УДК 550.4.02

ПЕДОГЕОХИМИЧЕСКИЕ СЪЕМКИ ГОРОДА ЕРЕВАНА И ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИХ ПРЕЕМСТВЕННОСТИ (на примере Cu)

Г.О. Тепаносян

Центр эколого-ноосферных исследований НАН РА

Изучается проблема обеспечения преемственности эколого-геохимических исследований. Сочетание метода нормирования данных по US EPA 6200, статистического анализа и картирования позволило разработать алгоритм поэтапного преобразования данных, который дает возможность обеспечить научно и методически обоснованную преемственность геохимических исследований почв города Еревана. Полученные результаты позволят поставить геохимические исследования на новый международный уровень, оценить динамику геохимического состояния во времени, понять особенности потока, накопления и поведения загрязнителей на городских территориях в условиях современного антропогенеза.

Ключевые слова: преемственность, эколого-геохимические исследования, городские территории, педогеохимическая съемка, геохимия почв.

Введение. Города отличаются высокой интенсивностью хозяйственной деятельности человека, что обусловливает высокие темпы загрязнения и ускоряет деградацию окружающей среды [1]. Исследования [2-4] свидетельствуют о росте концентраций тяжелых металлов в городской среде начиная с доиндустриальной эпохи; они остаются приоритетными загрязнителями и факторами риска для здоровья населения по сей день. Однако следует отметить, что научно-технический прогресс привел к изменению методов исследования, стандартных операционных процедур и аналитической аппаратуры, что является препятствием для научно обоснованных и корректных исследований динамики распределения различных загрязнителей на городских территориях. Исходя из вышесказанного, проблема обеспечения преемственности геохимических исследований приобретает особую актуальность.

В последние годы указанная проблема возникает при сопоставлении данных скриннинговых методов исследования почв. В бывшем СССР были наиболее распространены количественный и приближенно-количественный методы спектрально-эмиссионного анализа (СЭА), с помощью которого проводились большие площадные съемки как при поиске полезных ископаемых, так и при

экологических исследованиях городских территорий [3]. Несмотря на это, СЭА является нереферируемым методом. В настоящее время широко используется международно признанный метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Описанная проблема актуальна также в Армении, где эколого-геохимические исследования городских территорий, в частности почв, были начаты в 1979 г.; с начала 1989 г. они систематически проводились Центром эколого-ноосферных исследований НАН РА (ЦЭНИ НАН РА) [4-6]. Многолетние исследования ЦЭНИ привели к накоплению большого фактического материала и коллекции дубликатов почвенных проб ряда городов республики.

Педогеохимические съемки разных городов республики осуществлялись согласно единой методике [7], однако аналитические работы проводились разными методами: до 2012 г. был использован СЭА, а с 2012 г. – РФА. Для оценки динамики изменения пространственного распределения содержаний тяжелых металлов в почвах и соответствующего экологического риска необходимо определение степени сопоставимости результатов СЭА и РФА. Решение этой задачи достигается повторным анализом одних и тех же субстратов, анализом дубликатов базовых проб, а также использованием статистических методов.

Целью данного исследования является обеспечение преемственности эколого-геохимических исследований разных лет посредством преобразования данных геохимических исследований, полученных разными методами химического анализа, и определение степени сопоставимости эколого-геохимических карт (на примере г. Еревана).

В настоящей работе приведён пример преобразования данных Cu в почвах города Еревана. Выбор данного элемента обоснован рядом причин: за последние три десятилетия пространственное распределение концентраций Cu в почвах претерпевает значительные изменения, однако по сей день Cu остается одним из приоритетных загрязнителей г. Еревана [4, 6].

Материалы и методы исследования. Работы проводились поэтапно.

1. Из дубликатов почвенных проб съемок 1989 и 2002 гг. была выделена репрезентативная подвыборка из 174 проб с учетом пространственного распределения проб и размаха концентраций Cu.
2. Проведен анализ 174 почвенных образцов на РФА анализаторе.
3. С целью нормализации результатов СЭА по данным РФА применялась методика, описанная в US EPA 6200 [8], согласно которой нормализуется точность результатов анализов. Для приближения двух разных значений используется коэффициент нормализации (КН), который вычисляется как отношение средних арифметических сгруппированных результатов РФА и СЭА [8]:

$$КН = X_{ср_РФА} / X_{ср_СЭА}.$$

Перемножая данные СЭА ($X_{i_СЭА}$) на КН, получаем нормализованные значения ($X_{i_норм}$), которые близки к величине РФА:

$$КН \cdot X_{i_СЭА} = X_{i_норм}; \qquad X_{i_норм} \rightarrow X_{i_РФА}.$$

4. Статистическая обработка данных осуществлялась с использованием программного пакета STATISTICA 10. С целью выявления степени сопоставимости полученных результатов применялся корреляционный анализ Пирсона [9]. Данная методика успешно применялась нами на полигоне г. Каджарана, а также на примере Pb в почвах г. Еревана [10, 11].
5. При составлении санитарно-гигиенических карт-схем в среде ArcGIS методом интерполяции IDW применялась пятиступенчатая градация содержаний по степени опасности загрязнения, согласно утвержденной в РА методике [12].
6. Чтобы понять, насколько изменилась картина распределения Cu в почвах после нормализации данных, проведен сравнительный анализ полученных карт-схем.
7. После положительных результатов статистического анализа и значительного уровня соответствия пространственной локализации полей загрязнения по КН рассчитаны результаты нормализации СЭА для полных баз данных 1989 и 2002 гг.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 приведен пример сопоставления данных СЭА, РФА и нормализованных значений СЭА по РФА 174 проб.

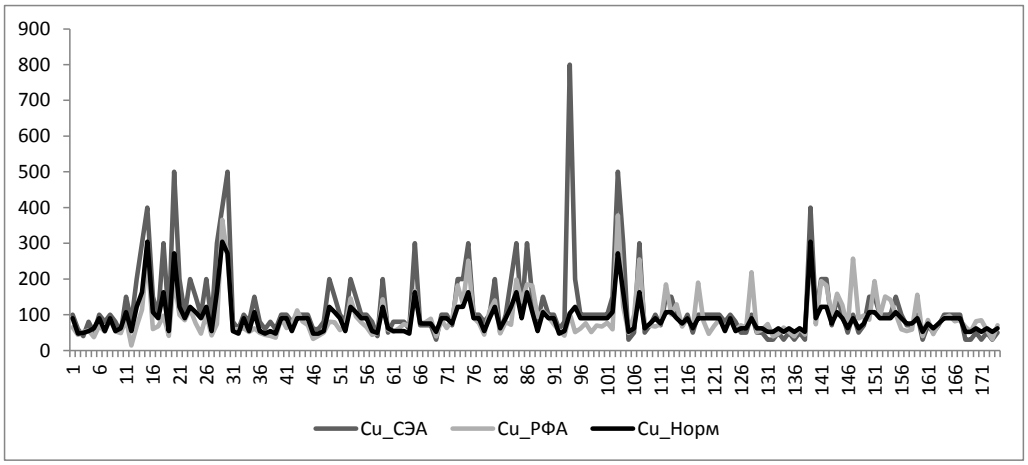

Рис.1. Содержание (мг/кг) Cu в почвах г. Еревана по данным СЭА, РФА и нормализованных значений

Как видно из рисунка, тенденции содержаний СЭА и РФА в большей мере совпадают, за исключением некоторых экстремумов, которые нивелируются при нормализации. Таким образом, нормализация, в основном, приводит к “сглаживанию” данных, а результаты нормализации приближаются к данным РФА, что подтверждается также корреляционным анализом (см. табл.).

Таблица

Коэффициенты корреляции Пирсона для подвыборок из 174 проб 1989 и 2002 гг. для содержаний Cu в почвах г. Еревана

Параметр*	N	Пирсон
1989		
Cu-СЭА-1989 & Cu-РФА-1989	174	0,670
Cu-СЭА-1989 & Cu-норм-1989	174	0,836
Cu-РФА-1989 & Cu-норм-1989	174	0,803
2002		
Cu-СЭА-2002 & Cu-РФА-2002	174	0,711
Cu-СЭА-2002 & Cu-норм-2002	174	0,785
Cu-РФА-2002 & Cu-норм-2002	174	0,907

***Примечание**: “норм” – нормализованные значения; подчеркнуты значения коэффициента корреляции Спирмена, значимые при $p<0,01$.*

Необходимо отметить, что по результатам корреляционного анализа 174 проб наивысшие значения коэффициента Пирсона получены между результатами РФА и нормализованных значений (см. табл.) как для случая 1989 г., так и для 2002 г.

После положительных результатов статистической обработки по данным СЭА, РФА и нормализованных значений для 174 проб, а также на основе данных СЭА и нормализованных значений полных баз построены санитарно-гигиенические карты-схемы пространственного распределения содержаний Cu в почвах г. Еревана (рис. 2-5).

Сопоставление санитарно-гигиенических карт-схем, построенных по данным СЭА и РФА 174 проб 1989 г., показало, что наиболее мозаичное распределение содержаний Cu с более интенсивными полями загрязнения зафиксировано для данных СЭА (рис. 2 а). В случае РФА (рис. 2 в), а также нормализованных значений (рис. 2 б) экстремумы “сглаживаются”, и распределение концентраций Cu более равномерное с тенденцией снижения интенсивности полей загрязнения.

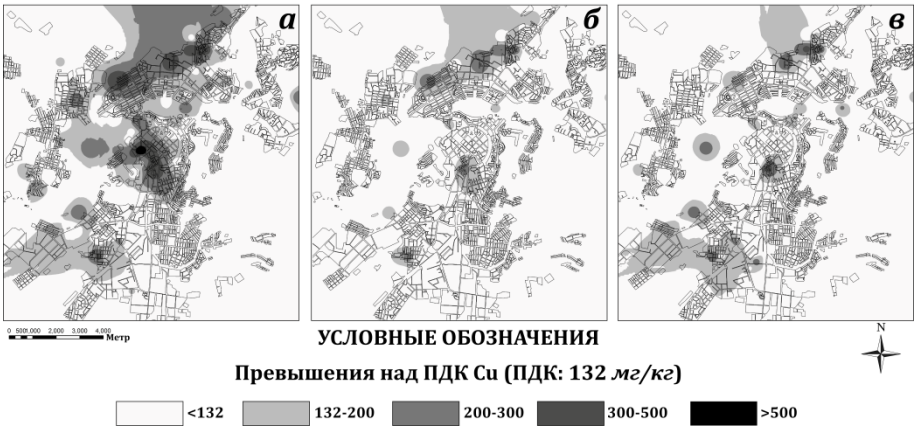

Рис. 2. Санитарно-гигиенические карты-схемы Cu 1989 г., построенные по результатам СЭА (а), нормализованных значений (б) и РФА (в)

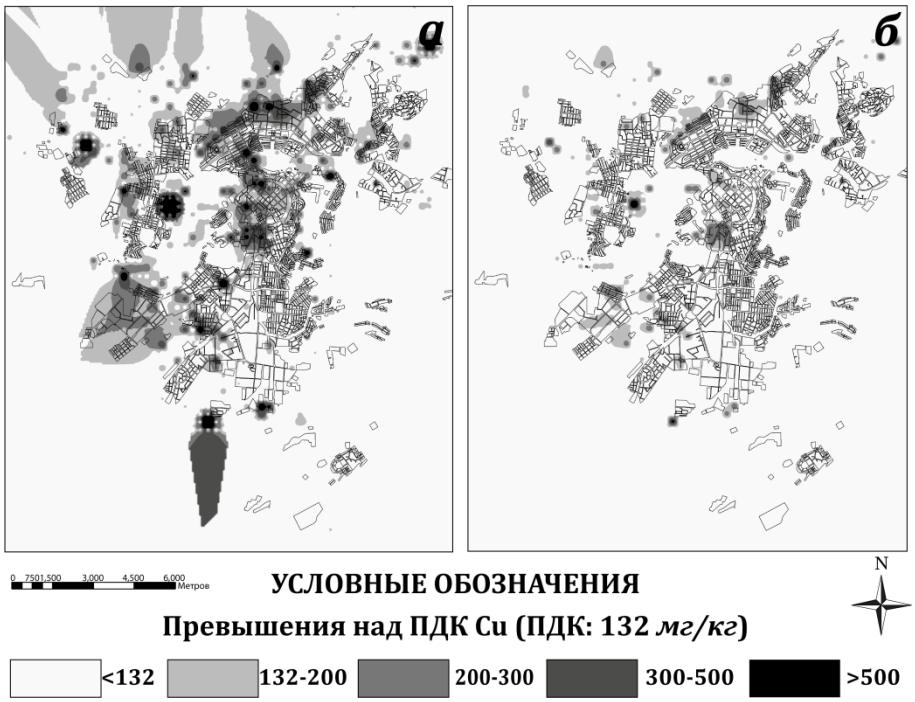

Рис. 3. Санитарно-гигиенические карты-схемы Cu, построенные по результатам СЭА (а), нормализованных значений (б) полной базы данных 1989 г.

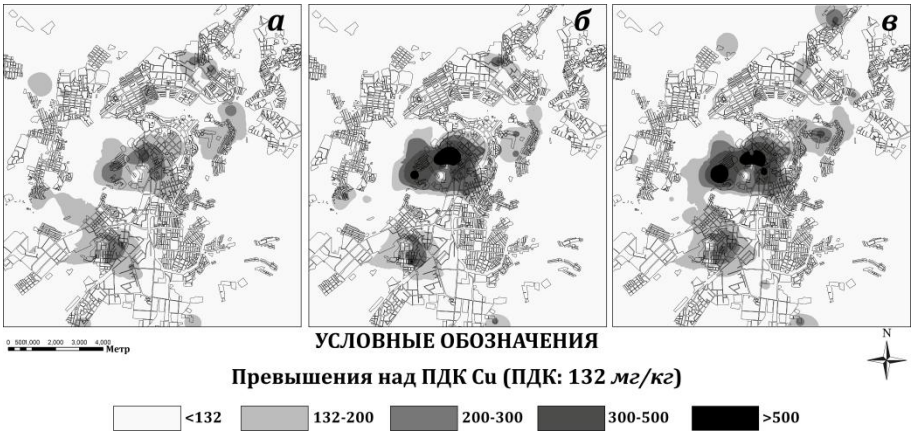

Рис. 4. Санитарно-гигиенические карты-схемы Cu 2002 г., построенные по результатам СЭА (а), нормализованных значений (б) и РФА (в)

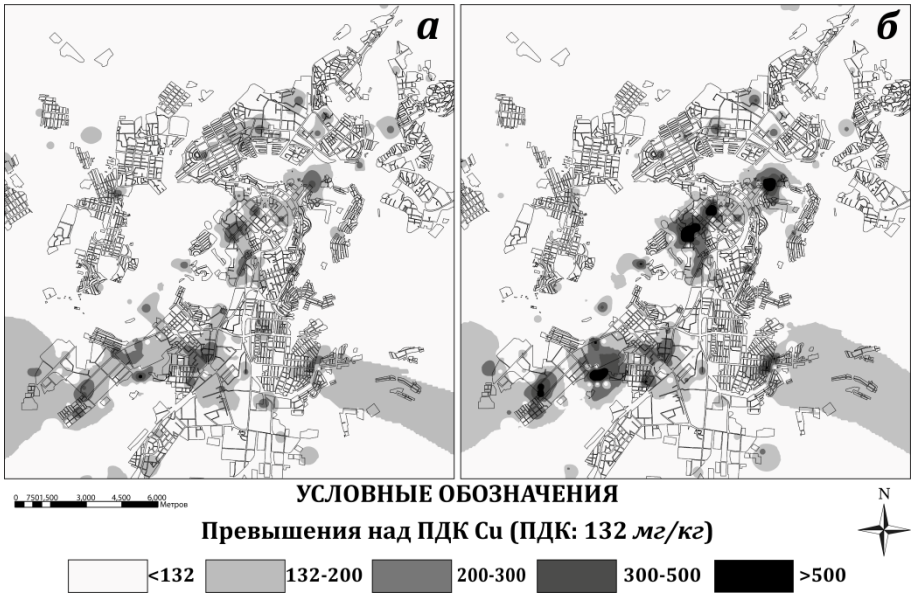

Рис. 5. Санитарно-гигиенические карты-схемы Cu, построенные по результатам СЭА (а), нормализованных значений (б) полной базы данных 2002 г.

По данным за 2002 г. наблюдается обратная картина (рис. 4). Распределение концентраций Cu по данным СЭА (рис. 4 а) наиболее равномерное, без ярко выраженных экстремумов, в отличие от мозаичной картины, полученной по

результатам РФА (рис. 4 в). После нормализации баз данных СЭА по РФА картина преобразуется в более мозаичную с тенденцией роста интенсивности полей загрязнения (рис. 4 б), в случае 2002 г. “сглаживаются” экстремумы РФА.

Сравнительный анализ санитарно-гигиенических карт-схем РФА и нормализованных значений СЭА 174 проб 1989 и 2002 гг. показал, что пространственная локализация полей загрязнения совпадает более чем на 90% (рис. 2 и 4). Тенденция изменения интенсивности полей загрязнения 174 проб в указанные годы прослеживается также в случае карт-схем, построенных уже по данным полных баз СЭА и нормализованных значений (рис. 3 и 5). В частности, в случае карт-схем полных баз данных СЭА 1989 г. мозаичное распределение Cu с интенсивными полями загрязнения после преобразования данных превращается в карту-схему с более равномерным распределением Cu с тенденцией снижения интенсивности полей загрязнения (рис. 3). Для карты-схемы полной базы данных СЭА 2002 г. пространственное распределение Cu более равномерное с полями загрязнения низкой интенсивности, однако после преобразования данных карта-схема нормализованных значений СЭА по РФА выделяется с мозаичным распределением Cu с тенденцией повышения интенсивности полей загрязнения (рис. 5).

Обобщая вышесказанное, можно констатировать, что для Cu нормализация результатов СЭА по РФА дает возможность преобразовать исходные данные СЭА в принципиально новое качество и использовать их в дальнейшем для мониторинга экологического состояния почв г. Еревана, выявления и оценки динамики изменения групп риска среди населения. Работы, направленные на обеспечение преемственности результатов других химических элементов и суммарного показателя концентраций, продолжаются.

Выводы

1. Выявлена значимая ($p>0,01$) корреляция данных СЭА и РФА, а также нормализованных значений концентраций Cu в почвах г. Еревана.
2. Нормализация данных СЭА по РФА в основном приводит к “сглаживанию” экстремумов.
3. В результате нормализации значительно изменяется интенсивность полей распределения Cu в почвах г. Еревана, причем в 1989 г. наблюдается тенденция снижения, а в 2002 г. – тенденция повышения интенсивности полей загрязнения.
4. Сохраняется пространственная локализация относительных максимумов концентраций, а также морфология полей загрязнения. Различия наблюдаются только в рангах уровней загрязнения.

5. Сравнительный анализ санитарно-гигиенических карт-схем РФА и нормализованных значений СЭА 174 проб 1989 и 2002 гг. показал, что пространственная локализация полей загрязнения совпадает более чем на 90%.

На основе проведенных исследований можно констатировать, что рассматриваемый поэтапный алгоритм преобразования данных, полученных различными методами анализа, применим для обеспечения преемственности результатов геохимических исследований.

В статье представлены результаты исследований по проекту "Адаптация международных методов в геохимических исследованиях", финансированному Государственным комитетом по науке Министерства образования и науки Республики Армения в рамках программы поддержки исследований аспирантов (2013 г.).

Литература

1. **Thornton I.** Environmental geochemistry and health in the 1990s: a global perspective // Applied Geochemistry (Suppl. 2). - 1993.- P. 203-210.
2. **Wang H., Lu Sh.** Spatial distribution, source identification and affecting factors of heavy metals contamination in urban–suburban soils of Lishui city, China // Environmental Earth Sciences. – 2011. – V. 64, issue 7. - P. 1921-1929.
3. Геохимия окружающей среды / **Ю.Е. Сает, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др.** - М.: Недра, 1990. - 335 с.
4. **Саакян Л.В.** Особенности динамики загрязнения почв г. Еревана тяжелыми металлами (Ag, Pb, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Mo): Автореферат дис…канд. геогр. наук. - Ереван, 2008.- 23 с.
5. Medical and Environmental Problems of Kajaran Copper-Molybdenum Mining of Republic of Armenia. Coll. Monogr / **A.K. Saghatelyan, L.V. Sahakyan et al //** Medical Geology: Current Status and perspectives / Editor-in-Chief I.F. Volfson.-Gers, 2010. – P. 194-200.
6. **Сагателян А.К.** Особенности распределения тяжелых металлов на территории Армении: Монография. - Ер.: Изд-во Центра эколого-ноосферных исследований НАН РА, 2004. - 157 с.
7. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами / **Б.А. Ревич и др**. – М.: Изд-во ИМГРЭ, 1982. - 112 с.
8. US EPA Method 6200. Field portable x-ray fluorescence spectrometry for thedetermination of elemental concentrations in soil and sediment, 2007 http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods /sw846/pdfs/6200.pdf
9. **Reimann C., Filzmoser P., Garrett R.G., Dutter R.** Statistical Data Analysis Explained. John Wiley & Sons Ltd. ISBN: 978-0-470-98581-6, 2008. - 343 p.
10. **Беляева О.А., Тепаносян Г.О., Саакян Л.В.** Обеспечение преемственности геохимических исследований городских территорий (на примере г. Еревана) //

Проблемы окружающей среды и выделение групп риска среди населения: Сборник статей / Отв. ред. А.К. Сагателян. - Ер.: Гитутюн, 2013. - С. 46-55.
11. **Сагателян А.К., Саакян Л.В., Беляева О.А., Тепаносян Г.О.** Подходы к обеспечению преемственности результатов геохимических исследований // Мат. VI Всероссийской научно-практической конф. “Интерпретация и оценка разноранговых рудогенных геохимических аномалий в сложных ландшафтно-геологических условиях”. - М.: ИМГРЭ, 2013. - С. 45-46.
12. ՀՀ Կառավարության 25 հունվարի 2005 թվականի № 92–Ն որոշում «Հողային ռեսուրսների վրա տնտեսական գործունեության հետևանքով առաջացած ազդեցության գնահատման կարգը հաստատելու մասին».-Երևան, 2005: Էլեկտրոնային ռեսուրս, հասանելիության ռեժիմ՝ http://www.arlis.am/#, ազատ:

Поступила в редакцию 20.10.2014.
Принята к опубликованию 18.12.2014.

ԵՐԵՎԱՆ ՔԱՂԱՔԻ ՊԵԴՈԵՐԿՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՈՒՅԹՆԵՐԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ՇԱՐՈՒՆԱԿԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱՊԱՀՈՎՈՒՄԸ (Cu-ի օրինակով)

Գ.Հ. Տեփանոսյան

Ներկայացվում է էկոլոգաերկրաքիմիական հետազոտությունների շարունակականության ապահովման խնդիրը: Տվյալների նորմավորման US EPA 6200 մեթոդի, վիճակագրական վերլուծության և քարտեզագրման համադրության արդյունքում մշակվել է տվյալների փոխակերպման փուլային ալգորիթմ, որը թույլ է տալիս ապահովել Երևան քաղաքի հողերի էկոլոգաերկրաքիմիական հետազոտությունների գիտամեթոդապես հիմնավորված շարունակականությունը: Արդյունքները հնարավորություն կտան երկրաքիմիական հետազոտությունները հասցնել ներկայիս միջազգային մակարդակին, ժամանակային կտրվածքով գնահատել երկրաքիմիական իրավիճակի դինամիկան և ներկայիս անթրոպոգենեզի պայմաններում հասկանալ քաղաքային տարածքներում աղտոտիչների հոսքի, կուտակման և վարքի առանձնահատկությունները:

Առանցքային բառեր. շարունակականություն, էկոլոգաերկրաքիմիական հետազոտություններ, քաղաքային տարածքներ, պեդոերկրաքիմիական հանույթ, հողերի երկրաքիմիա:

THE PEDOGEOCHEMICAL SURVEYS OF THE CITY OF YEREVAN AND ENSURING THEIR CONTINUITY (on the example of Cu)

G.H. Tepanosyan

The problem of ensuring the continuity of eco-geochemical investigations implemented in different years. A combined use of a US EPA 6200 standardization method, statistical analysis

and mapping techniques allowed to develop a stage-by-stage algorithm of transformation of previously and newly obtained data that allows to ensure the scientifically and methodically grounded continuity of geochemical investigations of soils in Yerevan. The results obtained will help raise the geochemical investigations to a new international level, assess the dynamics of geochemical conditions under time, and understand the specificities of the pollutant streams, accumulation and behavior on urban sites in present man-induced conditions.

***Keywords**:* continuity, eco-geochemical investigation, urban sites, pedogeochemical survey, soil geochemistry.