двигателей, сульфидов Sb в тормозных смазках (Grigoratos, Martini, 2015; Hulskotte et al., 2014; Ramírez et al., 2019). Высокие содержания Zn обычно связаны с износом шин, при производстве которых он используется (Harrison et al., 2012). Источниками Sn, Pb, Cd и Cu является износ металлических частей автомобилей, дорожного покрытия и дорожной разметки (Thorpe, Harrison, 2008). Загрязнение почв Pb свидетельствует о

Выявлена тенденция увеличения концентраций многих ТММ, в особенности элементов, которые являются универсальными индикаторами загрязнения в микрочастицах PM_{10} почв и пыли во всех точках опробования (рис. 5). В Алуште, Ялте и Севастополе для частиц PM_{10} почв и пыли характерны более высокие концентрации (с превышением до 2-5 раз) большинства ТММ по сравнению с общей массой почвы.

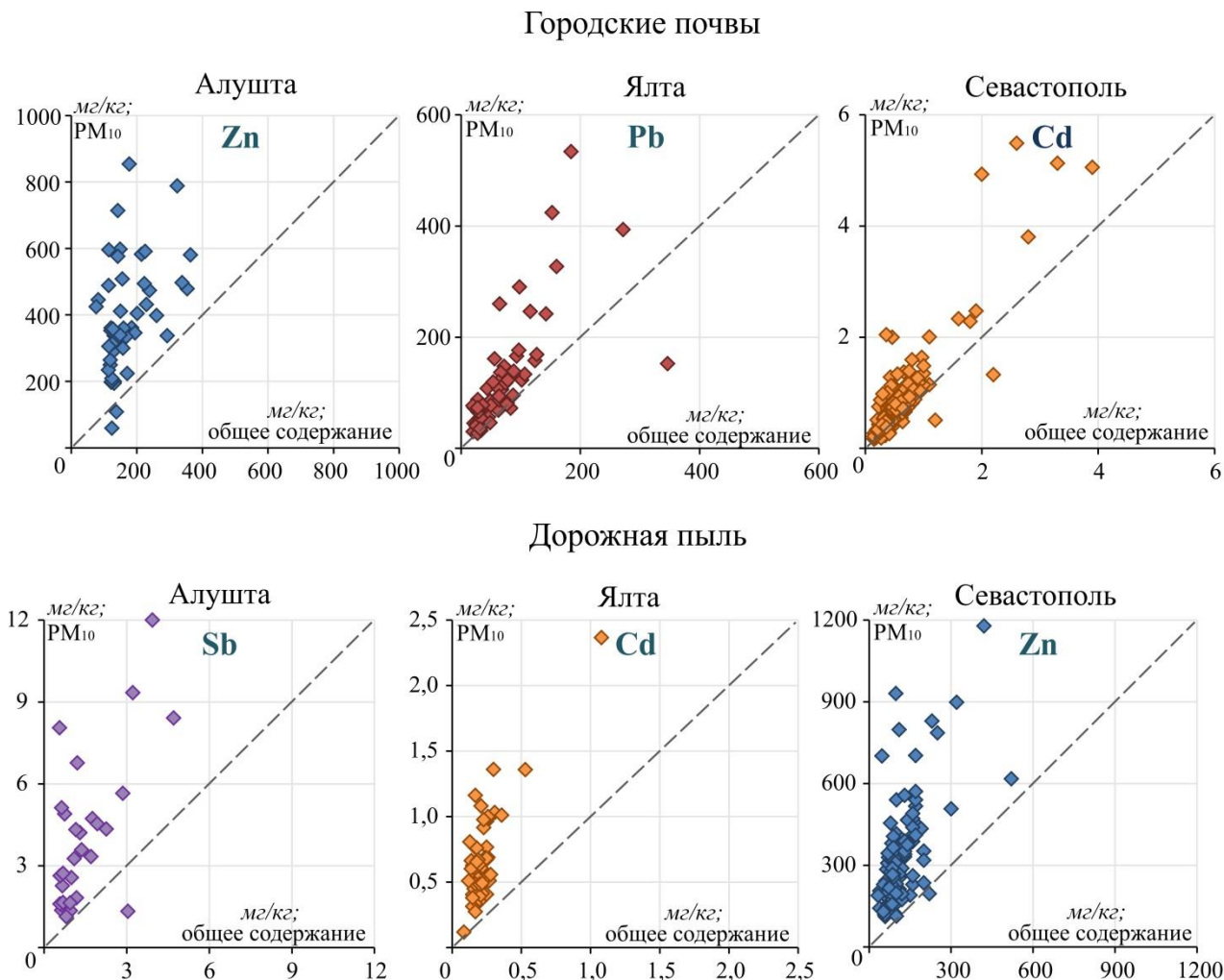


Рис. 5. Соотношение ТММ в почвах и дорожной пыли Алушты, Ялты и Севастополя

Анализ фракционного состава (рис. 6) ТММ показал, что в Алуште на частицы PM_{10} почв в среднем приходится более половины массы Zn (I класс опасности), Cs и Cr, содержание которых в частицах PM_{10} в 1,5–2,1 раза больше, чем в почвах. Около 40–50% Pb (I класс опасности), Sb (II), W (III), Sn и Be также связано с PM_{10} почв с содержанием в 1,5–1,9 раза больше общих концентраций. В почвах Ялты на PM_{10} приходится более значительная доля ТММ, от 45% до 66%, чем в Алуште, где средний вклад этой фракции составляет для большинства элементов от 35% до 63%. В Севастополе для частиц PM_{10} почв характерны высокие доли ТММ (55–73%) из-за тяжелосуглинистого и легкоглинистого гранулометрического состава почв (содержание физической глины в почвах составляет в среднем 46%).

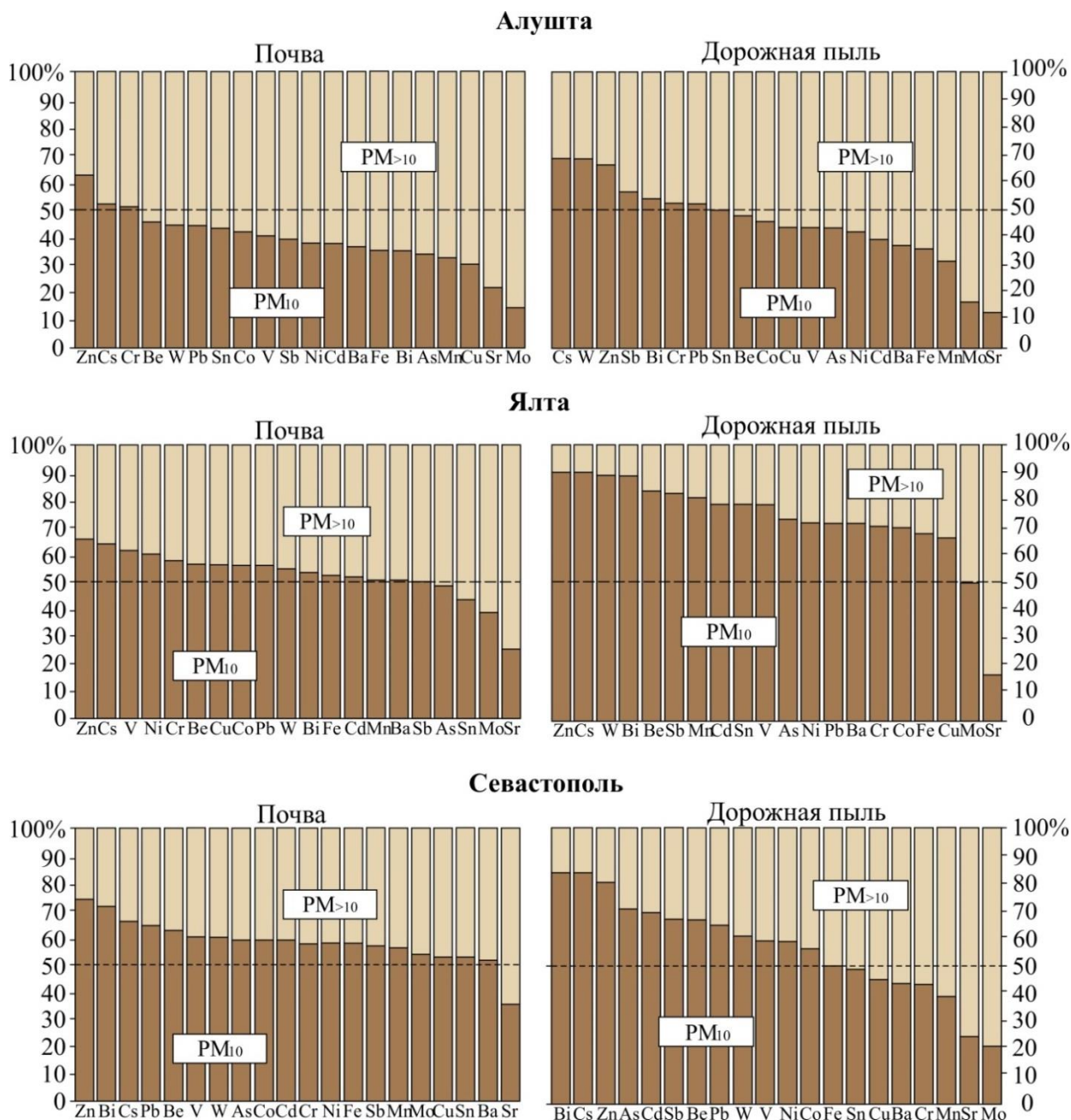


Рис. 6. Фракционный состав ТММ в почвах и дорожной пыли Алушты, Ялты и Севастополя

Частицы PM₁₀ пыли Алушты, доля которых составляет всего 20% от общей массы дорожной пыли, содержат более 50% W, Cs, Zn, Sb, Bi, Cr, Pb, Sn, Be, что указывает на повышенную сорбционную способность тонких частиц относительно более крупных фракций. Аналогичная зависимость установлена для дорожной пыли Москвы, где на частицы PM₁₀ приходится до 40–60% содержания большинства ТММ, а концентрации Cd, Sb, Sn, Cu, Bi, Pb, Zn, Mo, W в этой фракции в 4–22 раза выше, чем их кларки верхней части континентальной земной коры (Vlasov et al., 2021). По вкладу PM₁₀ в общее содержание ТММ в дорожной пыли Севастополь занимает промежуточное положение между Алуштой и Ялтой: вклад PM₁₀ Bi, Cs и Zn в Севастополе близок к Ялте (78–85% и 89–92% соответственно), снижаясь у остальных ТММ относительно Ялты и приближаясь по значениям к Алуште.

Проведено геохимическое картографирование содержаний приоритетных загрязняющих веществ в общих пробах и во фракциях PM_{10} , которое наглядно иллюстрирует преобладающее накопление элементов в тонких частицах. Так, концентрации Pb, Zn в PM_{10} пыли Алушты и Ялты увеличиваются в 5–10 раз по сравнению с общими содержаниями (рис. 7).

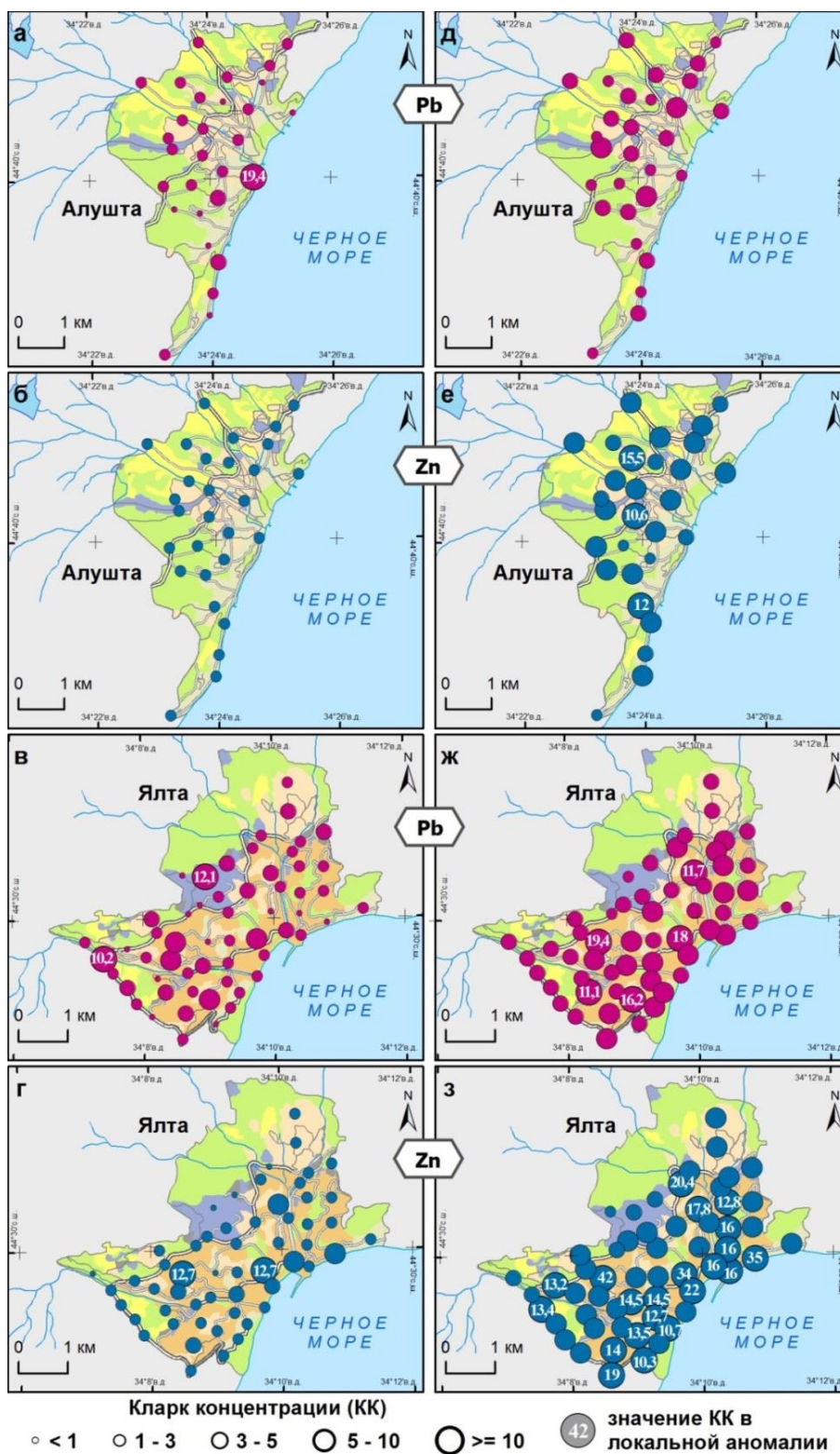


Рис. 7. Увеличение контрастности аномалий Pb и Zn в частицах PM_{10} (д, е, ж, з) пыли Алушты и Ялты относительно общих содержаний (а, б, в, г)

Для более полного анализа распределения содержаний ТММ по гранулометрическим фракциям, то есть изучения фракционного состава элементов, из общей массы почвы и дорожной пыли выделены и изучены илистая фракция PM_1 , фракция мелкой и средней пыли PM_{1-10} , крупной пыли PM_{10-50} и песчаная фракция $PM_{>50}$. В частицах PM_1 и PM_{1-10} дорожной пыли Севастополя содержание большинства элементов увеличивается. При увеличении размеров частиц концентрации элементов уменьшаются. Различия концентрации ТММ в отдельных гранулометрических фракциях и в общей массе почв и дорожной пыли показаны с помощью коэффициента Dx (рис. 8). Для частиц PM_1 и PM_{1-10} Dx значительно выше по сравнению с более крупными фракциями почв и пыли.

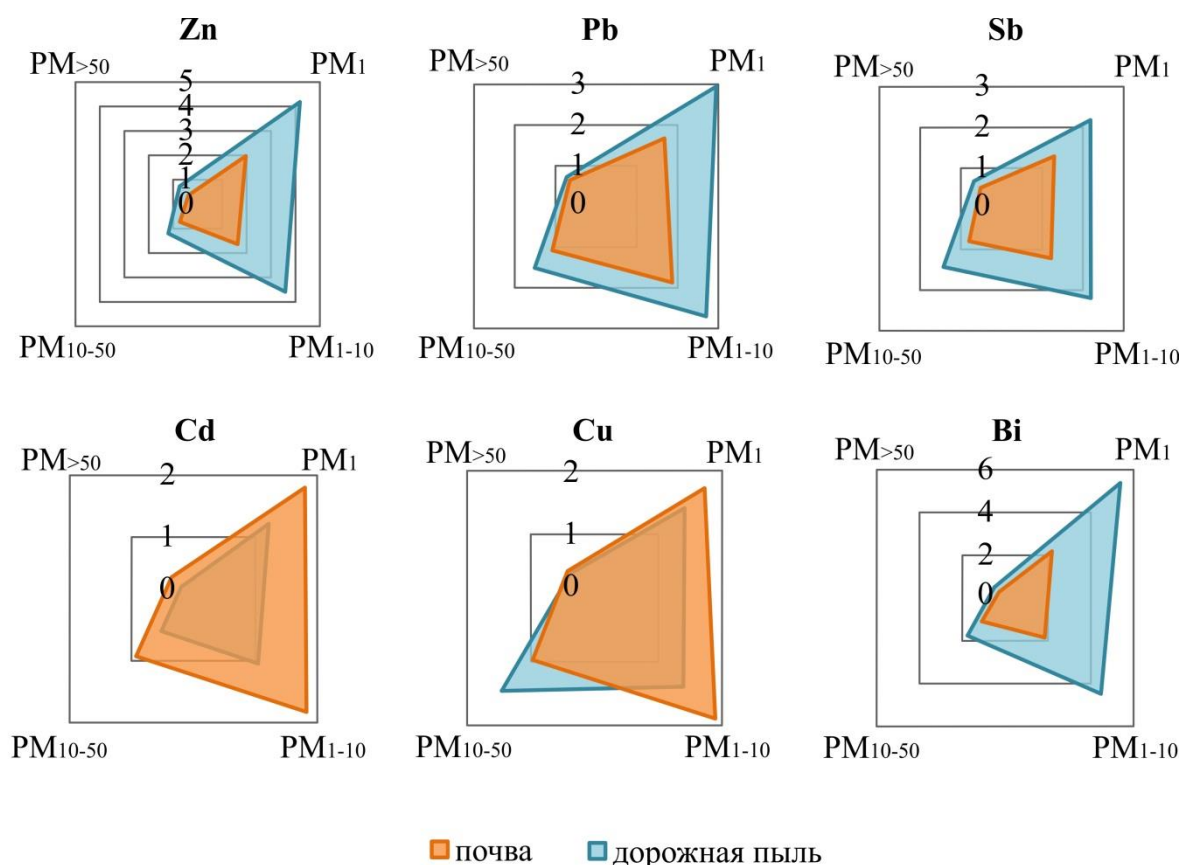


Рис. 8. Отношение концентраций ТММ во фракциях PM_1 , PM_{1-10} , PM_{10-50} , $PM_{>50}$ к общему содержанию (коэффициент Dx) в почвах и дорожной пыли Севастополя

Третье защищаемое положение. Загрязнение ТММ почв и дорожной пыли Алушты, Ялты и Севастополя зависит от специализации городов и их функционального зонирования. Длительное промышленное воздействие в Севастополе проявляется в многолетнем устойчивом загрязнении городских почв, особенно в промышленных зонах. В курортных Ялте и Алуште индикатором возрастающей рекреационной и транспортной нагрузки является загрязнение дорожной пыли, особенно ее фракции PM_{10} .

Сравнительный анализ суммарного загрязнения трех городов Крыма ассоциациями ТММ показал наиболее низкие уровни загрязнения почвы и ее фракции PM_{10} в Алуште (Zc 6 и 9, соответственно). Лидирующую позицию занимает крупный промышленно-рекреационный

г. Севастополь (Z_c 16 и 20, соответственно), что связано с более интенсивным антропогенным воздействием на окружающую среду (рис. 9). Все эти факторы привели к устойчивому многолетнему накоплению поллютантов в почвах Севастополя, которые являются депонирующей средой городских ландшафтов из-за способности к активному закреплению ТММ в течение многих лет.

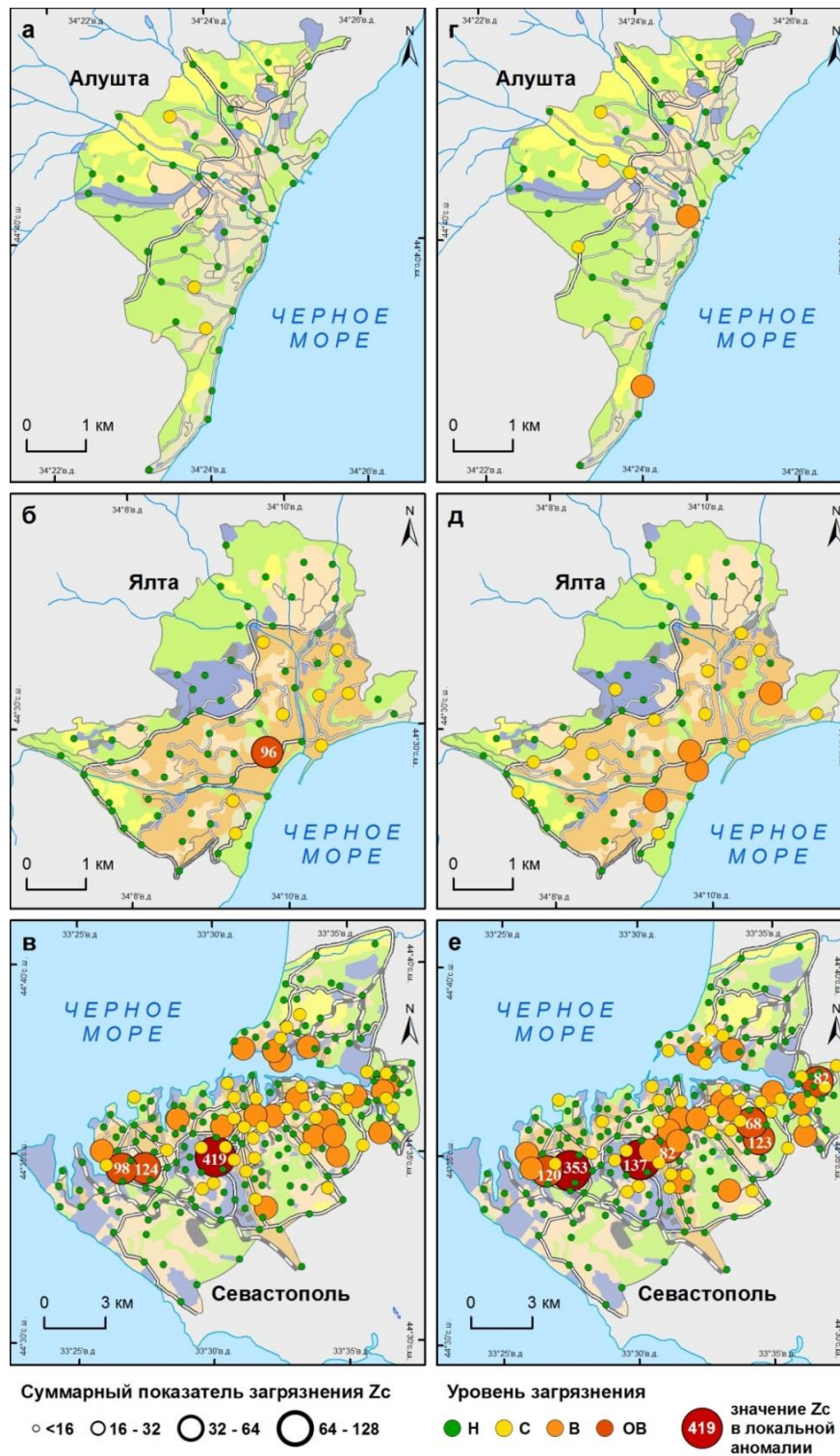


Рис. 9. Суммарное загрязнение (Z_c) почв (а, б, в) и их частиц PM_{10} (г, д, е) в Алуште, Ялте и Севастополе. Уровень загрязнения: Н – низкий, С – средний, В – высокий, ОВ – очень высокий

Наиболее высокие уровни суммарного загрязнения дорожной пыли ТММ обнаружены в Севастополе (Z_c 15), а частиц PM_{10} пыли – в Ялте (Z_c 41), что указывает на современные тенденции загрязнения этих городов, обусловленные высоким уровнем атмосферных выпадений поллютантов под воздействием автотранспорта. Распределение загрязнения почв ТММ по функциональным зонам в Алуште, Ялте и Севастополе различается (рис. 10). В Севастополе большинство элементов с высокими K_c аккумулируются в почвах и PM_{10} почв промышленной зоны, создавая высокий (опасный) уровень загрязнения (Z_c 34 и 35, соответственно). Это обусловлено более развитой промышленностью в городе, которая представлена предприятиями металлообработки, судостроения и судоремонта, большим количеством установок электро- и теплоснабжения, котельных и Севастопольской ТЭС. Ряд предприятий в городе в последние десятилетия был закрыт, в прошлом они являлись важными источниками поступления загрязняющих веществ в почвенный покров города, благодаря чему сформировалось реликтовое остаточное загрязнение промышленных зон Севастополя.

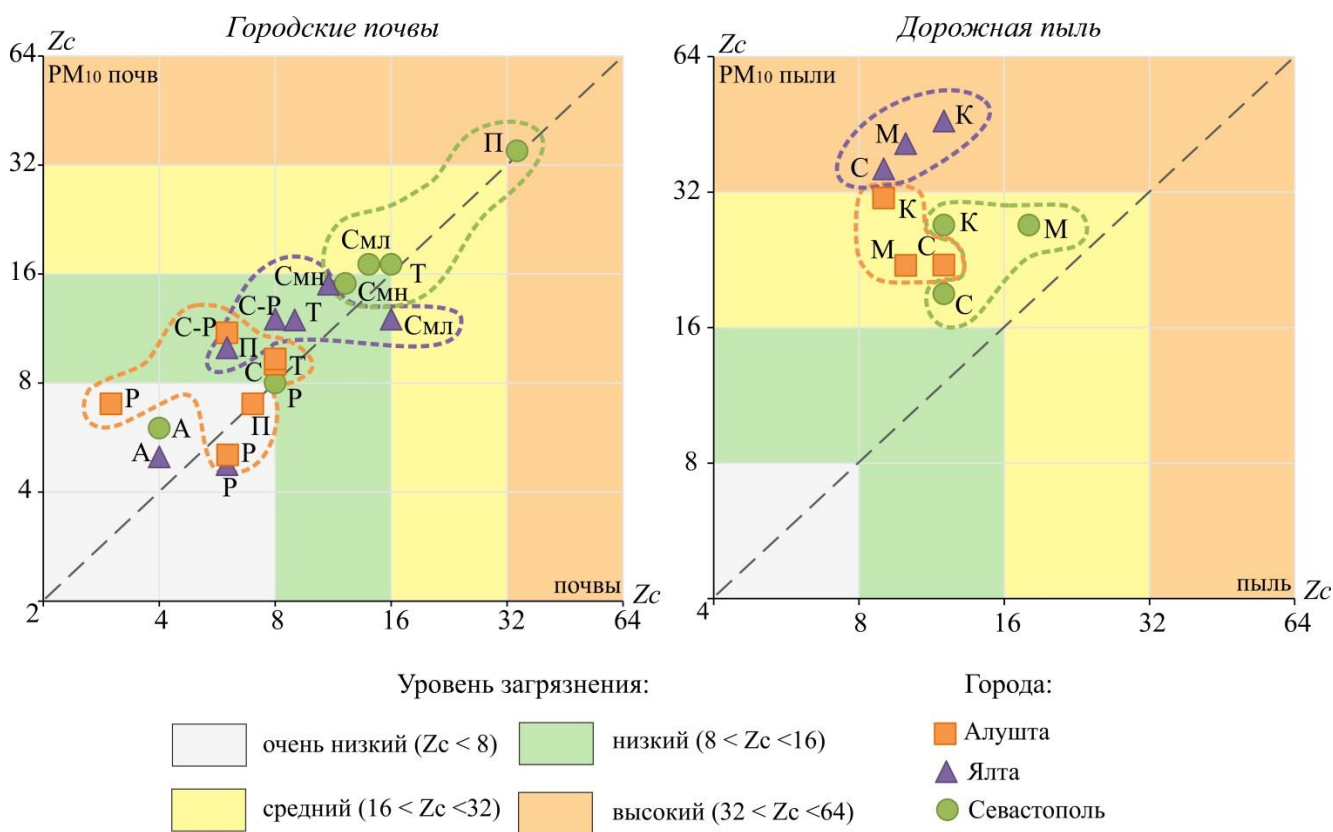


Рис. 10. Соотношение показателя суммарного загрязнения (Z_c) почв, дорожной пыли и их фракций PM_{10} в Алуште, Ялте и Севастополе ТММ. Функциональные зоны: Т – транспортная, П – промышленная, С-Р – селитебно-рекреационная, А – агрогенная, Р – рекреационная. Тип дороги: К – крупная, С – средняя, М – малая

В Ялте сильнее загрязнены почвы селитебных зон различной этажности (рис. 10), что связано с активным поступлением ТММ от нескольких источников: при сжигании топлива в

частных домах (в зоне малоэтажной застройки) и от паркуемого во дворах автотранспорта. Наибольшее накопление поллютантов в почвах зафиксировано в селитебной зоне с малоэтажной застройкой ($Z_c 16$), а во фракции PM_{10} почв – в селитебной с многоэтажной застройкой Ялты ($Z_c 15$), что указывает на относительно высокое загрязнение селитебных зон в Ялте с формированием потенциально опасной экологической обстановки для проживающих. В Алуште ТММ наиболее интенсивно аккумулируются на территориях с повышенной транспортной нагрузкой и в селитебно-рекреационных зонах.

Четвертое защищаемое положение. *Приоритетным загрязнителем в почвах и дорожной пыли Алушты, Ялты и Севастополя является бенз(а)пирен с чрезвычайно высоким уровнем накопления в транспортных и селитебных зонах. В Севастополе аномалии БП более контрастны в городских почвах, в Алуште и Ялте – в частицах PM_{10} дорожной пыли.*

Содержание бенз(а)пирена в почвах и дорожной пыли Алушты, Ялты и Севастополя существенно превышает фоновый уровень (1 нг/г) и предельно допустимые концентрации (20 нг/г). Наибольшее загрязнение городских почв БП установлено в Севастополе, где его содержание в 181 раз выше фоновых значений, в 3 и 1,5 раза – концентраций поллютанта в почвах Ялты и Алушты, соответственно (рис. 11). Это связано с функционированием в Севастополе крупных промышленных объектов, а также морского порта, который обеспечивает перевозку угля, нефтепродуктов, зерна и других грузов.

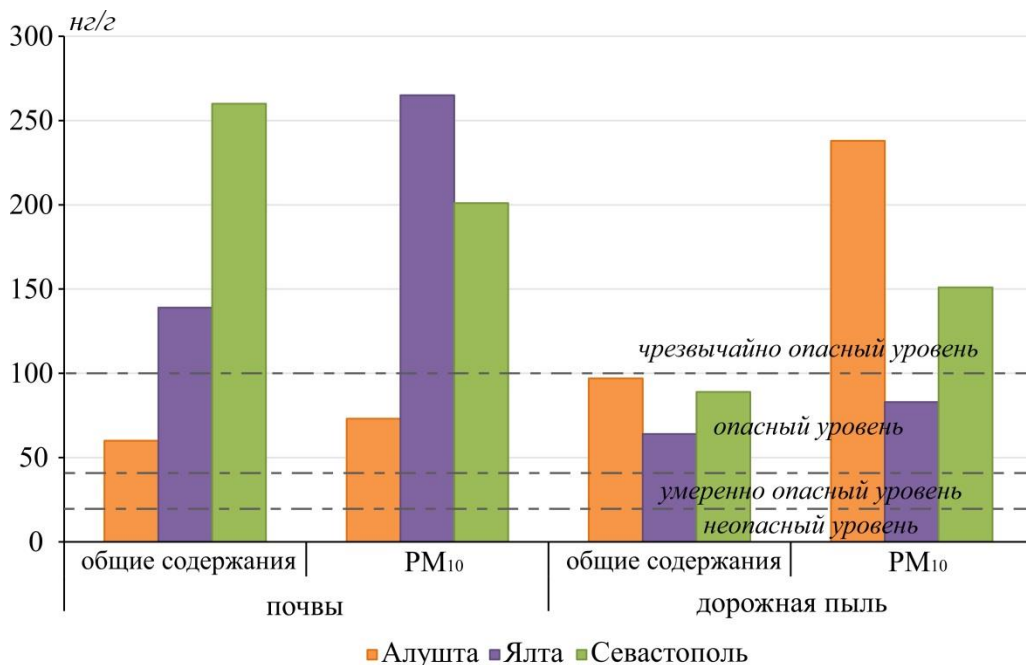


Рис. 11. Содержание БП в почвах, дорожной пыли и их фракциях PM_{10} в Алуште, Ялте и Севастополе

В городских почвах Ялты и Алушты аккумуляция БП менее интенсивна: фоновые значения превышены в 140 и 60 раз, соответственно. В Ялте находится большое количество

Почвы транспортной зоны Алушты наиболее загрязнены. В Ялте и Севастополе по степени загрязнения они находятся на втором месте после почв селитебной зоны. В Алуште главным источником ПАУ являются выбросы автотранспорта, в которых при неполном сгорании бензина и дизельного топлива, а также при истирании колодок и шин образуются тонкодисперсные частицы, обогащенные этими поллютантами (Muller et al., 2000; Rehwagen et al., 2005; Ravindra et al., 2008). Почвы селитебных зон Ялты и Севастополя имеют максимальные содержания БП в результате сжигания автомобильного топлива, древесины и угля (Wang et al., 2009; Bortey-Sam et al., 2014; Cao et al., 2017).

По интенсивности накопления БП в дорожной пыли выделяются крупные дороги Алушты с интенсивным движением транзитного транспорта, в том числе, грузовых машин и междугородних автобусов. Во всех трех городах зафиксировано существенное накопление БП в дорожной пыли малых дорог, что связано с выбросами автотранспорта на околотомовых территориях в результате прогрева двигателей, а также с сжиганием угля и разнообразных отходов на садовых участках. В Алуште, Ялте и Севастополе практически на всех типах дорог содержание БП в частицах PM_{10} пыли выше, чем в общих пробах пыли (рис. 12), что согласуется с результатами исследований других городов мира. В г. Синьчэн (Китай) интенсивность аккумуляции БП увеличивается в более мелких частицах дорожной пыли размером < 63 мкм по сравнению с крупными фракциями во всех зонах (Zhao et al., 2008). В Пекине частицы пыли диаметром < 40 мкм также отличаются наиболее высокими концентрациями ПАУ, которые образуются в результате выбросов выхлопных газов транспорта (Wang et al., 2010).

Сильное загрязнение почв и дорожной пыли Алушты, Ялты и Севастополя БП указывает на опасную экологическую обстановку в этих городах (рис. 13). Около половины проб почв в Севастополе соответствуют чрезвычайно опасному уровню загрязнения. Наиболее высокая экологическая опасность загрязнения дорожной пыли БП зафиксирована на 40-50% территории Алушты. Более благополучная ситуация в Ялте.

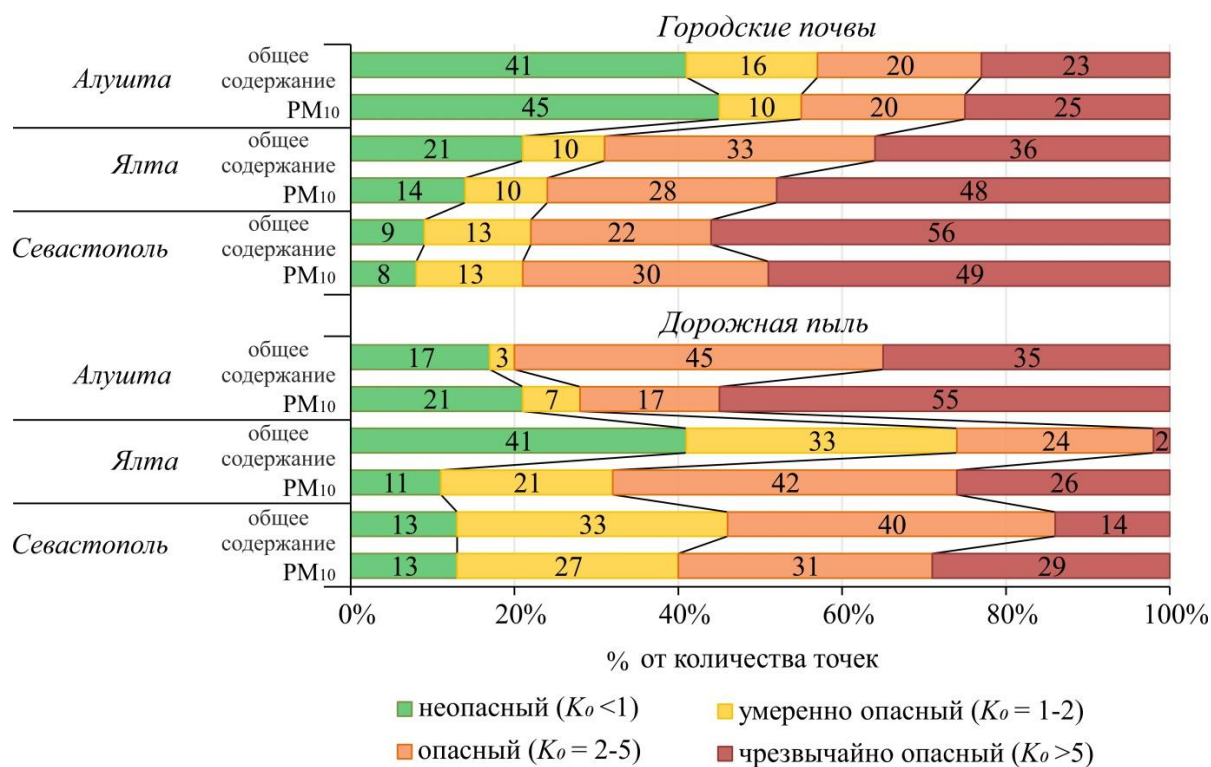


Рис. 13. Уровни экологической опасности загрязнения бенз(а)пиреном почв, дорожной пыли и их фракции PM₁₀ в Алуште, Ялте и Севастополе

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлены пространственные особенности загрязнения городских почв и дорожной пыли тяжелыми металлами, металлоидами и бенз(а)пиреном. Наибольшее антропогенное воздействие во всех трех городах оказывает автотранспорт. Местные и транзитные транспортные потоки проходят по городским территориям, что приводит к загрязнению почв и дорожной пыли Zn, Sb, Pb, Cu, Cd, бенз(а)пиреном и другими поллютантами, поступающими преимущественно с выхлопными и невыхлопными выбросами автомашин.

2. Содержание БП в почвах и дорожной пыли Алушты превышает содержание в фоновых почвах в среднем в 60 и 90 раз, Ялты – в 139 и 64 раза, Севастополя – в 181 и 89 раз, соответственно. Локальные аномалии БП в городских почвах и дорожной пыли с экстремально высокими содержаниями, в сотни раз превышающими фоновые значения, приурочены к жилым кварталам и внутридворовым проездам селитебных зон, где источниками загрязнения являются выбросы автотранспорта, а также продукты сжигания угля и древесины.

3. Впервые для городов Крыма получены данные о содержании ТММ и БП во фракции PM₁₀, являющейся главным носителем поллютантов. Во всех трех городах фракция PM₁₀ загрязнена заметно сильнее, чем почва и дорожная пыль в целом, что подтверждает связь поллютантов с тонкодисперсными частицами, способными переноситься воздушными массами на дальние расстояния.

4. По суммарному показателю загрязнения Z_c уровни ТММ в почвах и дорожной пыли Алушты, Ялты и Севастополя в целом свидетельствуют о низком уровне экологической опасности во всех трех городах. Однако с уменьшением размера частиц происходит увеличение содержания поллютантов и возрастание экологической опасности. Диагностика экологического состояния почв и дорожной пыли на основе сравнения концентраций ТММ и БП с ПДК и ОДК показала, что особую экологическую опасность в трех городах представляет БП, опасность ТММ ниже.

5. Почвы Севастополя характеризуются повышенным, по сравнению с Алуштой и Ялтой, содержанием большинства поллютантов, что говорит об устойчивом многолетнем загрязнении окружающей среды города под влиянием выбросов промышленных предприятий, особенно теплоэнергетического комплекса. Накопление ТММ в дорожной пыли Алушты и Ялты указывает на приоритетную роль автотранспорта в загрязнении этих городов.

6. Оценка эколого-геохимического состояния почв и дорожной пыли Алушты, Ялты и Севастополя показала необходимость проведения мониторинга состояния окружающей среды других городов Крыма, где основное внимание необходимо уделить содержанию БП, а также Sb, Zn, Cd, Pb, Cu, As, Sn, W, Bi, Mo и Sr, особенно в тонкодисперсных частицах (PM_{10} и мельче), способных проникать в организм и накапливаться в дыхательных путях, оказывая негативное воздействие на здоровье людей.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, RSCI

1. Kasimov N.S., **Bezberdaya L.A.**, Vlasov D.V., Lychagin M.Yu. Metals, Metalloids, and Benzo[a]pyrene in PM_{10} Particles of Soils and Road Dust of Alushta City // Eurasian Soil Science. 2019. V. 52. P. 1608–1621. doi: 10.1134/S1064229319120068. (IFWoS = 1,423)

2. **Bezberdaya L.A.**, Kosheleva N.E., Chernitsova O.V., Lychagin M.Yu., Kasimov N.S. Pollution levels, partition and spatial distribution of benzo(a)pyrene in urban soils, road dust and its PM_{10} fraction of health-resorts (Alushta, Yalta) and industrial (Sebastopol) cities of Crimea // Water. 2022. V. 14. P. 561. doi: 10.3390/w14040561. (IFWoS = 3,628)

3. **Bezberdaya L.A.**, Kasimov N.S., Chernitsova O.V., Lychagin M.Yu., Tkachenko A.N. Heavy Metals and Metalloids in Soils, Road Dust, and Their PM_{10} Fractions in Sebastopol: Levels, Sources, and Pollution Risk // Eurasian Soil Science. 2022. V. 12. P. 1571–1591. doi: 10.1134/S1064229322601470. (IFWoS = 1,423)

Статьи в прочих журналах и сборниках

1. **Безбердая Л.А.**, Касимов Н.С. Источники потенциально токсичных элементов в микрочастицах почв Севастополя // Инженерная экология: док. Междунар. симпоз., Москва, 1-3 декабря 2021 г. – Москва: Российское НТО радиотехники, электроники и связи им. А.С. Попова, 2021. – С. 161–165.

2. **Безбердая Л.А.**, Касимов Н.С., Власов Д.В. Парагенезисы тяжелых металлов и металлоидов в микрочастицах почв и дорожной пыли Алушты // Проблемы экоинформатики: сб. докладов XIV Междунар. симпоз., Москва, 1-3 декабря 2020 г. – Москва: Московское НТО радиотехники, электроники и связи им. А.С. Попова, 2020. – С. 236–241.

3. **Безбердая Л.А.**, Власов Д.В., Касимов Н.С. Загрязнение микрочастиц PM_{10} почв промышленной зоны Севастополя тяжелыми металлами и металлоидами // Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения: сб. науч. тр. по мат-лам Всеросс. науч.-практич. конф., Саратов, 12-14 декабря 2019 г. – Т. 2. – Саратов: ООО Амирит, 2019. – С. 23–26.

4. **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: сб. мат-лов VI Междунар. науч.-практич. конф., Воронеж, 15-18 сентября 2019 г. – Т. 2. – Воронеж: ВГУ, 2019. – С. 151–156.

5. **Безбердая Л.А.**, Власов Д.В. Тяжелые металлы в дорожной пыли города Алушты // Экологические проблемы промышленных городов: сб. науч. тр. по мат-лам 8-й Междунар. науч.-практич. конф., Саратов, 20-22 апреля 2017 г. – Саратов: СГТУ, 2017. – С. 119–123.

6. **Безбердая Л.А.**, Власов Д.В. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах города Алушты // Крым – эколого-экономический регион. Пространство ноосферного развития: мат-лы I Междунар. экологич. форума в Крыму, Севастополь, 20-24 июня 2017 г. – Севастополь: Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, 2017. – С. 27–30.

7. **Безбердая Л.А.**, Власов Д.В. Факторы накопления бенз(а)пирена в почвах Алушты // Комплексные проблемы техносферной безопасности: мат-лы Междунар. науч.-практич. конф., Воронеж, 26-28 октября 2017 г. – Т. 3. – Воронеж: ФГБОУ ВО, 2017. – С. 20–24.

Полный список публикаций с учетом работ в сборниках материалов и тезисов российских и международных конференций доступен на странице соискателя в ИАС «ИСТИНА» (<http://istina.msu.ru/profile/lilia/>)