



Трифонова Т.А.^{1,2}, Марцев А.А.², Селиванов О.Г.², Курбатов Ю.Н.²

Эколого-гигиеническая оценка почв промышленного города со стекольным производством по содержанию тяжёлых металлов и мышьяка

¹ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», 119991, Москва, Россия;

²ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», 600000, Владимир, Россия

Введение. В работе представлены результаты исследования уровня загрязнения почвы тяжёлыми металлами и мышьяком города с функционирующим продолжительное время стекольным производством.

Материалы и методы. Объектом исследования являлся почвенный покров Гусь-Хрустального, широко известного за счёт продукции, которая выпускается на его предприятиях. Градообразующей отраслью, упоминание о которой начинается со второй половины XVIII века, является производство стекла и хрустала.

Результаты. Установлено наличие полиэлементного загрязнения почвенного покрова города, что, вероятно, связано со спецификой и длительностью функционирования стекольного производства. Приоритетными загрязнениями городской почвы являются в первую очередь относящиеся к первому классу опасности Zn, Pb и As. Максимальные уровни загрязнения зафиксированы в урбаноэмах промышленной территории, минимальные — в ландшафтно-рекреационной зоне. Выявлено чрезвычайно опасное по суммарному показателю химическое загрязнение почвы на территории не функционирующей в настоящее время части стекольного завода, по сути, являющейся локальной техногенной литогеохимической аномалией. Оценка уровня химического загрязнения почв как индикатора неблагоприятного воздействия на здоровье населения показала, что большая его часть проживает в зоне с почвами умеренно опасной или опасной категорий.

Ограничения исследования. Ограничения исследования связаны с разовым отбором проб и небольшим количеством реперных участков, что ограничивает возможности более широкой интерпретации полученных данных.

Заключение. При обосновании мероприятий по снижению риска для здоровья населения и состояния окружающей среды необходим постоянный эколого-гигиенический мониторинг территории. Сокращение загрязнения почвы города возможно лишь при условии модернизации промышленных предприятий и создания вокруг них расширенных санитарно-защитных зон. Необходимы мероприятия по детоксикации загрязнённых почв с использованием прежде всего современных методов биологической очистки: фиторемедиации, фиторекультивации и др.

Ключевые слова: загрязнение; почва; здоровье населения; тяжёлые металлы; стекольное производство

Соблюдение этических стандартов. Исследование не требует заключения комитета по биомедицинской этике.

Для цитирования: Трифонова Т.А., Марцев А.А., Селиванов О.Г., Курбатов Ю.Н. Эколого-гигиеническая оценка почв промышленного города со стекольным производством по содержанию тяжёлых металлов и мышьяка. *Гигиена и санитария*. 2023; 102(6): 549–555. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2023-102-6-549-555> <https://elibrary.ru/lkmlsk>

Для корреспонденции: Марцев Антон Андреевич, канд. биол. наук, доц. каф. биологии и экологии ФГБОУ ВО «ВлГУ им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», 600000, Владимир. E-mail: MartsevAA@yandex.ru

Участие авторов: Трифонова Т.А. — концепция и дизайн исследования, итоговое структурирование статьи для публикации; Селиванов О.Г. — сбор материала и обработка данных, написание текста; Марцев А.А. — сбор материала и статистическая обработка данных, написание текста; Курбатов Ю.Н. — лабораторные исследования. Все соавторы — утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Поступила: 14.02.2023 / Принята к печати: 07.06.2023 / Опубликовано: 30.07.2023

Tatyana A. Trifonova^{1,2}, Oleg G. Selivanov², Anton A. Martsev², Yuriy N. Kurbatov²

Ecological and hygienic assessment of soils on the content of heavy metals and arsenic in an industrial city with glass production

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russian Federation;

²Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletov, Vladimir, 600000, Russian Federation

Introduction. The paper presents the results of a study on assessing the level of soil contamination with heavy metals and arsenic in a city with a long-term glass production.

Materials and methods. The object of the study is the soil cover of the city of Gus-Khrustalny, widely known for the products that are produced at its enterprises. The city-forming industry, the mention of which begins in the second half of the 18th century, is the production of glass and crystal.

Results. The presence of polyelement pollution of the soil cover of the city was established, which is probably associated with the specifics and duration of the functioning of the glass industry. The priority pollutants of urban soil are primarily those belonging to the first hazard class, Zn, Pb, and As. The maximum levels of pollution were recorded in the industrial urbanozems, the minimum — in the landscape and recreational zone. An extremely dangerous chemical contamination of the soil in terms of the total indicator was revealed on the territory of the currently non-functioning part of the glass plant, which in fact is a local lithogeochemical anomaly. An assessment of the level of chemical contamination of soils as an indicator of an adverse impact on the health of the population showed most of them to live in the zone of moderately hazardous or hazardous soil categories.

Limitations. The limitations of the study are associated with one-time sampling and a small number of reference areas, which limits the possibility of a broader interpretation of the data obtained.

Conclusion. To justify measures to reduce the risk to the environment and health of the population living here, it is necessary to manage constant environmental and hygienic monitoring of the territory. To reduce soil pollution in the city, there are required the modernization of industrial enterprises and the creation of

expanded sanitary protection zones around them. It is necessary to carry out measures to detoxify contaminated soils using modern methods, primarily biological treatment as phytoremediation, phytorecultivation.

Keywords: pollution; the soil; public health; heavy metals; glass production

Compliance with ethical standards. The study does not require a biomedical ethics committee opinion.

For citation: Trifonova T.A., Selivanov O.G., Martsev A.A., Kurbatov Yu.N. Ecological and hygienic assessment of soils on the content of heavy metals and arsenic in an industrial city with glass production. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian Journal)*. 2023; 102(6): 549–555. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2023-102-6-549-555> <https://elibrary.ru/lkmlsk> (In Russ.)

For correspondence: Anton A. Martsev, MD, PhD, ecologist of the department of biology and ecology of the Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletov, Vladimir, 600000, Russian Federation. E-mail: MartsevAA@yandex.ru

Contribution: Trifonova T.A. — the concept and design of the study, the final design; Selivanov O.G. — data processing, text writing; Martsev A.A. — material collection and data processing, statistical processing, text writing; Kurbatov Yu.N. — laboratory research. All authors are responsible for the integrity of all parts of the manuscript and approval of the manuscript final version.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement. The study had no sponsorship.

Received: February 14, 2023 / Accepted: June 7, 2023 / Published: July 30, 2023

Введение

Процессы урбанизации исторически неразрывно связаны с развитием промышленности. Это приводит к увеличению численности городского населения, обеспечивая более высокий уровень его благосостояния и возможности для самореализации, но одновременно представляет риск для здоровья жителей вследствие загрязнения окружающей среды.

Социально-экономические процессы, начавшиеся в нашей стране в 90-е годы прошлого века, вызвали существенный спад промышленного производства. В то же время с ростом числа автотранспортных средств меняется соотношение вклада стационарных источников и автотранспорта в загрязнение окружающей среды в пользу последних. В связи с этим интерес научного сообщества к загрязнению окружающей среды тяжёлыми металлами немного снизился. Во Владимирской области соотношение вклада упомянутых источников загрязнения к 2010 г. составило примерно 1 : 4 [1]. Несмотря на это, крупные города региона продолжают испытывать серьёзное воздействие со стороны предприятий теплоэнергетики, металлообработки, машиностроения, стекольных производств и химической промышленности. В результате поступления из атмосферного воздуха различных химических элементов происходит геохимическая трансформация городских почв, нарушение их свойств и структуры. Наиболее значительные геохимические изменения почв происходят в верхних горизонтах, куда из атмосферы поступает значительное количество пыли и аэрозолей, содержащих наполнители, в том числе таких, как тяжёлые металлы. Аккумуляция тяжёлых металлов в почве во многом определяет эколого-геохимические характеристики городского почвенного покрова [2–4]. Загрязнение почв в городах вблизи промышленных предприятий не ограничивается одним тяжёлым элементом, часто их более десятка, при этом они, как правило, характеризуются малой подвижностью, а способность к их аккумуляции живыми организмами и депонирующими средами высока [5, 6]. Возможно образование ореолов загрязнения городских почв тяжёлыми металлами, содержание которых на отдельных участках превышает фоновые уровни и гигиенические нормативы в несколько десятков раз. В связи с этим возникает потребность в интегральной эколого-гигиенической оценке загрязнения городской почвы химическими элементами. Результаты региональных медико-географических исследований [1, 7, 8], показывающие существенные различия значений заболеваемости населения по административным территориям, а также сохранившиеся или создаваемые промышленные предприятия, определяют актуальность эколого-гигиенических исследований качества окружающей среды, в том числе в контексте её влияния на здоровье населения.

Цель работы — эколого-гигиеническая оценка загрязнения тяжёлыми металлами и мышьяком почвенного покрова

промышленного города регионального значения с функционирующим на протяжении десятилетий стекольным производством.

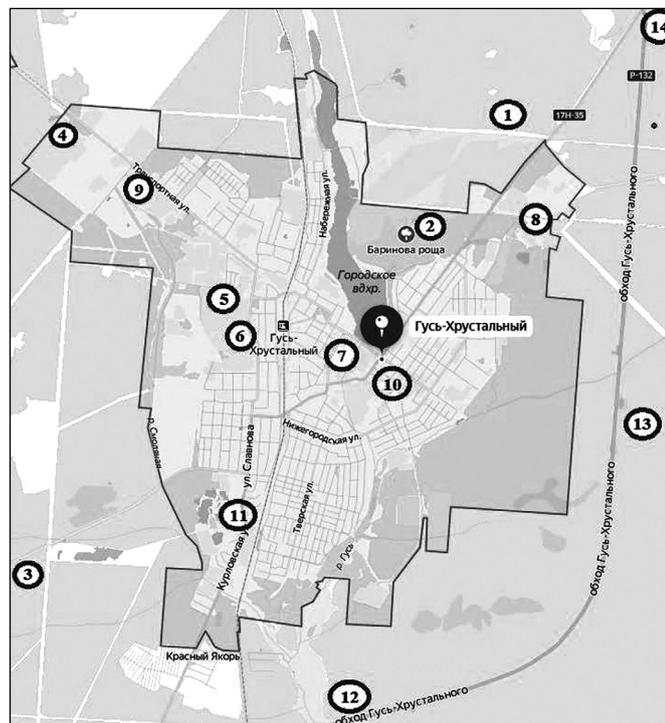
Материалы и методы

Объектом исследования был почвенный покров Гусь-Хрустального — административного центра Гусь-Хрустального муниципального района Владимирской области [9]. Площадь города составляет 43 км², население (по данным 2021 г.) — 51 552 человека. Гусь-Хрустальный широко известен не только в нашей стране, но и за рубежом за счёт продукции, которая выпускается на его предприятиях. Градообразующей отраслью Гусь-Хрустального, упоминание о которой начинается со второй половины XVIII века, является производство стекла и хрусталя. В последнее время производство на стекольных предприятиях значительно сокращено, что во многом было связано с отсутствием госзаказов, высокими ценами на энергоносители, потоком дешёвых изделий из стекла из-за рубежа и рядом других экономических причин объективного характера. Однако наметилась и тенденция к оживлению отрасли, что связано с государственной поддержкой, приходом новых инвесторов, модернизацией технологических процессов и оборудования стекольных производств, повышению их конкурентоспособности.

При изучении уровня загрязнения почвенного покрова городских территорий Гусь-Хрустального особое внимание было уделено территориям, находящимся в зоне влияния производственных предприятий (см. рисунок). Это стекольные производства ОАО «Стекловолокно» (точка № 4), Гусевский стекольный завод имени Ф.Э. Дзержинского (точки № 5 и № 6), Гусевской хрустальный завод им. Акимы Мальцова (точка № 7), Опытный стекольный завод (точка № 8), а также крупные машиностроительные предприятия — заводы трубопроводной арматуры «Гусар» (точка № 9) и «Армагус» (точка № 10). Промышленные предприятия расположены как на окраине города, так и в центральной его части.

Для качественного и количественного сравнения загрязнения дополнительно оценивали почвы в зоне интенсивного движения автомобильного транспорта, относительно удалённой от промышленных предприятий (точки № 11–14), а также почвы ландшафтно-рекреационной зоны, наименее нарушенной антропогенной деятельностью и рассматриваемой авторами в качестве контроля (точки № 1–3).

Отбор образцов почв для исследований выполняли летом 2022 г. в соответствии с ГОСТ Р 58595–19: методом конверта из горизонта 0–10 см в трёх повторностях. Пробоподготовка осуществлялась по ГОСТ 14.4.02–84. Определение pH и электропроводности водных вытяжек из образцов почв проводили в соответствии с ГОСТ 26423–85, используя pH-метр Mettler Toledo Seven Compact S220 и кондуктометр Mettler Toledo Seven Compact S230. Тяжёлые металлы (ТМ) и мышьяк в почве определяли рентгенофлуоресцентным методом



Места отбора проб почв.
Soil sampling sites.

на спектрометре «Спектроскан МАКС-Г» в соответствии с методикой М-049-ПДО/18 (ФР.1.31.2018.32143).

Для оценки уровня загрязнения почв тяжёлыми металлами и мышьяком использованы показатель накопления (P_n) и коэффициент опасности (K_o).

Показатель накопления (P_n) ТМ и мышьяка рассчитывали по формуле (1):

$$P_n = \frac{C_i - C_{\phi}}{C_{\phi}}, \quad (1)$$

где C_i – концентрация металла и мышьяка в почве, мг/кг; C_{ϕ} – фоновое содержание ТМ и мышьяка в почве, мг/кг.

Фоновые концентрации ТМ и мышьяка в почве устанавливали исходя из письма Министерства охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации от 07.12.1993 г. № 04–25 «О порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами».

Коэффициент опасности ТМ и мышьяка рассчитывали по формуле (2):

$$K_o = \frac{C_i}{\text{ПДК}_i / \text{ОДК}_i}, \quad (2)$$

где C_i – концентрация металла и мышьяка в почве, мг/кг; ПДК_i – предельно допустимая концентрация ТМ и мышьяка в почве, мг/кг.

Предельно допустимые концентрации ТМ и мышьяка в почве (ПДК_i) и ориентировочно допустимые концентрации (ОДК_i) определены согласно СанПиН 1.2.3685–21*.

Для оценки уровня химического загрязнения почв городов с действующими источниками загрязнения как индикатора неблагоприятного воздействия на здоровье населения рассчитывали коэффициенты концентрации тяжёлых металлов и мышьяка (K_c) и суммарный показатель загрязнения (Z_c) (СанПиН 1.2.3685–21).

* Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28.01.2021 г. № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685–21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» (зарегистрировано Министерством юстиции Российской Федерации 29.01.2021 г. № 62296).

Таблица 1 / Table 1

Водородный показатель, удельная электропроводность водных вытяжек образцов почв

Hydrogen index, specific electrical conductivity of aqueous extracts of soil samples

№ участка отбора проб No. of sampling site	pH, единиц pH, units	Удельная электропроводность, мкСм/см Specific electrical conductivity, μS/cm
1	6.96	66.03
2	7.65	52.03
3	6.35	177.4
4	7.41	183.7
5	7.35	215.4
6	8.09	254.3
7	7.46	282.6
8	6.86	150.2
9	7.65	240.4
10	7.24	268.5
11	7.60	328.9
12	5.06	140.5
13	7.59	159.1
14	7.61	731.8

Коэффициент концентрации тяжёлых металлов определяли по формуле (3):

$$K_c = C_i / C_{\phi}, \quad (3)$$

где C_i – концентрация металла и мышьяка в почве, мг/кг; C_{ϕ} – фоновое содержание ТМ и мышьяка в почве, мг/кг.

Суммарный показатель загрязнения (Z_c) почв для всех точек отбора проб рассчитывали как сумму коэффициентов концентрации химических элементов-загрязнителей (4):

$$Z_c = \sum (K_{ci} + \dots + K_{cn}) - (n - 1), \quad (4)$$

где n – число определяемых суммируемых веществ; K_{ci} – коэффициент концентрации i -го компонента загрязнения.

Анализ распределения геохимических показателей показывает пространственную структуру загрязнения селитебных территорий и воздушного бассейна и позволяет выделить зоны риска для здоровья населения (точки отбора проб 7, 12).

Оценку степени опасности загрязнения почвы Гусь-Хрустального по комплексу аэроплютантов проводили с использованием оценочной шкалы по показателю Z_c согласно СанПиН 1.2.3685–21.

Статистическую обработку данных и корреляционный анализ проводили в программе Statistica.

Результаты

Почвы в Гусь-Хрустальном районе Владимирской области характеризуются как дерново-подзолистые песчаные и супесчаные с содержанием физической глины (< 0,01 мм) 10–20%, гумуса – 1,83%, pH 4,5–6,0 [10].

Водородный показатель почвенной среды в черте Гусь-Хрустального находится преимущественно в диапазоне 6,5–7,5, что характеризует её как нейтральную и слабощелочную и во многом связано с формированием и трансформацией городских почв (табл. 1). Они переуплотнены, почвенные горизонты перемешаны, содержат большое количество строительного и бытового мусора. Поступление карбонатов кальция и магния из атмосферы в результате работы стекольных производств способствует повышению

Таблица 2 / Table 2

Коэффициенты корреляции ($n = 14$)
Correlation coefficients ($n = 14$)

Переменная Variable	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Э*	pH
Cr	1.0000	0.6764	0.8659	0.9901	0.9993	0.5584	0.9283	0.0669	0.3467
<i>p</i>	–	0.008	0.000	0.000	0.000	0.038	0.000	0.820	0.225
Co	0.6764	1.0000	0.9251	0.7073	0.6809	0.7444	0.7604	0.1337	0.2363
<i>p</i>	0.008	–	0.000	0.005	0.007	0.002	0.002	0.649	0.416
Ni	0.8659	0.9251	1.000	0.8944	0.8695	0.7295	0.8954	0.1478	0.3333
<i>p</i>	0.000	0.000	–	0.000	0.000	0.003	0.000	0.614	0.244
Cu	0.9901	0.7073	0.8944	1.0000	0.9908	0.5737	0.9274	0.1016	0.4022
<i>p</i>	0.000	0.005	0.000	–	0.000	0.032	0.000	0.730	0.154
Zn	0.9993	0.6809	0.8695	0.9908	1.0000	0.5576	0.9351	0.0700	0.3559
<i>p</i>	0.000	0.007	0.000	0.000	–	0.038	0.000	0.812	0.212
As	0.5584	0.7444	0.7295	0.5737	0.5576	1.0000	0.6608	0.3496	0.2660
<i>p</i>	0.038	0.002	0.003	0.032	0.038	–	0.010	0.221	0.358
Pb	0.9283	0.7604	0.8954	0.9274	0.9351	0.6608	1.0000	0.2454	0.4398
<i>p</i>	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.010	–	0.398	0.116
Эл-ть	0.0669	0.1337	0.1478	0.1016	0.0700	0.3496	0.2454	1.0000	0.2760
<i>p</i>	0.820	0.649	0.614	0.730	0.812	0.221	0.398	–	0.340
pH	0.3467	0.2363	0.3333	0.4022	0.3559	0.2660	0.4398	0.2760	1.0000
<i>p</i>	0.225	0.416	0.244	0.154	0.212	0.358	0.116	0.340	–

Примечание. Здесь и в табл. 3: выраженная корреляция значима при $p < 0,05$; * Э – электропроводность.

Note. Here and in Table 3: Marked correlation are significant at $p < 0.05$; * Э – Electrical conductivity.

щёлочности городских почв и, как следствие, накоплению токсичных элементов.

Удельная электропроводность водных вытяжек образцов исследуемых почв Гусь-Хрустального находится в диапазоне 66,03–731,8 мкСм/см и является количественной характеристикой любых присутствующих химических водорастворимых веществ (солей органических и неорганических соединений, в состав которых могут входить и токсичные элементы, щелочей, кислот). Наибольшей электропроводностью характеризуются почвы города (за исключением точки № 8 и точки № 14).

Концентрации тяжёлых металлов в исследуемых почвах находятся в следующих диапазонах (min → max): Co – 2,93–18,23; As – 6,61–25,98 мг/кг; Ni – 5,57–179,24; Cu – 5,97–571,7; Pb – 16,98–513,46; Cr – 19,05–2571,63; Zn – 20,24–7443,65 мг/кг.

Результаты корреляционного анализа распределения валовых концентраций химических элементов, электропроводности и водородного показателя представлены в табл. 2. По всем точкам отбора проб соблюдаются пропорции в содержании химических элементов, что выглядит странным. При этом корреляционные зависимости с электропроводностью и водородным показателем отсутствуют. После корректировки значений (за счёт удаления из расчетов точки № 6 как сильно выбивающийся из общей выборки) получены иные цифры корреляционных связей (табл. 3). Можно выделить группу химических элементов, внутри которой есть исключительно сильные ($> 0,7$) корреляционные связи, что предположительно свидетельствует о едином источнике поступления. Это такие элементы, как Cr, Co, Ni и Zn.

Для выявления приоритетных химических загрязнителей почвы рассчитан показатель накопления (I_n) (табл. 4).

Таблица 3 / Table 3

Коэффициенты корреляции после корректировки ($n = 13$)
Correlation coefficients after adjustment ($n = 13$)

Переменная Variable	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Э*	pH
Cr	1.0000	0.7733	0.7026	0.5236	0.8064	0.7607	0.5992	0.2871	0.1375
<i>p</i>	–	0.002	0.007	0.066	0.001	0.003	0.030	0.342	0.654
Co	0.7733	1.0000	0.9324	0.5817	0.8341	0.6253	0.5557	0.1321	0.0242
<i>p</i>	0.002	–	0.000	0.037	0.000	0.022	0.049	0.667	0.938
Ni	0.7026	0.9324	1.000	0.6908	0.7819	0.6321	0.5625	0.1970	0.0911
<i>p</i>	0.007	0.000	–	0.009	0.002	0.020	0.045	0.519	0.767
Cu	0.5236	0.5817	0.6908	1.0000	0.5860	0.4216	0.3585	0.3197	0.4405
<i>p</i>	0.066	0.037	0.009	–	0.035	0.151	0.229	0.287	0.132
Zn	0.8064	0.8341	0.7819	0.5860	1.0000	0.7058	0.8623	0.3235	0.2962
<i>p</i>	0.001	0.000	0.002	0.035	–	0.007	0.000	0.281	0.326
As	0.7607	0.6253	0.6321	0.4216	0.7058	1.0000	0.5326	0.3794	0.1102
<i>p</i>	0.003	0.022	0.020	0.151	0.007	–	0.061	0.201	0.720
Pb	0.5992	0.5557	0.5625	0.3585	0.8623	0.5326	1.0000	0.4967	0.3406
<i>p</i>	0.030	0.049	0.045	0.229	0.000	0.061	–	0.084	0.255
Эл-ть	0.2871	0.1321	0.1970	0.3197	0.3235	0.3794	0.4967	1.0000	0.2755
<i>p</i>	0.342	0.667	0.519	0.287	0.281	0.201	0.084	–	0.362
pH	0.1375	0.0242	0.0911	0.4405	0.2962	0.1102	0.3406	0.2755	1.0000
<i>p</i>	0.654	0.938	0.767	0.132	0.326	0.720	0.255	0.362	–

Таблица 4 / Table 4

Показатель накопления (I_n) тяжёлых металлов и мышьяка в образцах почв
Indicator of accumulation of heavy metals in soil samples

Точка отбора проб Sampling area	Показатель накопления (I_n) Indicator of accumulation							
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Σср
1	1.43	0.91	0.36	0.29	0.18	2.98	2.14	1.19
2	–1	0.38	–0.07	–0.16	–0.28	2.36	2.33	0.51
3	3.45	1.55	2.92	1.05	2.17	6.82	5.52	3.35
4	4.28	1.05	1.96	2.51	0.83	9.53	1.93	3.15
5	1.72	1.04	2.06	–0.25	3.36	7.05	19.99	5.00
6	133.99	5.08	28.87	70.46	264.84	16.32	84.58	86.31
7	4.4	1.19	3.02	2.21	9.41	9.76	27.18	8.17
8	0	0.98	1.66	0.59	1.15	3.09	7.98	2.21
9	2.02	1.05	4.13	3.21	3.63	14.03	8.72	5.25
10	6.07	4.84	17.48	9.37	12.59	12.99	23.25	12.37
11	4.43	2.80	4.25	4.88	9.82	11.38	16.23	7.68
12	0.87	0.92	1.26	–1	–0.22	8.06	1.83	1.67
13	0.3	–0.02	0.35	7.23	–0.36	2.74	2.53	1.82
14	2.09	0.9	2.38	3.75	3.31	8.17	15.99	5.23
<i>M</i>	11.72	1.62	5.05	7.44	22.17	8.23	15.73	–

Примечание. Здесь и в табл. 5: *M* – среднее значение.

Note. Here and in Table 5: *M* – average value.

Таблица 5 / Table 5

Коэффициенты опасности (K_c) тяжёлых металлов и мышьяка в образцах почв

Hazard coefficients of heavy metals in soil samples

Точка отбора проб Sampling area	Показатель накопления (K_c) / Hazard coefficients					
	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Σc_p
1	0.41	0.31	0.60	2.99	0.59	0.98
2	0.28	0.20	0.37	2.52	0.62	0.8
3	1.18	0.50	1.62	5.86	1.22	2.08
4	0.89	0.85	0.93	7.90	0.55	2.22
5	0.92	0.18	2.22	6.04	3.94	2.66
6	8.96	17.32	135.34	12.99	16.05	38.13
7	1.20	0.78	5.30	8.07	5.28	4.13
8	0.80	0.39	1.09	3.07	1.68	1.40
9	1.54	1.02	2.36	11.27	1.82	3.60
10	5.54	2.51	6.92	10.50	4.55	6.00
11	1.57	1.43	5.51	9.29	3.23	4.20
12	0.68	0	0.40	6.79	0.53	2.10
13	0.41	1.99	0.32	2.81	0.66	1.24
14	1.02	1.15	2.20	6.88	3.19	2.89
<i>M</i>	1.96	2.08	12.45	7.13	3.47	–

Поскольку для хрома отсутствуют значения фоновых концентраций, в качестве фонового при расчётах в данном случае использовано минимально установленное значение концентрации хрома (точка № 8).

Показатель накопления ТМ и мышьяка в почве придорожной территории возрастает в ряду: $Co \rightarrow Ni \rightarrow Cu \rightarrow As \rightarrow Cr \rightarrow Pb \rightarrow Zn$.

Гигиеническую опасность загрязнения почвы ТМ оценивали по степени превышения ПДК (ОДК), рассчитав для каждого поллютанта величину коэффициента опасно-

Таблица 6 / Table 6

Коэффициент концентрации (K_c) и суммарный показатель загрязнения почвы (Z_c)Concentration coefficient (K_c) and total soil pollution index (Z_c)

Точка отбора проб Sampling area	Коэффициент концентрации (K_c) Concentration coefficient (K_c)								Z_c
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Σc_p	
1	2.43	1.91	1.36	1.29	1.18	3.98	3.14	2.19	9.30
2	0	1.38	0.93	0.84	0.72	3.36	3.33	1.51	4.57
3	4.45	2.55	3.92	2.05	3.17	7.82	6.52	4.35	24.48
4	5.28	2.05	2.96	3.51	1.83	10.53	2.93	4.15	23.08
5	2.72	2.04	3.06	0.75	4.36	8.05	20.99	6.00	35.97
6	135.01	6.08	29.87	71.46	265.84	17.32	85.58	87.31	605.17
7	5.4	2.19	4.02	3.21	10.41	10.76	28.18	9.17	58.17
8	1.0	1.98	2.66	1.59	2.15	4.09	8.98	3.21	16.45
9	3.02	2.05	5.13	4.21	4.63	15.03	9.72	6.25	37.78
10	7.07	5.84	18.48	10.37	13.59	13.99	24.25	13.37	87.59
11	5.43	3.80	5.25	5.88	10.82	12.38	17.23	8.68	54.78
12	1.87	1.92	2.26	0	0.78	9.06	2.83	2.68	12.73
13	1.3	0.98	1.35	8.23	0.64	3.74	3.53	2.82	13.76
14	3.9	1.90	3.38	4.75	4.31	9.17	16.99	6.23	37.60
<i>M</i> (K_c)	12.72	2.62	6.05	8.44	23.17	9.23	16.73	–	–

Примечание. $M(K_c)$ – среднее значение K_c отдельного элемента.
Note. $M(K_c)$ – average value of K_c specific element.

сти (K_c). Поскольку по валовым формам кобальта и хрома нормативные показатели отсутствуют, для данных элементов расчёты не проводили. Результаты представлены в табл. 5. При этом ряд имеет следующий вид ($\min \rightarrow \max$): $Ni \rightarrow Cu \rightarrow Pb \rightarrow As \rightarrow Zn$.

На основе фактических значений содержания химических элементов в почве и их региональных фоновых значений рассчитаны коэффициенты концентрации для каждого элемента и суммарный показатель загрязнения Z_c почвы. Результаты представлены в табл. 6.

Обсуждение

Известно, что интенсивность сорбции поллютантов в почве зависит от значения pH почвенной среды. Оно определяет подвижность ТМ в почвах, их накопление или вымывание [11]. Водородный показатель водных вытяжек образцов почв находится в диапазоне 6,35–8,09, за исключением пробы № 11 (pH = 5,06, то есть ближе к нейтральной и слабощелочной среде). Такой уровень pH почвенной среды характерен для городских почв – урбозёмов. Многие ТМ сильнее закрепляются в почве в нейтрально-щелочной среде, чем в кислой, что во многом объясняет их низкую водорастворимость и соответственно высокие концентрации в почве [12], то есть повышенное значение pH почвенной среды способствует накоплению ТМ в почве.

Самыми распространёнными тяжёлыми металлами в почвах городов являются Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, а также металлоид мышьяк (As). Их содержание во многом зависит от уровня техногенной химической нагрузки, а также от сорбционных и буферных свойств почвы, её гранулометрического состава, pH почвенной среды, фильтрационной способности почвы, наличия органических веществ и других компонентов и свойств [13, 14]. Приоритетными загрязнениями почвы Гусь-Хрустального среди анализируемых являются Zn, Pb и As, относящиеся к первому классу опасности. Известно, что чем выше класс опасности загрязняющего вещества, тем больше опасность заражения почвы. Таким образом, выявленные в образцах высокоопасные элементы Zn, Pb и As значительно усиливают химическое загрязнение почвы, снижая её способность к естественному самоочищению. Накопление элементов во многом благоприятствует типу почвы, характерный для данной местности. Опасность загрязнения почв данной литогеохимической группы связана в основном с низким содержанием гумуса, низкой кислотностью почвы и лёгким механическим составом.

Самые высокие концентрации химических элементов обнаружены в центральной части города (точки № 6, 7, 10). Превышение нормативных показателей (ПДК/ОДК) некоторых элементов достигает десятков раз. Во многом это связано со спецификой стекольного и хрустального производства, составом сырья и его примесей при производстве специального и цветного стекла. Так, при производстве хрустала используют оксиды свинца (PbO , Pb_3O_4), при производстве оптических и химико-лабораторных стёкол – оксид цинка, в качестве осветлителя при производстве стекла применяют высокотоксичное соединение мышьяка As_2O_3 . В состав шихты при изготовлении стекла вводят оксид хрома Cr_2O_3 и дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, используемые как красители, а также оксиды цинка, кобальта, марганца. Многие компоненты шихты обладают летучестью в диапазоне температур образования стекла. Большой летучестью отличаются оксиды свинца, соединения мышьяка, поэтому часть этих соединений при варке хрустала или стекла попадает в атмосферу, а затем выпадает вокруг территорий стекольных заводов.

Техногенный Zn в супесчаных почвах в значительной степени закрепляется с помощью гидроксидов железа, фосфатов, входит в состав филлосиликатов [15–17]. Миграция Zn в такой форме затруднена, он малоподвижен, его выноса растениями или промывными водами не происходит, поэтому наблюдается его накопление в почве.

В супесчаных почвах Pb является малоподвижным элементом, ассоциируется главным образом с глинистыми минералами, оксидами марганца, оксидами и гидроксидами железа, алюминия, может концентрироваться в частицах карбоната Ca или в фосфатных конкрециях. При высоких значениях pH свинец осаждается в почве в виде гидроксида, фосфата, карбоната, поэтому загрязнение им почвы сохраняется длительное время и происходит накопление [18]. При самоочищении супесчаной дерново-подзолистой почвы сохранность металлов различна: за 12 лет достоверно снизилось содержание Cd, Cu, Ni, но не Pb [19], что во многом связано с быстрым снижением подвижности свинца при поступлении в почву [20].

В аэрируемых почвах, к которым относятся песчаные и супесчаные, мышьяк ведёт себя как сидерофил, образуя арсенид железа скородит $\text{FeAsO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Также As сорбируется на частицах гетита αFeOOH [21]. Внутрисферные комплексы арсената с гидроксидами железа отличаются достаточной прочностью, что способствует накоплению As в почве. Нейтральная и близкая к слабощелочной pH городской почвенной среды значительно увеличивает сорбцию As на поверхности органических и минеральных коллоидов [22]. Закрепление As также зависит от степени окисления: As(V) закрепляется гораздо прочнее, чем As(III). Имеют значение и кислотно-основные условия почвенной среды. As сорбируется на твёрдой фазе в зависимости от величины pH: больше при высоком показателе pH, чем при низком. Следовательно, As(V) максимально закрепляется в щелочной среде на щелочном окислительном барьере. Необходимо отметить, что в песчаных и супесчаных почвах особенно велика роль гидроксида железа, являющегося в почве важным сорбентом элементов-сидерофилов: As, Cr и др. [23].

Кроме того, накопление большинства тяжёлых металлов в городских почвах связано и с присутствием в них техногенного железа и прежде всего магнетита Fe_3O_4 , поступающего в почву с частицами дымовых выбросов промышленных предприятий. На поверхности частиц техногенного магнетита обнаружены такие элементы, как Cu, Mn, Cr, Zn, Ni [24]. Возможны в магнетите и разнообразные замещения железа. Двухвалентное железо может замещаться Mn, Ti, Ni, а трёхвалентное – V, Zn, Cu [25]. Таким образом, накоплению тяжёлых металлов в почве способствует и присутствие в ней техногенного магнетита.

Чрезвычайно высокий уровень загрязнения выявлен в почве на территории завода имени Ф.Э. Дзержинского (точка № 6). Отбор данной пробы проведён непосредственно с территории завода, так как часть его производственных площадей в настоящее время не используется и доступ к ним открыт. По количеству химических элементов данную территорию можно отнести к локальной техногенной литогеохимической аномалии. Почва фактически представляет собой индустризм, почвенный покров экстремально загрязнён тяжёлыми металлами, что делает её практически безжизненной. Выявление таких локальных техногенных аномалий должно стать одной из важнейших эколого-геохимических задач при оценке состояния окружающей среды любого промышленного города (в том числе и с остановленным производством) и сопровождаться проведением специальных природоохранных мероприятий по удалению и дальнейшей нейтрализации химических элементов.

Вся центральная часть города (точки № 7, 9, 10), а также промышленная западная около завода трубопроводной арматуры «Гусар» (точка № 5) и южная жилая (точка № 11) по суммарному показателю загрязнения почв относятся к опасным для здоровья, что может быть причиной высокой относительно областных значений заболеваемости населения. Важно отметить, что стекольные производства, размещённые в центральной части города, значительно усугубляют экологическую ситуацию, так как почва, загрязнённая тяжёлыми металлами, является источником вторичного загрязнения приземного слоя атмосферы, природных по-

верхностных и подземных вод, жилой и производственной среды, представляет опасность для здоровья проживающего здесь населения и особенно детей. Полученные данные хорошо согласуются с выполненными ранее исследованиями [26], особенно касающимися Pb и As.

К умеренно опасной зоне относятся западная (точка № 4) и северная (точка № 8) части города около заводов «Стекловолокно» и «Опытный стекольный завод» соответственно. Обеспокоенность вызывает попадание в эту же группу точки № 3 (садовое товарищество), обусловленное, вероятно, переносом аэрополлютантов из центра города потоком воздушных масс.

Рекреационная зона (точки № 1, 2) ожидаемо находится в зоне допустимого уровня загрязнения почв. Наименьший суммарный показатель загрязнения установлен для точки № 1, которая более всего удалена от населённого пункта. Однако вызывают беспокойство превышающие ориентировочные допустимые концентрации в этой точке мышьяка, что может представлять большую опасность для отдыхающего населения за счёт попадания металлоида через пыль и приземный атмосферный воздух.

Ограничения исследования. Поскольку настоящее исследование ограничено разовым отбором проб, интересным представляется его продолжение – изучение динамических показателей концентраций аэрополлютантов в почве Гусь-Хрустального. Для минимизации ошибки репрезентативности стоит увеличить число реперных участков.

Заключение

В результате проведённых исследований установлено наличие полиэлементного загрязнения почвенного покрова Гусь-Хрустального, что, вероятно, связано со спецификой и длительностью функционирования стекольного производства. Приоритетными загрязнениями городской почвы являются в первую очередь Zn, Pb и As, относящиеся к первому классу опасности.

Отмечены значительные различия содержания ТМ в пределах каждой выделенной городской функциональной зоны, что является характерным признаком урбанизированных почв, подверженных различным видам антропогенного воздействия. Максимальные уровни загрязнения зафиксированы в урбанозёмах промышленной зоны, минимальные – ландшафтно-рекреационной.

Выявлено чрезвычайно опасное по суммарному показателю химическое загрязнение почвы на территории не функционирующей в настоящее время части стекольного завода, по сути являющейся локальной техногенной литогеохимической аномалией. Выявление таких локальных техногенных аномалий должно стать одной из важнейших эколого-геохимических задач при оценке состояния окружающей среды любого промышленного города (в том числе и с остановленным производством) и сопровождаться проведением специальных природоохранных мероприятий по удалению и дальнейшей нейтрализации химических элементов.

Оценка уровня химического загрязнения почв как индикатора неблагоприятного воздействия на здоровье показала, что большая часть населения города проживает в зоне с почвами умеренно опасной или опасной категорий. Данное обстоятельство может свидетельствовать о вероятных высоких рисках для здоровья населения и окружающей среды, что определяет необходимость организации постоянного эколого-гигиенического мониторинга.

С целью уменьшения поступления в почву города загрязняющих веществ требуется модернизация промышленных предприятий, а также создание вокруг них расширенных санитарно-защитных зон. Для сокращения содержания химических элементов в почве необходимо проведение мероприятий по детоксикации загрязнённых почв с использованием современных методов, прежде всего биологической очистки: фиторемедиации, фиторекультивации.

Литература

(п.п. 16, 17, 21, 23 см. References)

1. Марцев А.А. *Влияние факторов окружающей среды на заболеваемость Владимирской области*: Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Владимир; 2015.
2. Касимов Н.С. *Экология города*. М.: Научный мир; 2004.
3. Алексеев В.А., Алексеев А.В. *Химические элементы в городских почвах*. М.: Логос; 2014.
4. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в городских почвах. *Сибирский экологический журнал*. 2002; 9(3): 285–92. <https://elibrary.ru/baweic>
5. Трифонова Т.А., Подолец А.А., Селиванов О.Г., Марцев А.А., Подолец А.А. Оценка загрязнения почв рекреационных территорий промышленного города соединениями тяжелых металлов и мышьяка. *Теоретическая и прикладная экология*. 2018; (2): 94–101. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2018-2-094-101/1> <https://elibrary.ru/xtciqh>
6. Трифонова Т.А., Марцев А.А., Селиванов О.Г. Газовоздушные выбросы стеклотарного производства как фактор риска здоровья населения. *Теоретическая и прикладная экология*. 2020; (4): 155–61. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2020-4-155-161> <https://elibrary.ru/qzaiof>
7. Шартова Н.В., Энх-амгалан С., Малхазова С.М. Здоровье населения урбанизированных территорий Республики Бурятия и Монголии. *География и природные ресурсы*. 2019; (S5): 192–6. [https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2019-5\(192-196\)](https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2019-5(192-196)) <https://elibrary.ru/laplbn>
8. Шайхлисламова Э.Р., Валеева Э.Т., Шастин А.С., Малых О.Л., Газимова В.Г., Цепилова Т.М. и др. Заболеваемость населения трудоспособного возраста в Республике Башкортостан в 2015–2020 годах. *Медицина труда и экология человека*. 2022; (2): 141–65. <https://doi.org/10.24412/2411-3794-2022-10211> <https://elibrary.ru/dhhaim>
9. Официальный сайт муниципального образования город Гусь-Хрустальный Владимирской области; 2023. Доступно: <https://gusadmin.ru>
10. Комаров В.И., Селиванов О.Г., Марцев А.А., Подолец А.А., Лукьянов С.Н. Содержание тяжелых металлов в пахотном горизонте почв сельскохозяйственного назначения Владимирской области. *Агрохимия*. 2019; (12): 75–82. <https://doi.org/10.1134/S0002188119100089> <https://elibrary.ru/eldgxx>
11. Марцев А.А., Селиванов О.Г. Оценка почв придорожной территории участка федеральной трассы по содержанию тяжелых металлов, мышьяка и фторид-ионов. *Гигиена и санитария*. 2022; 101(3): 275–80. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-3-275-280> <https://elibrary.ru/eldgxx>
12. Водяницкий Ю.Н. Учет геохимических особенностей территории и погодных условий при нормировании тяжелых металлов в почвах. *Агрохимия*. 2014; (2): 66–72. <https://elibrary.ru/rybiqd>
13. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. *Микроэлементы в почвах и растениях*. Пер. с англ. М.: Мир; 1989.
14. Водяницкий Ю.Н. Оценка суммарной токсикологической загрязненности почв тяжелыми металлами и металлоидами. *Агрохимия*. 2017; (2): 56–63. <https://elibrary.ru/yfkskj>
15. Водяницкий Ю.Н. Нормативы содержания тяжелых металлов и металлоидов в почвах. *Почвоведение*. 2012; (3): 368–75. <https://doi.org/10.1134/S1064229312030131> <https://elibrary.ru/oweqvw>
16. Водяницкий Ю.Н. Об опасных тяжелых металлах/металлоидах в почвах. *Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева*. 2011; (68): 56–82. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2011-68-56-82> <https://elibrary.ru/ojqhsf>
17. Плеханова И.О. Самоочищение супесчаных дерново-подзолистых почв при полиэлементном загрязнении в результате применения осадков сточных вод. В кн.: *Современные проблемы загрязнения почв. Материалы II Международной конференции*. М.; 2007: 198–202.
18. Понизовский А.А., Мироненко Е.В. Механизмы поглощения свинца (Pb) почвами. *Почвоведение*. 2001; (4): 418–29.
19. Безуглова О.С., Околева А.А. О нормировании содержания мышьяка в почвах. *Живые и биокосные системы*. 2012; (1). <https://doi.org/10.18522/2308-9709-2012-1-7> <https://elibrary.ru/swbesk>
20. Бабанин В.Ф., Трухин В.И., Карпачевский Л.О. *Магнетизм почв*. М.: Ярославль; 1995.
21. Кудрявцева Г.П. *Ферримангнетизм природных оксидов*. М.: Недра; 1988.
22. Окина О.И. *Влияние техногенного загрязнения окружающей среды на микроэлементный состав биосубстратов человека (на примере г. Гусь-Хрустальный Владимирской области и Подольск Московской области)*: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М.; 2011.

References

1. Martsev A.A. *The influence of environmental factors on the incidence of the Vladimir region*: Diss. Vladimir; 2015. (in Russian)
2. Kasimov N.S. *Ecology of the City [Ekologiya goroda]*. Moscow: Nauchnyy mir; 2004. (in Russian)
3. Alekseenko V.A., Alekseenko A.V. *Chemical Elements in Urban Soils [Khimicheskie elementy v gorodskikh pochvakh]*. Moscow: Logos; 2014. (in Russian)
4. Il'in V.B. Heavy metals in urban soils. *Sibirskiy ekologicheskii zhurnal*. 2002; 9(3): 285–92. <https://elibrary.ru/baweic> (in Russian)
5. Trifonova T.A., Podolets A.A., Selivanov O.G., Martsev A.A., Podolets A.A. Assessment of soil contamination of recreational areas of an industrial city with compounds of heavy metals and arsenic. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2018; (2): 94–101. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2018-2-094-101/1> <https://elibrary.ru/xtciqh> (in Russian)
6. Trifonova T.A., Martsev A.A., Selivanov O.G. Gas-air emissions of glass production as a risk factor for public health. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2020; (4): 155–61. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2020-4-155-161> <https://elibrary.ru/qzaiof> (in Russian)
7. Shartova N.V., Enkh-amgalan S., Malkhazova S.M. Public health of urbanized territories of the Republic of Buryatia and Mongolia. *Geografiya i prirodnye resursy*. 2019; (S5): 192–6. [https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2019-5\(192-196\)](https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2019-5(192-196)) <https://elibrary.ru/laplbn> (in Russian)
8. Shaykhlislamova E.R., Valeeva E.T., Shastin A.S., Malykh O.L., Gazimova V.G., Tsepilova T.M. Morbidity of the adult working age population in the Republic of Bashkortostan between 2015 and 2020. *Meditsina truda i ekologiya cheloveka*. 2022; (2): 141–65. <https://doi.org/10.24412/2411-3794-2022-10211> <https://elibrary.ru/dhhaim> (in Russian)
9. Official website of the municipality of the city of Gus-Khrustalny, Vladimir Region; 2023. Available at: <http://gusadmin.ru>
10. Komarov V.I., Selivanov O.G., Martsev A.A., Podolets A.A., Luk'yanov S.N. Heavy metals contamination in arable horizon of soils of agricultural appointment of the Vladimir region. *Agrokhimiya*. 2019; (12): 75–82. <https://doi.org/10.1134/S0002188119100089> <https://elibrary.ru/eldgxx> (in Russian)
11. Martsev A.A., Selivanov O.G. Evaluation of soils of the roadside area of the federal highway section by the content of heavy metals, arsenic and fluoride ions. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian Journal)*. 2022; 101(3): 275–80. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-3-275-280> <https://elibrary.ru/eldgxx> (in Russian)
12. Vodyanitskiy Yu.N. Assessment of local geochemical features and weather conditions at the regulation of heavy metals in soils. *Agrokhimiya*. 2014; (2): 66–72. <https://elibrary.ru/rybiqd> (in Russian)
13. Kabata-Pendias A., Pendias H. *Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton: CRC Press; 1986.
14. Vodyanitskiy Yu.N. The evaluation of total toxicological contamination of soils with heavy metals and metalloids. *Agrokhimiya*. 2017; (2): 56–63. <https://elibrary.ru/yfkskj> (in Russian)
15. Vodyanitskiy Yu.N. Standards for the content of heavy metals and metalloids in soils. *Pochvovedenie*. 2012; (3): 368–75. <https://doi.org/10.1134/S1064229312030131> <https://elibrary.ru/oweqvw> (in Russian)
16. 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; 68(11): 2467–83. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00883-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00883-4)
17. Wang Q., Dong Y., Cui Y., Liu X. Instances of soil and crop heavy metals contamination in China. *Soil Sediment. Contam.* 2001; (10): 497–510. <https://doi.org/10.1080/20015891109392>
18. Vodyanitskiy Yu.N. On dangerous heavy metals/metalloids in soils. *Byulleten' Pochvennogo instituta im. V.V. Dokuchaeva*. 2011; (68): 56–82. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2011-68-56-82> <https://elibrary.ru/ojqhsf> (in Russian)
19. Plekhanova I.O. Self-purification of sandy loamy soddy-podzolic soils with polyelement pollution as a result of the use of sewage sludge. In: *Modern Problems of Soil Pollution. Materials of the II International Conference [Sovremennye problemy zagryazneniya pochv. Materialy II Mezhduнародnoy konferentsii]*. Moscow; 2007: 198–202. (in Russian)
20. Ponzovskiy A.A., Mironenko E.V. Mechanisms of absorption of lead (Pb) by soils. *Pochvovedenie*. 2001; (4): 418–29. (in Russian)
21. 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; 96(7): 3388–95. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3388>
22. Bezuglova O.S., Okolelova A.A. On regulation of arsenic content in soils. *Zhivye i biokosnye sistemy*. 2012; (1). <http://doi.org/10.18522/2308-9709-2012-1-7> <https://elibrary.ru/swbesk> (in Russian)
23. Raven K.P., Jain A., Loeppert R.H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.* 1998; 32(3): 344–9. <https://doi.org/10.1021/ES970421P>
24. Babanin V.F., Trukhin V.I., Karpachevskiy L.O. *Soil Magnetism [Magnetizm pochv]*. Moscow: Yaroslavl; 1995. (in Russian)
25. Kudryavtseva G.P. *Ferrimagnetism of natural oxides [Ferrimagnetizm prirodnykh oksidov]*. Moscow: Nedra. 1988. (in Russian)
26. Okina O.I. *Influence of technogenic pollution of the environment on the microelement composition of human biosubstrates (on the example of the cities of Gus-Khrustalny, Vladimir Region and Podolsk, Moscow Region)*: Diss. Moscow; 2011. (in Russian)