

## ОБ ОПАСНЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛАХ/МЕТАЛЛОИДАХ В ПОЧВАХ

© 2011 г. Ю. Н. Водяницкий

*Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии,  
119017, Москва, Пыжевский пер., 7*

Согласно современным экотоксикологическим данным нидерландских экологов, опасные тяжелые металлы/металлоиды в почве образуют ряд:  $Se > Tl > Sb > Cd > V > Hg > Ni > Cu > Cr > As > Ba$ . Этот ряд сильно отличается от ряда опасности тяжелых элементов, принятого в России в соответствии с ГОСТом 17.4.1.02-83, в котором опасность  $Pb, Zn, Co$  в почвах преувеличена, а  $V, Sb, Ba$  – недооценена. В список опасных элементов в почве также должны быть включены  $Tl, Cr$ . Содержание в загрязненных почвах тяжелых металлов/металлоидов изучено очень неравномерно: лучше исследованы 11:  $Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Cr, As, Mn, Co, Hg, Se$ ; остальные 46 изучены гораздо хуже, хотя среди них имеются опасные:  $Ba, V, Tl$ . В России сведений о содержании в почвах этих элементов недостаточно, именно на них следует сконцентрировать внимание почвоведов-экологам.

*Ключевые слова:* почва, тяжелые металлы, тяжелые металлоиды, антропогенное загрязнение.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в рамках проблемы изучения содержания тяжелых металлов в почвах сформулированы следующие основные задачи: 1) исследовать поступление металлов в почвы сельскохозяйственного назначения; 2) изучить биологическую доступность металлов в составе ила сточных вод, используемого как источник питания растений, в первую очередь фосфором; 3) изучить химические аспекты поведения металлов в почвах: закрепление, перераспределение, высвобождение (Hooda, 2003). Т.е. исследования направлены на изучение и контроль сельскохозяйственных, а не городских почв. Ведь именно на сельскохозяйственных почвах выращивается загрязненная продукция, отравляющая животных и

человека. В странах, где дифференцированно нормируется содержание тяжелых металлов/металлоидов в зависимости от использования земель, ПДК для пахотных почв гораздо строже, чем для городских на офисных и рекреационных участках.

Перед исследователем неизбежно встает вопрос об изучении наиболее опасных поллютантов. Существует всего 57 тяжелых металлов/металлоидов (Водяницкий, 2009а; Водяницкий, 2009б), степень их опасности по разным источникам сильно варьирует. Необходимо критически обсудить представления об опасности всех тяжелых металлов/металлоидов в почвах и обновить список наиболее опасных.

Цели работы: сопоставить старый и новый списки опасных тяжелых металлов/металлоидов в почве, по разным показателям оценить опасность ряда тяжелых элементов в почвах.

### АНТРОПОГЕННЫЕ И ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И МЕТАЛЛОИДАМИ

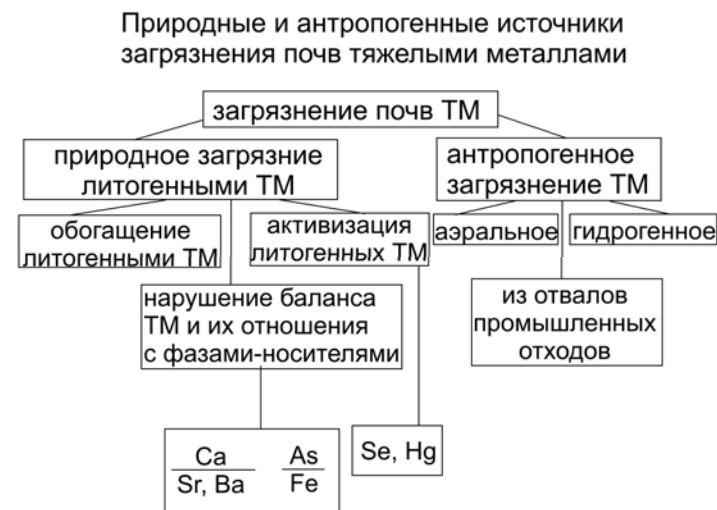
Из-за кажущейся очевидности термин «загрязнение почв» обычно не разъясняется. В Толковом словаре по почвоведению (1975) и в более позднем издании Словника по общей и почвенной экологии, географии и классификации почв (Большаков и др., 2004) статей под названием «загрязнение почв» нет. В учебнике «Экологический мониторинг почв» загрязнение почв определяется как «вид антропогенной деградации почв, при которой содержание химических веществ антропогенного происхождения превышает региональный фоновый уровень (Мотузова, Безуглова, 2007). В этом определении есть недостатки. Во-первых, сочетание слов «антропогенное происхождение» это тавтология: второе слово не обязательно, так как «генное» уже означает происхождение. Во-вторых, при попадании в почву небольшого количества антропогенного загрязняющего вещества (ниже фоновой концентрации) загрязнение все же имеет место. В-третьих, при ограничении понятия «загрязнение почв» участием антропогенных веществ из внимания почвоведов-экологов выпадают значительные площади почв, сформировавшихся на территории положительных природ-

ных геохимических аномалий, сельскохозяйственное использование которых, в ряде случаев опасно для животных и человека.

Между тем, за рубежом понятие «загрязнение почв» рассматривается гораздо шире. Для обозначения загрязняющего вещества используется два слова: pollutant и contaminant, причем смысл второго термина шире. С его участием обозначаются два разных понятия: «anthropogenic contaminant» – антропогенное загрязняющее вещество и «natural contaminant» – природное загрязняющее вещество (Brown et al., 1999). Соответственно, различаются антропогенное и природное загрязнение.

На рис. 1 дана схема основных природных и антропогенных источников загрязнения почв тяжелыми металлами/металлоидами. Что касается антропогенного загрязнения, то оно хорошо описано (Борисочкина, Водяницкий, 2007; Черных, Овчаренко, 2002). Наибольшее число работ посвящено аэральному загрязнению. Гидрогенное загрязнение почв изучено гораздо хуже. Хотя оно носит локальный характер, но может достигать высокой степени концентрации. Из других источников загрязнения почв представляют высокую опасность отвалы промышленных отходов.

Природное загрязнение – это загрязнение почв литогенными тяжелыми металлами и металлоидами. Из рис. 1, видно, что возможны три варианта. Во-первых, имеет место прямое обогащение почвы тяжелыми элементами. Например, черноземы Алтая обогащены мышьяком, его содержание достигает 100–150 мг/кг (Матвеев, Авдонькин, 2007). Во-вторых, для растений и животных опасность представляет нарушение баланса между химическими элементами. Например, на территории Забайкалья, обогащенной стронцием и барием, но с дефицитом кальция, распространена урская болезнь. Другой пример – страны Южной Азии, где сложилась катастрофическая ситуация с природным загрязнением мышьяком питьевой воды. При норме 10 мкг/л содержание As в воде превышает 200 мкг/л в Бангладеш, Восточной Бенгалии (Индия), Вьетнаме, Монголии (Anawar et al., 2002; Mandal, Suzuki, 2002; Smedley, Kinninburg, 2002; Smedley et al., 2003). В Бангладеш до 30–35 млн. человек потребляют воду, загрязненную мышьяком. Основная причина, что в водонасыщенных осадках благодаря присутствию пирита образуется восстановительная среда, и



**Рис. 1.** Природные и антропогенные источники загрязнения почв тяжелыми металлами/металлоидами.

(гидр)оксиды железа как главная фаза-носитель As редуцируются (Pedersen et al., 2006; Nickson et al., 2000; McArthur et al., 2001; Tareq et al., 2003). В результате почвы и породы не выполняют своей буферной роли. Это пример нарушения оптимального отношения As: Fe. В-третьих, в почвах возможна активизация литогенных тяжелых элементов. Такая ситуация характерна для почв западной части США, где в месторождениях Se-фосфоритов и сопряженных с ними углистоглинистых сланцев содержание Se достигает 700 мг Se/кг (Иванов, 1996). Для почв США кларк селена оценивается в 0.4 мг/кг, в земной коре его кларк еще ниже – 0.05 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). При сельскохозяйственном орошении почв на сланцах литогенный селен становится подвижным и транспортируется с дренажной водой в водоемы, где концентрируется во влаголюбивых растениях и животных, достигая уровня 3000 мг/кг. Гибель домашнего скота в зоне Западной фосфатной залежи в штатах Айдахо (Юта и Вайоминг, США) связывают с высоким уровнем содержания Se в воде и растениях (Ryser et al., 2006). Эта проблема стоит в девяти западных штатах США на площади 1.5 млн. акров (Brown et al., 1999).

Данные примеры показывают остроту ситуации природного загрязнения почв опасными тяжелыми металлами Sr и Ba и металлоидами As и Se. Очевидно, игнорировать положительные природные геохимические аномалии, являющиеся опасными для человека и животных, почвоведы не вправе. Это требует распространения понятия «загрязнения» на природные источники.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОПАСНОСТИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ В ПОЧВАХ

В Программе глобального мониторинга, принятой в ООН в 1973 г., фигурировали всего три тяжелых металла: Pb, Cd и Hg [цит. по (Добровольский, 1983)]. Позже в докладе исполнительного директора Программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП) к наиболее опасным были добавлены семь тяжелых металлов: Cu, Sn, V, Cr, Mo, Co, Ni и три металлоида: Sb, As и Se (Состояние окружающей среды, 1980).

Данные рекомендации до сих пор служат основой для мониторинга тяжелых элементов в почве. Министерство природных ресурсов и экологии РФ контролирует валовое содержание в почвах девяти тяжелых металлов (Государственный доклад, 2008). Для одних металлов установлены ПДК (ванадий, марганец, свинец), для других – ОДК (кадмий, медь, никель, цинк), для третьих, для которых нормативов нет (кобальт, хром), степень загрязнения почвы оценивается по эмпирическому критерию: превышение четырех фоновых значений.

Согласно Российскому санитарно-гигиеническому ГОСТу 17.4.102-83 к высокоопасным относятся As, Cd, Hg, Se, Pb, Zn, к умеренноопасным – Ni, Mo, Cu, Sb (ГОСТ 17.4.1.02-83, 1983). Позднее особое внимание было уделено шести тяжелым элементам, для которых разработаны критерии ОДК: Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As [цит. по (Большаков и др., 2004)].

Отметим важный недостаток ПДК/ОДК: для оценки загрязнения почв используют фиксированные значения концентраций тяжелых металлов и металлоидов [цит. по (Большаков и др., 2004)], не разделяя их природные и техногенные доли. Это приводит к завышению опасности загрязнения на территории положительной геохимической аномалии и к занижению – на площади

отрицательно природной аномалии. Фиксированные значения нормативов не учитывают также природно-климатические и геохимические особенности регионов (Безносиков, Лодыгин, 2004; Околелова и др., 2007).

Предпосылки к лучшему подходу были созданы еще в 1987 г., когда Минздрав СССР утвердил СанПиН 42-128-4433-87 для нескольких тяжелых металлов, используя «гибкие» ПДК и применяя уравнение:  $ПДК = \text{Фон} + ПДД$ , где ПДД – предельно допустимая добавка тяжелого металла как поллютанта [цит. по (Хомяков, 2010)]. Величина ПДД характеризует степень опасности данного тяжелого металла. Этот принцип выражения ПДК, основанный на различении переменной природной и техногенной допустимой доли металлов/металлоидов, позволяет определить локальное значение ПДК и устранить недостатки нормативов, связанные с применением фиксированных чисел. Несколько позднее тот же принцип был изложен в «Методических указаниях ...» (1989).

Гибкий подход к нормированию развивался в Нидерландах (Crommentuijn et al., 1997; Van de Plassche, De Bruijn, 1992). Здесь новые значения ПДД получены в результате многочисленных и разнообразных экотоксикологических исследований: проведена большая работа по установлению значений ПДД для 17 тяжелых металлов и металлоидов. Исследовали влияние водных вытяжек из почв, загрязненных данными элементами, на разные типы организмов (не менее четырех): растения, а также бактерий и другие микроорганизмы, т.е. учитывали токсическое влияние на почвенную биоту, а не прямое действие тяжелых металлов/металлоидов на здоровье человека при вдыхании пыли и потреблении питьевой воды. После этого провели «гармонизацию» величин ПДД (Crommentuijn et al., 1997). Полученные значения ПДД металлов/металлоидов (таблица), отражают степень опасности химических элементов в почвах по отношению к биоте. К сожалению, приведенный набор из 17 элементов недостаточно широк, учитывая, что всего имеется 57 тяжелых элементов. Ощущается отсутствие ПДД урана, техногенная доля которого после Второй Мировой войны стремительно возросла, а сомнений в токсичности урана нет (Водяницкий, 2011). Таким образом, полезные исследования ПДД должны быть распространены на другие тяжелые металлы/металлоиды в почвах.

Опасность тяжелых металлов/металлоидов в почвах по данным Российского ГОСТа (ГОСТ, 1983) и нидерландских экологов (Crommentuijn et al., 1997). Значения ПДД (мг/кг) для российских нормативов приведены по данным Хомякова (2010), «Методических указаний ...» (1989), а нидерландских экологов – по Crommentuijn et al. (1997)

Класс опасности	Россия	Нидерланды
Высокоопасные	As(2), Cd, Hg, Se, Pb(20), Zn(50)	Se(0.11), Tl(0.25), Sb(0.53), Cd(0.76)
Умеренноопасные	Co(35), Ni(45), Mo, Cu(35), Sb	V(1.1), Hg(1.9), Ni(2.6), Cu(3.5), Cr(3.8), As(4.5), Ba(9.0)
Малоопасные	Ba, V, W, Mn, Sr	Zn(16), Co(24), Sn(34), Ce(44), Pb(55), Mo(253)

В отечественном ГОСТе 17.4.102-83 химические элементы делятся по классу опасности на основе санитарно-гигиенического принципа. Поскольку, человек контактирует с почвой обычно опосредованно, через сельскохозяйственную продукцию, то более правильно оценивать опасность тяжелых металлов/металлоидов в почве на основе экотоксикологического принципа, сравнивая действие разных тяжелых элементов на биоту и растения. Именно такой подход применяли нидерландские экологи. Дадим определение класса опасности тяжелых элементов. *Класс опасности – это группа элементов с близким эффектом токсического действия на почвенную биоту и растения, которое количественно можно оценить величиной предельно допустимой добавки (ПДД).*

Нидерландские значения ПДД приведены для почвы, содержащей 25% илистых частиц (< 2 мкм) и 10% гумуса. Условность величин ПДД очевидна: не учитывается разнообразие минералогических и химических форм поллютантов, с разной прочностью закрепляющихся в почвах с разным минералогическим составом. Хотя в зависимости от техногеохимических условий, значения ПДД каждого из тяжелых металлов/металлоидов будут варьировать, найденные *соотношения* между ними в основном сохраняются, и их можно использовать в качестве меры опасности элементов. Элементы с низким ПДД являются опасными, а с высоким – нет.

Величины нидерландских ПДД металлов/металлоидов варьируют очень широко: от 0.11 для селена (максимально токсичный тяжелый элемент) до 253 мг/кг для Мо (минимально токсичный элемент). Широкое варьирование отражает различие в степени опасности элементов в почве. При разделении элементов по опасности на основе ПДД примем, что к чрезвычайному классу опасности относятся элементы с ПДД < 1, ко умеренному классу – 1 < ПДД < 10, к низкому классу опасности – ПДД > 10.

Различие в величинах ПДД металлов удобно проиллюстрировать в виде зависимости в координатах «доза – биологический эффект» для Pb и Tl (рис. 2). Внесенный свинец обеспечивает положительный эффект при величинах ПДД < 55 мг/кг. Но у таллия, не обладающего стимулирующим эффектом, величина ПДД очень мала (0.11 мг/кг), выше которой он действует как токсикант.

Сравним ряды опасности тяжелых металлов/металлоидов в почвах согласно российским нормативам с результатами нидерландских экологов. Прежде всего, отметим существенное различие в значениях ПДД металлов, приведенных в СанПиНе 42-128-4433-87 и в «Методических указаниях», с одной стороны, и предложенных позднее нидерландскими экологами, с другой. Для одних металлов эти значения (в мг/кг) стали выше: для Pb 55 вместо

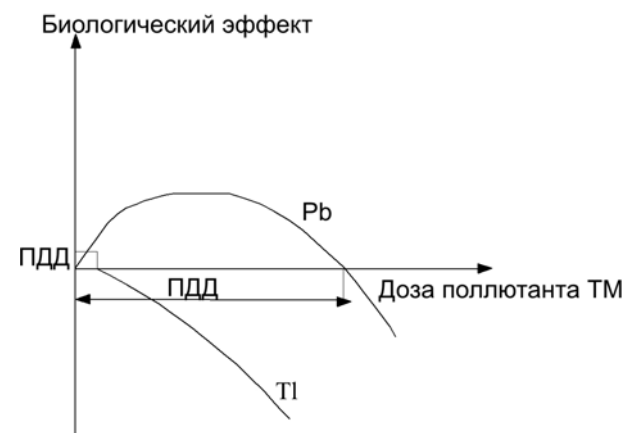


Рис. 2. Зависимость «доза – биологический эффект» для свинца и таллия. Предельно допустимая добавка металлов показана в условном масштабе.

20, As 4.5 вместо 2, а для других ниже: Cu 3.5 вместо 35, Ni 2.6 вместо 35, Zn 16 вместо 50. Согласно новым данным в почвах свинец считается менее опасным металлом, а медь и никель – более опасными, чем прежде. Этот вывод подтверждается и разным положением тяжелых элементов в классах опасности. Видно, что степень опасности элементов по отечественным нормативам и по нидерландским исследованиям различается. Согласно современным нидерландским данным в почве опасность цинка, свинца, кобальта резко снижается, их можно отнести к малоопасной группе. Существенное различие в опасности тяжелых металлов/металлоидов связано с несколькими причинами. Во-первых, некоторые элементы, опасные для человека при прямом контакте, становятся менее опасными в почвах. Во-вторых, поллютанты-микроэлементы, в почвах с их дефицитом, оказывают положительное биологическое действие.

#### ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, ОПАСНОСТЬ КОТОРЫХ В ПОЧВАХ НЕВЕЛИКА

*Свинец* занимает 36 место среди элементов земной коры, его кларк 13 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Доказано, что в почве Pb сильно инактивируется и теряет токсичность (Елькина, 2007). Особенно сильно его инактивируют фосфаты в пахотных почвах (Гомонова, 2010). Прочная связь Pb с органическим веществом объясняется связью его с гуматами. В отличие от ряда других тяжелых металлов, которые в почвах больше ассоциируются с подвижными фульвокислотами, свинец преимущественно закрепляется более стабильными гуматами. Это было документально подтверждено методом синхротронного рентгеновского анализа (Manseau et al., 1996; Manseau et al., 2002; Morin et al., 1999). Сродство со структурой гуминовых кислот отличает свинец от других тяжелых металлов. По данным Г.М. Варшал и др. (1999) гуминовая кислота в разы больше сорбирует Pb, чем другие металлы (Cu, Se, Cd). Кроме того, в почвах свинец приоритетно сорбируется и алюмосиликатными гелями: поглощается ими в гораздо большей массе, чем Cu, Zn, Cd, Co, Ni (Савенко, Савенко, 2009).

Не оказывает Pb и слишком сильного влияния и на биоту чернозема, оно слабее действия селена, хрома, ртути, кадмия, мышьяка, кобальта, сурьмы, меди (Колесников, 2010). Со временем металлы постепенно удаляются из почвы за счет потребления растениями, выщелачивания, эрозии. Установлено, что у свинца рекордно высокий период полуудаления из почв: от 740 до 5900 лет, по сравнению с более опасными кадмием (13-110 лет) и медью (310-1500 лет) (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). При самоочищении супесчаной дерново-подзолистой почвы характерно различие в сохранности металлов: за 12 лет достоверно снизилось содержание Cd, Cu, Ni, но не Pb (Плеханова, 2007). Это связано во многом с быстрым снижением подвижности свинца внесенного в почву (Баздырев и др., 2001; Понизовский, Мироненко, 2001). В опыте с дерново-подзолистой и серой лесной почвами дозы свинца до 1000 мг/кг не оказывали отрицательного влияния на растения (Дмитраков и др., 2004). Устойчивость в почвах повлекла за собой резкое увеличение ПДК свинца в западных странах. Значения ПДК свинца в городских почвах в Англии 300 мг/кг, в Канаде 500 и 1000 мг/кг, в США – 2000 мг/кг (Башкин, Курбатова, 2004)

*Цинк* занимает 24 место среди элементов земной коры, его кларк 76 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Цинк – это важный микроэлемент, жизненно необходимый для растений, активно участвующий во многих биохимических процессах. Растения в условиях Zn-дефицита страдают хлорозом. Дефицит цинка – одна из причин низкой урожайности ряда культур (Mengel, Kirkby, 1987). Эффективны цинковые удобрения в виде ZnSO<sub>4</sub>. Содержание Zn в почвах сильно варьирует. В центральной части Русской равнины в пахотном горизонте серых лесных почв оно составляет 63, в черноземах – 46–55, в торфянистых почвах – 16–19 мг/кг (Иванов, 1996). Недостаток цинка характерен для легких лесных почв Нечерноземья, избыток – для почв Черноземья, а также для почв пустынь (Ковальский, 1974). В то же время в нейтрально-щелочных почвах юга доступность цинка снижается из-за сильной сорбции (гидр)оксидами железа и марганца.

Загрязнение почв с дефицитом цинка может быть полезным для питания растений. Часто техногенный цинк достаточно надежно закрепляется в почве, что снижает его токсичность. Бли-

зость ионного радиуса  $Zn^{2+}$  радиусам  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  способствует замещению цинком в ряде слоистых структур (Manseau et al., 2002; Manseau et al., 2004). Техногенный цинк в почвах также становится недоступным, занимая место  $Al^{3+}$  в октаэдрических слоях алюмосиликатов. В значительной степени он закрепляется с помощью (гидр)оксидов железа и фосфатов (Водяницкий, 2009а; Manseau et al., 2002; Manseau et al., 2004).

В отличие от кадмия, кобальта, никеля, тория, достоверно усиливающих эмиссию  $CO_2$  в загрязненной почве, влияние свинца и цинка было не значимым (Павлова, Егорова, 2007). Вблизи завода цветной металлургии почвы сильно загрязнены цинком, его содержание в 10–100 раз выше фона. Тем не менее, овощная продукция оказалась не загрязненной. Это можно объяснить как низкой токсичностью Zn в почве, так и защитными свойствами самих культур (Ильин, 1990; Ильин, 2000).

*Кобальт* занимает 30 место среди элементов земной коры, его кларк 29 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Кобальт – важный микроэлемент, жизненно необходимый для растений, активно участвующий в фиксации  $N_2$  (Mengel, Kirkby, 1987). Дефицит Co ведет к хлорозу листьев в регионах распространения карбонатных и нейтральных почв. При недостатке Co в почвах (менее 2.5 мг/кг) его количество в кормовых растениях снижается до 0.07 мг/кг; их потребление вызывает серьезные заболевания скота (акобальтоз, сухотка и др.). Приходится вносить кобальтовые микроудобрения на основе нитроаммофоски и суперфосфата. Токсичность избытка Co смягчается за счет Fe (Mengel, Kirkby, 1987).

Растворимость кобальта велика (Линник, Набиванец, 1986), он легко выщелачивается из легких почв гумидных ландшафтов, где образуется дефицит этого элемента. Ковальский (1974) на территории СССР выделил обширные биогеохимические зоны с дефицитом кобальта. Такие почвы с содержанием Co всего 2–7 мг/кг распространены в Нечерноземье, где занимают 73% площадей. Не намного лучше ситуация в степных и полупустынных зонах, где Co-дефицитные площади распространены на 42% территории. Избыточное количество кобальта накапливается только в почвах рудных провинций.

Из-за сорбции Co (гидр)оксидами железа и марганца, а также глинистыми минералами его миграция в тяжелых почвах затруднена. В крупных промышленных городах, несмотря на аэральное загрязнение, листья деревьев испытывают дефицит кобальта (Иванов, 1996), вероятно, из-за нейтрально-щелочной реакции среды. В связи с этим, приведем важную цитату из статьи А.И. Обухова (1990, с. 53): «... любое накопление металлов в почвах, даже превышающее их фоновый уровень в 2–3 раза, не может служить критерием их загрязненности, так как для многих тяжелых металлов (медь, цинк, кобальт, марганец, железо и др.) в зависимости от почвенно-геохимической ситуации, этот уровень может быть даже полезным для почв и растений». Участие кобальта в списке данных металлов не случайно и согласуется с высоким современным значением ПДД (24 мг/кг) так же, как и цинка (16 мг/кг).

При анализе публикаций, можно встретить факты сильного токсического воздействия Pb, Zn и Co на почвенную биоту и растения. Вероятно, это связано со специфическими свойствами почв и форм соединений поллютантов. Однако по сравнению с другими тяжелыми металлами/металлоидами опасность свинца, цинка и кобальта нельзя считать слишком высокой. Во всяком случае, повышенный интерес почвоведов к этим металлам не оправдан, тем более что он развивается за счет игнорирования других, более опасных элементов.

Посмотрим, как распределены исследования тяжелых металлов/металлоидов, представленные в публикациях, сканируемых реферативным журналом «Почвоведение и агрохимия» в 2010 г. (Реферативный журнал, 2010). После подсчета общего числа всех упоминаний тяжелых металлов/металлоидов в публикациях в разделе «загрязнение почв» была определена доля работ, посвященных каждому из элементов. Интерес почвоведов к тяжелым элементам оказался очень контрастным: внимание к одним повышено, а к другим интерес недостаточен или даже отсутствовал. Приведем ряд элементов по мере снижения их доли упоминания в публикациях (%): Cu(13.5), Zn(12.2), Pb(12.2), Ni(8.3), Cd(7.8), Cr(7.4), As(6.1), Mn(4.4), Co(3.9), Hg(2.2), Se(2.2), Fe(1.7), Mo(1.7), Ba(1.7), W(1.3), V(1.3), La(1.3), Ce(1.3), Sb(0.9), Sr(0.9), Sm(0.9),

Th(0.9), U(0.9), Y(0.4), Pr(0.4), Nd(0.4), Gd(0.4), Lu(0.4), Rb(0.4), Eu(0.4), Hf(0.4), Dy(0.4), Cs(0.4), Ta(0.4), Tb(0.4), Au(0.4), Ga(0.0), Ge(0.0), Zr(0.0), Nb(0.0), Ru(0.0), Rh(0.0), Pd(0.0), Ag(0.0), In(0.0), Sn(0.0), Te(0.0), Re(0.0), Os(0.0), Ir(0.0), Pt(0.0), Tl(0.0), Bi(0.0), Ho(0.0), Er(0.0), Tm(0.0), Yb(0.0). При равномерном изучении 57 тяжелых элементов каждому из них должно быть посвящено 1.75% публикаций. Но фактически при повышенном внимании к 11 ведущим элементам (Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Cr, As, Mn, Co, Hg, Se), интерес к остальным элементам оказался низким, вплоть до нулевого для 20 элементов, включая крайне опасный таллий. Из других опасных загрязнителей мало внимания уделяется сурьме (0.9%) и ванадию (1.3%).

#### ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, ОПАСНОСТЬ КОТОРЫХ В ПОЧВАХ ДОЛЖНА БЫТЬ ПОВЫШЕНА

*Таллий* занимает 58 место среди элементов земной коры, его кларк 0.7 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Опасность элемента вызывает беспокойство почвоведов (Pavlickova et al., 2005; Pavlickova et al., 2006), поскольку он считается опаснее ртути (Zitco, 1975). Это подтверждается более низким значением ПДД: у таллия 0.25, у ртути 1.9 мг/кг, хотя в России нет ПДК/ОДК для таллия в почвах.

Таллий ингибирует прорастание семян, образование хлорофилла и работу многих энзимов. Его ионный радиус близок к  $K^+$ , в результате  $Tl^+$  заменяет калий в процессах метаболизма. Таллий очень подвижен в почвах, его доступность растениям зависит от общего содержания в почве и форме его соединений (Pavlickova et al., 2005; Pavlickova et al., 2006). Обычно содержание Tl в растениях достигает половины его валового содержания в почве, но часто и превышает ее (Pavlickova et al., 2005; Pavlickova et al., 2006). В кислой почве с низким содержанием органического вещества коэффициент биологического поглощения Tl равен 80. Таллий токсичен ко всем организмам в обеих формах окисленности:  $Tl^+$  и  $Tl^{3+}$ , его токсичность сравнима с токсичностью Cd и Hg.

В почвах Австрии и Китая содержится в среднем 0.30 и 0.58 мг Tl/кг (LaCoste et al., 1999). Выявлены обширные провинции положительной таллиевой аномалии: почвы всей территории

Франции обогащены таллием – в среднем в них 1.51 мг Tl/кг (LaCoste et al., 1999). В зональных почвах Русской равнины содержится 0.4–0.6 мг Tl/кг (Орешкин, 1990). В почвах юга Западной Сибири среднее содержание таллия гораздо выше: 2.8 мг/кг (Ильин, Конарбаева, 2000). Эта территория представляет собой положительную геохимическую аномалию.

В очаге таллиевой интоксикации населения в Западной Украине в саже труб кирпичных заводов концентрация металла достигала 20–130 мг Tl/кг (Иванов, 1994–1997). Добытый из недр Tl в горном и химико-металлургическом производствах, выбрасывается в окружающую среду и отравляет ее (Гринвуд, Эрншо, 2008; Jones, 1990; Wierzbicka et al., 2004; Lin, Nriagu, 1999).

*Ванадий* занимает 19 место среди элементов земной коры, его кларк 136 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). В почвах ванадий обнаруживает сильную связь с оксидами железа и титана. Его следует отнести к опасным тяжелым элементам (Верихов, 2007). В основном комплексы ванадия анионные, но в кислой среде они электронейтральные и катионные. Различие в заряде приводит к большой вариации химических свойств металла. В кислых почвах более устойчив катион ванадила  $VO_2^+$ , который прочно закрепляется гумусом. При этом больше ванадия входит в состав устойчивых гумусовых кислот, чем фульвокислот. В нейтральной среде ситуация становится более опасной. В ней доминирует анион метаванадата  $VO_3^-$ , именно в этой среде и возрастает его подвижность и токсичность для растений и биоты (Иванов, 1994–1997). Подчеркнем, что в городах, где почвы подщелачиваются, опасность ванадия возрастает. Ощутимое негативное влияние ванадия на здоровье людей отмечено в г. Чусовой, где работает металлургический завод, выбрасывающий в числе прочих металлов и ванадий (Верихов, 2007).

Ванадий не относится к биофилам, его коэффициент биологического поглощения около 0.1. Накопление ванадия приводит к уменьшению урожайности растений (Иванов, 1994–1997). В России ПДК ванадия 150 мг/кг [цит. по (Большаков и др., 2004)]. Однако фоновое содержание ванадия в почвах и материнских породах сильно колеблется. Так, среднее валовое содержание V в покровных и лёссовидных суглинках варьирует от 93 в районе сред-

него течения Оки до 195 мг/кг в Пермском Закамье (Добровольский, 1966). Таким образом, в фоновых почвах, образоваанных на обогащенных металлами суглинках Предуралья, содержание V может превышать ПДК, давать преувеличенное представление о загрязненности фоновых почв. С другой стороны, почвы в районе р. Ока, образовавшиеся на суглинках, обедненных металлами, содержат мало ванадия; для них возможно преуменьшение степени загрязнения почв. В почвах Москвы фоновое содержание ванадия превышено в 3 раза (Судницин и др., 2009)

Сурьма занимает 62 место среди элементов земной коры, ее кларк 0.2 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). У сурьмы низкая ПДД – 0.53, что говорит о ее высокой опасности. Сурьма рассматривается как опасный поллютант почв в США и Европейском Союзе (Mitsunobu et al., 2006; Leuz et al., 2006). По своей токсичности, распространенности и способности накапливаться она входит в первую десятку наиболее опасных загрязнителей биосферы (Витковская, Дричко, 1998; Wood, 1974). Сурьма концентрируется в составе каменного угля, а также – Sb–Au руд. В золе углей содержание сурьмы варьирует от 10 до 500 мг/кг [54] (Водяницкий, 2010).

В России ПДК сурьмы 4.5 мг/кг. По Боуэну кларк Sb в почвах равен 1 мг/кг (Bowen, 1979), по современным данным – менее 1 мг/кг (Filliela et al., 2002)[57]. Содержание сурьмы в почвах сильно варьирует: в подзолах и песчаных почвах в среднем 0.19, в гистосолях 0.28, в (су)глинистых почвах 0.76, в черноземах 1 мг/кг (Иванов, 1994–1997).

Загрязнение почв техногенной сурьмой происходит вблизи предприятий цветной и черной металлургии, при производстве цемента, кирпича, а также при сжигании угля (Водяницкий, 2010). В Великобритании сильно загрязнены сурьмой почвы и растения в старых зонах разработки месторождений полезных ископаемых. При промышленном загрязнении содержание сурьмы в почвах может достичь экстремальных значений 200–280 мг/кг (Водяницкий, 2010).

Сурьма может существовать в четырех окислительных состояниях (–III; 0; III и V), хотя в почвах наиболее распространены Sb(III) и Sb(V). Поведение сурьмы в огромной степени зависит от степени ее окисления. В окисленных условиях Sb(V) формирует

катионогенные комплексы  $Sb(OH)_6^-$ , которые образуют неустойчивые осадки  $Sb_2O_5$  (Bowen, 1979). Только в сильновосстановительной среде сурьма (III) образует устойчивую гидроокись  $Sb(OH)_3$  (Leuz et al., 2006; Leuz et al., 2005). Сорбционные процессы играют малую роль в закреплении сурьмы в почвах. Поскольку подвижная форма Sb(V) устойчива в широком интервале  $E_H$  (Mitsunobu et al., 2006), сурьма опасна в окружающей среде.

Хром занимает 21 место среди элементов земной коры, его кларк 122 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Кларк хрома в почвах мира составляет 70 мг/кг (Bowen, 1979). Содержание Cr зависит от состава почвообразующих пород. В почвах на гранитоидах оно – низкое 10 мг/кг, на габброидах возрастает до 100 мг/кг, а на ультрабазитах – до 300 мг/кг (Иванов, 1994–1997).

Загрязнение хромом сильно влияет на биологическую активность почвы. Снижается каталазная активность чернозема и способность почв к разложению целлюлозы. За счет уменьшения выделения энергии при ухудшении почвенного дыхания тормозятся важные биохимические процессы (Евреинова и др., 2004). Крайне токсично действие хрома для биоты чернозема (Колесников, 2010).

Хром при небольшом содержании стимулирует рост сельскохозяйственных растений, но его избыток вызывает у них различные заболевания. Попадая с пищей в организм человека, хром вызывает множество серьезных заболеваний, включая вторичный иммунодефицит (Верихов, 2007). Широкое распространение техногенного Cr в окружающей среде не благоприятно для человека и животных. В США хром занимает третье место среди поллютантов по распространенности в местах захоронения отходов и второе, после Pb, среди неорганических соединений (Водяницкий, 2009в). Хрома нет в отечественном перечне опасных элементов. Предельно допустимая концентрация предложена для восстановленной формы  $Cr^{3+}$  (90 мг/кг), хотя техногенная форма чаще представлена более подвижной и опасной окисленной формой  $Cr^{6+}$  (Верихов, 2007).

Токсичность хрома зависит от его окислительного статуса. В почвах Cr существует в двух состояниях. Хромат оксианиона  $CrO_4^{2-}$ , сильно подвижен в почвах и грунтовой воде. Напротив,



восстановленная форма Cr(III) образует малорастворимый гидроксид или прочные комплексы с почвенными минералами (Sass, Rai, 1987). Возможность редукции Cr(VI) до Cr(III) позволяет уменьшить вредное влияние металла. Помимо химической, большое значение имеет биологическая редукция (Park et al., 2000; Fredrickson et al., 2000). Тип образующихся соединений и их стабильность зависят от механизма биологической редукции Cr(VI). Это может быть прямая энзиматическая редукция или реакция с продуктами редукционного метаболизма. Энзиматическая редукция хромата приводит к образованию подвижных Cr(III)-органических комплексов (James, Bartlett, 1983). Напротив, при редукции хромата с участием минеральных восстановителей Fe(II) и S(-II) образуется относительно нерастворимый осадок типа  $Cr_{1-x}Fe_x(OH)_3 \cdot nH_2O$  (Early, Rai, 1991; Patterson et al., 1997; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989).

Значительное количество хрома сосредоточено в городских почвах. В горизонте урбик городских почв Чусового содержание хрома достигает 1000–2000 мг/кг (Водяницкий и др., 2010а). В реки, протекающие по промышленному городу, поступают сточные заводские воды, в результате чего аллювиальные почвы сильно загрязнены. В Перми содержание хрома в аллювиальной почве в пойме р. Егошиха варьирует от 400 до 500 мг/кг, а в пойме р. Данилиха – достигает 600–1400 мг/кг. В тоже время в незагрязненных дерново-подзолистых почвах в 30 км к северо-западу от р. Пермь в среднем содержится 80 мг Cr/кг (Водяницкий и др., 2010а). Хотя гидрогенное загрязнение почв хромом очень локально, оно может достигать высоких концентраций.

*Барий.* Кларк металла в земной коре – 390 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Содержание бария в верхнем слое почв и в материнской породе колеблется в широких пределах: от 16 до 2370 мг/кг (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). В почвах гумидных регионов Ва вымывается, а в аридных зонах, напротив, концентрируется: на юге США выявлены почвы с содержанием до 30000 мг Ва/кг (Иванов, 1994–1997). Содержание Ва в почвах России колеблется в широких пределах. Его мало в торфянистых почвах, в среднем 85 мг/кг, в подзолах и песчаных почвах также мало –

220 мг/кг, больше в черноземах 525 мг/кг и лёссовых почвах 960 мг/кг (Иванов, 1994–1997).

В России опасность бария в почвах недооценена, сейчас его следует отнести к группе умеренноопасных элементов. Избыток бария в почве, воде и кормах, особенно в сочетании с избытком стронция может привести к нарушению кальциевого обмена и тяжелому поражению костной системы, известному под названием «уровской болезни» (Вредные химические вещества, 1988). Не случайно, в США для осадков сточных вод, применяемых как органическое удобрение, принята жесткая ПДК для бария – 100 мг/кг (Иванов, 1994–1997), в то же время предельная норма для Pb 500 мг/кг, для Zn 1500 мг/кг, а содержание Co совсем не нормируется (Черных, Овчаренко, 2002). Это различие четко указывает на большую опасность бария, чем свинца, цинка, кобальта для органических удобрений, что согласуется с низким значением ПДД бария, полученным нидерландскими экологами.

Барий накапливается в пыли некоторых производств: коксохимического, механического (в цехах литья и обработки чугуна), цементного. Неблагополучны по выбросам производства по переработки бария, горно-обогатительные комбинаты добычи и обогащения баритовых, стронциевых, марганцевых руд.

Почвы многих городов загрязнены барием. В городских почвах Томска фоновое содержание бария превышено в 5 раз (Жорняк, 2009). В г. Чусовой, загрязненном отходами металлургического завода, у значительной доли (35–74%) бария техногенная природа. Содержание Ва в техноземе Чусового составляет 270–1000 мг/кг. В Перми, у аэралью загрязненных городских почв около 1/3 бария имеет техногенное происхождение (Водяницкий и др., 2010б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с современными экотоксикологическими данными нидерландских экологов по степени опасности тяжелые металлы/металлоиды в почве образуют ряд:  $Se > Tl > Sb > Cd > Hg > Ni > Cu > Cr > As > Ba$ . Этот ряд сильно отличается от ряда опасности тяжелых элементов, зафиксированного ГОСТом 17.4.1.02-83. Оказалось, что в почвах опасность свинца, цинка,

кобальта преувеличена, а опасность ванадия, сурьмы, бария недооценена. В список опасных элементов в почве должны быть включены таллий и хром. Для высокоопасного таллия в России нет ПДК/ОДК.

Содержание в загрязненных почвах тяжелых металлов изучено очень неравномерно: лучше исследованы 11: Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Cr, As, Mn, Co, Hg, Se; остальные 46 изучены гораздо хуже, хотя среди них имеются опасные: Ва, V, Пг. В России сведений о содержании в почвах этих элементов недостаточно, именно на них следует сконцентрировать внимание почвоведов-экологов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баздырев Г.И., Пронина Н.Б., Родригес Д.Р.* Тяжелые металлы в системе почва–растение на склоновых землях // Изв. ТСХА. 2001. Вып. 2. С. 81–104.
2. *Башкин В.Н., Курбатова А.С.* Биогеохимические и геоэкологические подходы для оценки комплексного экологического воздействия // Современные проблемы загрязнения почв. Межд. конф. М., 2004. С. 174–176.
3. *Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д.* Оценка содержания тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных угодий Республики Коми // Современные проблемы загрязнения почв. Межд. конф. М., 2004. С. 176–178.
4. *Большаков В.А., Белобров В.П., Шишов Л.Л.* Словник. Термины, их краткое определение, справочные материалы по почвенной экологии, географии и классификации почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2004. 138 с.
5. *Борисочкина Т.И., Водяницкий Ю.Н.* Загрязнение агроландшафтов России тяжелыми металлами: источники, масштабы, прогнозы // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2007. № 60. С. 82–89.
6. *Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Чхетия Д.Н. и др.*, Гуминовые кислоты как природный комплекснообразующий сорбент, концентрирующий тяжелые металлы в объектах окружающей среды // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Межд. Симпозиум. М., 1999. С. 51–53.

7. *Верихов, Б.В.* Гигиеническая оценка химического воздействия на состояние костно-мышечной системы у детей в промышленных городах Пермской области. Автореф. ... дис. канд. мед. наук. Пермь, 2007. 27 с.
8. *Витковская С.Е., Дричко В.Ф.* Сурьма в окружающей среде // Агрохимия. 1998. № 6. С. 86–90.
9. *Водяницкий Ю.Н.* Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева. 2009а. 182 с.
10. *Водяницкий Ю.Н.* Функциональные различия тяжелых и сверхтяжелых металлы и металлоидов в почвах // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2009б. Вып. 64. С. 50–56.
11. *Водяницкий Ю.Н.* Хром и мышьяк в загрязненных почвах // Почвоведение. 2009в. № 5. С. 551–559.
12. *Водяницкий Ю.Н.* Состояние и поведение природных и техногенных форм As, Sb, Se, Te в рудных отвалах и загрязненных почвах // Почвоведение. 2010. № 1. С. 37–46.
13. *Водяницкий Ю.Н.* Химические аспекты поведения урана в почвах (обзор литературы) // Почвоведение. 2011. № 8. С. 940–952.
14. *Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Власов М.Н.* Гидрогенное загрязнение тяжелыми металлами аллювиальных почв г. Пермь // Почвоведение. 2008. № 11. С. 1399–1408.
15. *Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Савичев А.А., Чащин А.Н.* Влияние техногенных и природных факторов на содержание тяжелых металлов в почвах Среднего Предуралья (г. Чусовой и окрестности) // Почвоведение. 2010а. № 5. С. 1089–1099.
16. *Водяницкий Ю.Н., Савичев, А.Т., Васильев А.А., Лобанова Е.С., Чащин А.Н., Прокопович Е.В.* Содержание тяжелых щелочноземельных (Sr, Ba) и редкоземельных (Y, La, Ce) металлов в техногенно-загрязненных почвах // Почвоведение. 2010б. № 7. С. 879–890.
17. *Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп.* Л.: Химия, 1988. 512 с.
18. *Гомонова Н.Ф.* Эколого-агрохимические функции удобрений при их длительном применении (50 лет) в агроценозе на дерново-

- подзолистой почве. Автореф. дис. ... докт. биол. наук. М., 2010. 48 с.
19. ГОСТ 17.4.1.02–83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. М., 1983. 12 с.
20. *Гринвуд Н., Эрншо А.* Химия элементов. Т. 2. М.: Бином, 2008. 670 с.
21. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2007 году. М.: Минприроды РФ, 2008. 503 с.
22. *Дмитраков Л.М., Дмитракова Л.К., Абашина Н.А., Пинский Д.Л.* Влияние свинца на морфометрические показатели овса // *Агрохимия*. 2004. № 8. С. 48–53.
23. *Добровольский В.В.* География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 271 с.
24. *Добровольский В.В.* Гипрегенез четвертичного периода. М.: Недра, 1966.
25. *Добровольский В.В.* Основы биогеохимии. М.: ACADEMIA, 2003. 396 с.
26. *Евреина А.В., Попович А.А., Колесников С.И.* Использование показателей биологической активности для мониторинга и диагностики загрязнения почв тяжелыми металлами II класса опасности // *Современные проблемы загрязнения почв*. Межд. конф. М., 2004. С. 207–208.
27. *Елькина Г.Я.* Подходы к нормированию содержания тяжелых металлов в подзолистых почвах // *Современные проблемы загрязнения почв*. II Межд. конф. М., 2007. Т. 2. С. 55–59.
28. *Жорняк Л.В.* Эколого-геохимическая оценка территории г. Томска по данным изучения почв. Автореф. дис. ... канд. г.-м. наук. Томск, 2009. 22 с.
29. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов. Кн. 1–6. М.: Недра–Экология, 1994–1997.
30. *Ильин В.Б.* О загрязнении тяжелыми металлами почв и сельскохозяйственных культур предприятием цветной металлургии // *Агрохимия*, 1990. № 3. С. 92–98.
31. *Ильин В.Б.* Оценка существующих нормативов содержания тяжелых металлов в почве // *Агрохимия*. 2000. № 9. С. 74–79.

32. *Ильин В.Б., Конарбаева Г.А.* Таллий в почвах юга Западной Сибири // *Почвоведение*. 2000. № 6. С. 701–705.
33. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989.
34. *Ковальский В.В.* Геохимическая экология. М.: Наука, 1974.
35. *Колесников С.И.* Ранжирование химических элементов по степени их экологической опасности // *Современные проблемы загрязнения почв*. III Межд. конф. М., 2010. С. 362–365.
36. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 269 с.
37. *Матвеев Ю.М., Авдонькин А.А.* Подходы к нормированию уровня воздействия (нагрузки) мышьяка на почвенный покров Российской Федерации // *Современные проблемы загрязнения почв*. II Межд. конф. М., 2007. Т. 2. С. 118–122.
38. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. М.: ЦИНАО, 1989. 58 с.
39. *Мотузова Г.В., Безуглова О.С.* Экологический мониторинг почв. М.: Гаудемус, 2007. 237 с.
40. *Обухов А.И.* Экологические последствия загрязнения почв тяжелыми металлами и мероприятия по их устранению // *Поведение поллюантов в почвах и ландшафтах*. Пушино, 1990. С. 52–59.
41. *Околелова А.А., Шишкунов В.М., Надточий И.В.* Об оценке загрязнения почв Волгограда тяжелыми металлами // *Современные проблемы загрязнения почв*. II Межд. конф. М.: 2007. Т. 2. С. 137–140.
42. *Орешкин В.Н.* Прямой атомно-абсорбционный метод определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды для целей геохимии и контроля загрязнения // *Поведение поллюантов в почвах и ландшафтах*. Пушино, 1990. С. 60–73.
43. *Павлова Н.Н., Егорова Е.И.* Некоторые показатели биологической активности почвенных микроорганизмов как индикаторы антропогенного загрязнения почв тяжелыми металлами и радионуклидами // *Современные проблемы загрязнения почв*. II Межд. конф. М., 2007. Т. 2. С. 146–148.
44. *Плеханова И.О.* Самоочищение супесчаных дерново-подзолистых почв при полиэлементном загрязнении в результате

- применения осадков сточных вод // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М., 2007. Т. I. С. 198–202.
45. *Понизовский А.А., Мироненко Е.В.* Механизмы поглощения свинца (II) почвами // Почвоведение. 2001. № 4. С. 418–429.
46. Реферативный журнал. Почвоведение и агрохимия. М.: Изд-во ВИНТИ, 2010. №№ 1–12.
47. *Савенко В.С., Савенко А.В.* Экспериментальные методы изучения низкотемпературных геохимических процессов. М.: ГЕОС, 2009. 302 с.
48. Состояние окружающей среды. Программа ООН по окружающей среде. М.: Изд-во ВИНТИ, 1980. 162 с.
49. *Судницин И.И., Куренина И.И., Фронтасьева М.В., Павлов С.С.* Химический состав почв г. Москва и г. Дубна // Агрохимия. 2009. № 7. С. 66–70.
50. Толковый словарь по почвоведению / Отв. редактор. А.А. Роде. М.: Наука, 1975. 286. с.
51. *Хомяков Д.М.* К вопросу об оценке уровня загрязнения и состояния городских почв // Современные проблемы загрязнения почв. III Межд. конф. М., 2010. С. 53–57.
52. *Черных Н.А., Овчаренко М.М.* Тяжелые металлы и радионуклиды в биогеоценозах. М.: Агроконсалт, 2002. 197 с.
53. *Anawar H.M., Akai J., Mostofa K.M.G., Safiullah S., Tareq S.M.* Arsenic poisoning in groundwater: health risk and geochemical sources in Bangladesh // Environ. Intern. 2002. V. 27. P. 597–604.
54. *Bowen H. J. M.* Trace elements in biochemistry. London–N.Y.: Acad. Press, 1966. 241 p.
55. *Bowen H. J. M.* Environmental chemistry of elements. N.Y.: Acad. Press, 1979. 333 p.
56. *Brown G.E., Foster A.L., Ostergren J.D.* Mineral surface and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1999. V. 96. P. 3388–3395.
57. *Crommentuijn T., Polder M.D., Van de Plassche E.J.* Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for metals, taking background concentrations into account // RIVM Report 601501001. Bilthoven, Netherlands. 1997. 260 p.
58. *Eary L.E., Rai D.* Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions // Soil Sci. Soc. Am. J. 1991. V. 55. P. 676–683.

59. *Filliela M., Belzile N., Chen Y.W.* Antimony in the environment: a review focused on natural waters. II. Relevant solution chemistry // Earth-Sci. Rev. 2002. V. 59. P. 265–285.
60. *Fredrickson J.K., Kostandarithes H.M., Li S.W., Plymale A.E., Daly M.J.* Reduction of Fe(III), Cr(VI), U(VI) and Tc(VII) by *Deinococcus radiodurans* R1 // Appl. Environ. Microb. 2000. V. 66. P. 2006–2011.
61. *James B.R., Bartlett R.J.* Behaviour of chromium in soils. 5. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil // Environ. Sci. Technol. 1983. V. 12. P. 169–172.
62. *Jones K.T.* Thallium // Heavy metals in soils / Ed. Alloway J.B. N. Y.: John Wiley & Sons, 1990. P. 304–309.
63. *Hooda P.S.* A special issue on heavy metals in soils: editorial foreword // Adv. Environ. Res. 2003. V. 8. P. 1–3.
64. *LaCoste C., Robinson B., Brooks R., Anderson C., Chiarucci A., Leblanc M.* The phytoremediation potential of thalliumcontaminated soils using *Iberis* and *Biscutella* species // Int. J. Phytorem. 1999. V. 1. P. 327–338.
65. *Leuz A.-K., Monch H., Johnson C.A.* Sorption of Sb (III) and Sb (V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 7277–7282.
66. *Leuz A.-K., Johnson C.A.* Oxidation of Sb (III) to Sb (V) by O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solutions // Geochim. Cosmohim. Acta. 2005. V. 69. P. 1165–1172.
67. *Lin T.S., Nriagu J.* Thallium speciation in the Great Lakes // Envir. Sci. Technol. 1999. V. 33. P. 3394–3397.
68. *Manceau A., Boisset M.C., Sarret G., Hazemann J.L., Mench M., Cambier P., Prost R.* Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. P. 1540–1552.
69. *Manceau A., Marcus M.A., Tamura N.* Quantative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques // Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Washington, DC. 2002. V. 49. P. 341–428.
70. *Manceau A., Marcus M.A., Tamura N., Prous O., Geoffroy N., Lanson B.* Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clay

soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. P. 2467–2483.

71. *Mandal B.K., Suzuki K.T.* Arsenic round the world: A review // *Talanta*. 2002. V. 58. P. 210–235.

72. *McArthur J.M., Ravenscroft P., Safiulla S., Thirlwall M.F.* Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifer in Bangladesh // *Water Resour.* 2001. V. 37. P. 109–117.

73. *Mengel K., Kirkby E.A.* Principles of plant nutrition. Bern: Int. Potash Inst., 1987. 687 p.

74. *Mitsunobu S., Harada T., Takahashi Y.* Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 7270–7276.

75. *Morin G., Ostergren J.D., Juillot F., Ildefonse P., Calas G., Brown J.E.* XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption process // *Am. Mineral.* 1999. V. 84. P. 420–434.

76. *Nickson R.T., McArthur J.M., Ravenscroft P., Burgess W.C., Ahmed K.M.* Mechanism of arsenic release to groundwater Bangladesh and West Bengal // *Appl. Geochem.* 2000. V. 15. P. 403–413.

77. *Patterson R.R., Fendorf S., Fendorf M.* Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 2039–2044.

78. *Park C.H., Keyhan M., Wielinga B.W., Fendorf S., Matin A.* Purification to homogeneity and characterization of novel *Pseudomonas* pyridine chromate reductase // *Appl. Environ. Microbiol.* 2000. V. 66. P. 1788–1795.

79. *Pavlickova J., Zbiral J., Smatanova M., Habarta P., Houserova P., Kuban V.* Uptake of thallium from artificially contaminated soils by kale (*Brassica oleracea L. var. acephala*) // *Plant Soil Environ.* 2006. V. 52. P. 544–549.

80. *Pavlickova J., Zbiral J., Smatanova M., Habarta P., Houserova P., Kuban V.* Uptake of thallium from artificially and naturally contaminated soils into rape (*Brassica napus L.*) // *J. Agr. Food Chem.* 2005. V. 53. P. 2867–2871.

81. *Pedersen H.D., Postma D., Jakobsen R.* Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2006. V. 70. P. 4116–4129.

82. *Ryser A.L., Strawn D.G., Marcus M.A., Fakra S., Johnson-Maynard J.L., Moller G.* Microscopically focused synchrotron X-ray investigation of selenium speciation in soils developing on reclaimed mine lands // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 462–467.

83. *Sass B.M., Rai D.* Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solution // *Inorg. Chem.* 1987. V. 26. P. 2228–2232.

84. *Scheinost A.C., Rossberg A., Vantelon D., Xifra I.O., Krezczmar R., Leuz A.-K., Funke H., Johnson C.A.* Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2006. V. 70. P. 3299–3312.

85. *Smedley P.L., Kinniburgh D.C.* A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters // *Appl. Geochem.* 2002. V. 17. P. 517–568.

86. *Smedley P.L., Zhang M., Zhang G., Luo Z.* Mobilization of arsenic and other trace elements in fluvio-lacustrine aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia // *Appl. Geochem.* 2003. V. 18. P. 1453–1477.

87. *Tareq S.M., Safiulla S., Anawar H.M., Rahman M.M., Ishizuka T.* Arsenic pollution in groundwater: a self-organizing complex geochemical process in deltaic sedimentary environment, Bangladesh // *Sci. Total Environ.* 2003. V. 313. P. 213–226.

88. *Tighe M., Lockwood P., Wilson S.* Adsorption of antimony(V) by floodplain soils, amorphous iron(III) hydroxide and humic acid // *J. Environ. Monit.* 2005. V. 7. P. 1177–1185.

89. *Van de Plassche E.J., De Bruijn J.H.M.* Towards integrated environmental quality objectives for surface water, sediments and soil for nine metals. RIVM Report 679101005. Netherlands: Bilthoven, 1992. 130 p.

90. *Wierzbiicka M., Szarek-Lukaszewska G., Grodzinska M.* Highly toxic thallium in plant the vicinity of Olkusz (Poland) // *Ecotox. Environ. Saf.*, 2004. V. 59. P. 84–88.

91. *Wood J.M.* Biological cycles for toxic elements in the environment // *Science*. 1974. V. 183. P. 1049–1069.

92. *Zitco V.* Toxicity and pollution potential of thallium // *Sci. Total Environ.* 1975. V. 4. P. 185–192.

## **ABOUT DANGEROUS HEAVY METALS/METALLOIDS IN SOILS**

**Yu. N. Vodyanitskii**

According modern eco-toxicological data of Dutch ecologists dangerous heavy metals/metalloids can be ranked into the following row: Se > Tl > Sb > Cd > V > Hg > Ni > Cu > Cr > As > Ba. The row strongly differ from the similar row used in Russia in accordance with the State Standard 17.4.1.02-83, where danger of Pb, Zn, Co in soils is overestimated, and danger of V, Sb, Ba underestimated. It seems necessary to include into the list of dangerous metals Tl, and Cr. Heavy metals/metalloids content in soils is investigated unevenly. 11 from them (Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Cr, As, Mn, Co, Hg, Se) are more investigated, and the rest 46 – less investigated in spite of the fact that Ba, V, Tl are dangerous. The information about content of these elements in soils of Russia is very scarce, and soil ecologist must concentrate attention on investigations of these elements.

*Key words:* soil, heavy metals, heavy metalloids, anthropogenic pollution