

А. В. Бобко

*Республиканское научно-исследовательское унитарное предприятие
«Бел НИЦ «Экология», г. Минск, Республика Беларусь*

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ КАРТИРОВАНИЕ ПОЧВ НА ОСНОВЕ ИНТЕГРАЦИИ ДАННЫХ ПОЛЕВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ДЕЙСТВУЮЩИМИ БАЗАМИ ДАННЫХ

Обосновывается практическая полезность данных, полученных с помощью интеграции данных полевых исследований на основе разряженных сетей отбора проб и действующих баз данных для составления систематических геохимических обзоров крупных территорий при ограниченных ресурсах времени и денежных средств. Проводится анализ основных методов химико-аналитических исследований, применяемых в практике геохимических исследований. Описываются подходы к статистической обработке данных, полученных разными методами.

➤ **Ключевые слова:** геохимическое картирование, почвы, методы определения концентрации химических веществ.

К настоящему времени на основе накопленного опыта геохимического картирования в отдельных странах, разработаны методические рекомендации и опорная сеть для сбора данных на национальном и региональном уровне в рамках составления геохимической карты мира. Толчком к этому послужило принятие Рио-де-Жанейрской декларации по окружающей среде и развитию 1992 г. Проблемам, упомянутым в данной декларации, ЮНЕСКО уделяется особое внимание. В настоящее время в области наук о Земле проводятся исследования в рамках Международной программы по геологической корреляции (IGCP).

Несмотря на то, что необходимость создания геохимической карты мира в середине 1980-х гг. стала очевидной, проект Глобального геохимического картографирования (IGCP 259) был одобрен только в 1988 г. после двух лет обсуждения. В период осуществления проекта IGCP 259 в 1988–1992 гг. были выработаны рекомендации по выбору вида проб (вода, почва, донные отложения), разреженности точек сети отбора, пробоподготовке, методам анализа, выбору определяемых показателей (валовое содержание элемента или отдельные его фракции) и другие. Результаты работы по проекту IGCP 259 были изложены в издании ЮНЕСКО «Глобальная геохимическая база данных для управления природными ресурсами и охраны окружающей среды» в 1995 г. В части организации сети в этом издании было рекомендовано опорной сетью для геохимической карты мира должна являться сеть из примерно 5000 квадратов 160 × 160 км (100 × 100 миль), охватывающая всю поверхность суши планеты.

Второй фазой проекта IGCP 259 стал проект Глобальных геохимических стандартов (IGCP 360). В рамках этого проекта в 1992–1997 гг. были проведены пилотные полевые исследования в КНР, Канаде и скандинавских странах для оценки полезности данных, полученных с помощью очень разряженных сетей отбора проб, которые казались единственным способом составления систематических геохимических обзоров крупных территорий в разумные сроки и с умеренными затратами. На трёх встречах по проекту в Авейро (Португалия), Лимбах (Словакия) и Вэйл (Колорадо, США) были согласованы методические подходы к отбору и анализу проб для зон умеренного и средиземноморского климата, а также зон оледенения. Результатом данного этапа стало издание Инструкции по геохимическому картированию для стран членов Форума европейских геологических служб (FOREGS) [1].

Третьей фазой проекта явилось создание Рабочей группы по стандартам глобальных геохимических исследований. Задачей этой группы является выработка эталона глобального геохимического картирования для более 60 элементов в разных средах для экологических и других исследований. В течение третьей фазы в 1996–2006 гг. 26 европейских страны приняли участие в совместном проекте по геохимическому картированию под эгидой FOREGS, в настоящее время именуемой Ассоциацией геологических служб стран Европы (EGS). Основными целями этого европейского проекта были: 1) применить рекомендованные методы отбор проб, химического анализа и обработки данных для выработки общеевропейского геохимического стандарта; 2) использование данных референсной сети для коррекции национальных баз данных. Были отобраны пробы воды, донных отложений и почв с около 900 участков, представляющих водосборные бассейны площадью до 100 км². В среднем одна проба приходилась на 4700 км². Кроме того был отобран верхний слой аллювия в 750 точках, представляющих водосборные бассейны средней площадью 1000 км².

Учитывая результаты, полученные в рамках проектов геохимического картирования в Китае и ЕС, Рабочей группой по стандартам глобальных геохимических исследований было рекомендовано начинать новые исследования с отбора и анализа проб аллювиальных отложений, т. к. такой подход является наиболее приемлемым с точки зрения стоимости и временных затрат для составления мировой геохимической карты.

Оптимальным для составления геохимических атласов и комплектов карт национального и регионального уровня (Республика Беларусь, ее административные области) является практическое применение и развитие методического подхода, основанного на интеграции результатов современных полевых исследований с данными созданных ранее и существующих баз данных.

Указанный методический подход к геохимическому картированию почв был апробирован и широко применен на практике при составлении геохимического атласа Северной Европы для территории северо-запада России, Финляндии, Швеции, Норвегии, Эстонии, Латвии и Литвы.

Так, для составления геохимического атласа Северной Европы, первичные данные 28 (8 международных и 20 национальных) геохимических проектов картирования, проведенных в 1980–2005 гг., были сведены в единую базу данных, включающую три основных блока [2]:

- Метаданные, содержащие описания всех включенных в базу исследований и информацию о примененных методах исследования, обследованной территории, видах проб, способе и месте хранения полученной информации, владельце информации, ее доступности.

- Первичные аналитические данные, которые на финальной стадии обработки информации генерализуют и нормализуют с применением статистических методов.

- Электронные карты, используемые для пространственной привязки собранных данных к конкретным физико-географическим, ландшафтно-геохимическим условиям.

Возможность интеграции результатов определения концентрации химических элементов в почве подтверждается опытом участия в международном проекте INCO-COPERNICUS по взаимной калибровке (сравнению) результатов лабораторных исследований валовых концентраций химических элементов эмиссионно-спектральным и рентгено-спектральным флуоресцентным методами по сравнению с современными аналитическими методами, используемыми для геохимического картирования. показывает, что данные, полученные этими методами могут быть сопоставимы с достаточно высокой степенью достоверности [3]. Сопоставимость разнородных геохимических лабораторных данных, полученных различными методами микроэлементного анализа, может быть установлена на основании лабораторного эксперимента для дубликатов образцов. В качестве критерия сопоставимости результатов двух методов может быть использован парный коэффициент корреляции. Его значительный уровень является предпосылкой для вычисления соотношения концентраций и определения коэффициента для пересчета.

Сеть пунктов отбора проб для геохимического картирования Республики Беларусь

Сеть пунктов отбора проб почв формируют исходя из индивидуальных особенностей каждого проекта, учитывая при этом универсальные принципы: соответствие поставленным целям и задачам, репрезентативность, учет природных особенностей и влияние хозяйственной деятельности на изучаемой территории.

Принятым на практике международных геохимических исследований является размещение пробных площадок по ортогональной сетке с размером ячеек 16×16 км. Так, величина 16 км является кратной параметрам сети для геохимической карты мира 160×160 км (100×100 миль), охватывающей всю поверхность суши планеты и рекомендованной в издании ЮНЕСКО «Глобальная геохимическая база данных для управления природными ресурсами и охраны окружающей среды» в качестве опорной [4].

Кроме того, в рамках Международной совместной программы по оценке и мониторингу воздействия загрязнения воздуха на леса (IPC-Forest) регулярно проводят отбор проб в узлах на регулярной 16-километровой сети [5]. Общеввропейский проект по разработке системы мониторинга почвы континентального масштаба (ENVASSO) рекомендовал минимальную плотность дискретизации 1 пункт отбора на 300 км^2 ($17,3 \times 17,3$ км) [6].

Согласно «Руководящим принципам разработки национальных стратегий использования мониторинга загрязненных почв в качестве инструмента экологической политики – Европейская экономическая комиссия. Комитет по экологической политике. Рабочая группа по мониторингу и оценке окружающей среды. – Четырнадцатая сессия, Женева, 2013 г.» (ECE/CEP/AC.10/2013/6) [7], ортогональная сеть опробования с плотностью размещения пунктов отбора проб 16×16 км либо близкая к ней является достаточной для достижения большинства целей экологической политики.

Анализ мирового опыта в области геохимического картирования указывает на важность обеспечения сопоставимости результатов с данными исследований континентального масштаба, что обеспечит возможность их сопоставления и валидации, а также заполнению «белого пятна» на геохимической карте Европы, образовавшегося в виду неучастия Республики Беларусь в крупнейших проектах по геохимическому картированию в течение последнего десятилетия.

На основании этого для составления геохимического атласа Минской области необходимым и достаточным является формирование ортогональной сети опробования с размером ячеек 16×16 км, которые покрывают всю изучаемую территорию. Согласно выбранной сети одна проба соответствует территории площадью 256 км^2 . В этом случае суммарное количество проб в пределах Республики Беларусь составит порядка 800. Обеспечению репрезентативности выборки проб почв способствует также и возможность изменения густоты сети в зависимости от физико-географических условий территории.

При данном методическом подходе с помощью разряженных сетей опробовывают все основные категории земель: земли сельскохозяйственного назначения, земли лесного фонда, земли населенных пунктов, земли промышленности и земли запаса. При выборе месторасположения пунктов отбора используются также почвенные карты для привязки к конкретным почвенным условиям. Таким образом, пункты отбора не располагаются строго в узлах ортогональной сети или центре ячеек сети, а выбираются с учетом природных закономерностей для охвата всех основных почвенных разновидностей.

Методы определения содержания химических элементов в почве

В пробах почв с каждого пункта опорной сети 16×16 км определение содержания химических элементов целесообразно проводить методом масс-спектрографии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Появление этого относительно нового высокочувствительного метода многоэлементного анализа обеспечило инструментальную возможность одновременного определения в растворах концентраций 70 химических элементов; нижний предел обнаружения составляет 10^{-15} г/мл.

Практическое применение метода ИСП-МС насчитывает уже более 30 лет. Первые статьи по ИСП-МС были опубликованы в начале 1980-х гг., а фирма PerkinElmer SCIEX представила первый коммерчески доступный масс-спектрограф в 1983 г.

Технология ИСП-МС обладает многими характеристиками, определяющими ее преимущества для геохимических исследований:

- Пределы обнаружения ИСП-МС превосходят показатели большинства других технологий, включая атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью, обладая при этом высокой производительностью.
- ИСП-МС может легко обрабатывать как простые, так и сложные матрицы образцов.
- ИСП-МС может определять индивидуальные изотопы каждого элемента. Это позволяет использовать данную технологию для измерения изотопических отношений.

К недостаткам ИСП-МС можно отнести высокую стоимость оборудования, повышенные требования к обслуживающему персоналу, что резко ограничивает перечень лабораторий, выполняющих такие исследования. Кроме того, чрезвычайно низкие пределы обнаружения должны сочетаться с соответствующими высокими трудозатратами во избежание загрязнения проб.

Анализ основных методов химико-аналитических исследований (табл. 1) показывает, что для определения валового содержания химических элементов в почве уникальным соотношением качеств обладает именно технология ИСП-МС за счет сочетания низких пределов обнаружения и высокой производительности (весь набор химических элементов определяется из одной пробы почвы, нет необходимости делать пробоподготовку для каждого в отдельности элемента как в случае с атомно-абсорбционной спектроскопией).

Атомно-эмиссионный спектральный анализ на первый взгляд выглядит привлекательно за счет минимальной стоимости анализа и высокой производительности, однако наибольший из всех рассмотренных методов предел обнаружения (невысокая чувствительность) снижает качество получаемых результатов. Это было показано на основании результатов, полученных в рамках выполнения работ по составлению геохимического атласа Минской области [8] на этапе 2013 г. Как было выявлено на примере пробных площадок в Вилейском и Мядельском районах, измеренные величины концентрации валового содержания элементов в почве методом приближенно-количественного спектрального анализа и оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для Li, Mn, Zn, Mo, Ba и Pb различаются в 2,0–3,6 раза, для Co, Ni и Cu в 5,0–6,2 раза, для V и Cr в 10–12 раз.

Еще одним существенным недостатком до сих пор широко применяемого атомно-эмиссионного спектрального анализа является то, что он не стандартизирован в Республике Беларусь – исследования проводятся на основе методик, описанных в литературе. Широкое его распространение в прошлом носило вынужденный характер и в связи с доступностью современных, существенно более чувствительных методов, массовое использование его в настоящее время для геохимических исследований не выглядит оправданным. Проблему корреляции данных, полученных в прошедшие десятилетия с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа с новыми методами спектрального анализа, можно решить аналогично предложенному в рассматриваемой работе – статистической обработкой результатов и пересчету результатов измерений с использованием поправочных коэффициентов.

Таблица 1

Сравнение некоторых методов аналитических исследований

	Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА)	Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)	Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС)	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)
Принцип работы метода	изучение спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе	резонансное поглощение света свободными атомами, возникающее при пропускании пучка света через слой атомного пара	изучение спектров испускания свободных атомов и ионов, возбужденными индуктивно-связанной аргонной плазмой, в газовой фазе	разновидность масс-спектрометрии – физического метода измерения отношения массы ионов к их заряду
Технические нормативные правовые акты, методики выполнения измерений, устанавливающие методы измерений	Нестандартизирован в Республике Беларусь. Исследования проводятся на основе методик, описанных в литературе, например: Зырин, Н. Г., Обухов, А. И. Спектральный анализ почв, растений и других биологических материалов. – М., Изд-во МГУ, 1977. – 339 с.	МВИ.МН 1137-99 Методика выполнения измерений содержания мышьяка, кадмия, хрома, кобальта, меди, свинца, никеля, селена, сурьмы, ванадия, марганца, олова, молибдена, цинка, железа методом атомно-абсорбционной спектроскопии. МВИ.МН 3057-2008 МВИ концентраций тяжелых металлов в водных матрицах методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии	СТБ ИСО 11885-2011. Качество воды. Определение некоторых элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	СТБ ISO 17294-1-2007 Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Часть 1. Общие требования СТБ ISO 17294-2-2007 Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Часть 2. Определение 62 элементов
Предел обнаружения метода абсолютный, г	до 10^{-9}	до 10^{-13}	до 10^{-11}	до 10^{-15}
Достоинства	простота, производительность, низкая стоимость, умеренные требования к оборудованию и персоналу	высокая специфичность при определении элементов, позволяющая использовать упрощенную пробоподготовку. В графитовых кюветах: низкие пределы обнаружения, малый расход пробы.	относительно малые матричные эффекты, широкий диапазон измерений (1:10000), высокая производительность (значительно выше, чем при использовании ААС)	чрезвычайно низкие пределы обнаружения, высокая производительность, относится к специальным методам исследования из-за возможности определения изотопов элементов.
Недостатки	ограниченно пригоден для некоторых элементов, имеет невысокую чувствительность	одноэлементный метод, имеющий ограниченную линейность области измерений. В графитовых кюветах: эффекты матрицы, летучесть соединений	вероятность появления спектральных помех, перекрывание эмиссионных линий некоторых элементов.	высокая стоимость оборудования, повышенные требования к обслуживающему персоналу, высокие трудозатраты во избежание загрязнения проб

Статистическая обработка данных и картографирование

При составлении геохимического атласа Северной Европы, который является наиболее репрезентативным случаем применения метода интеграции данных полевых исследований с действующи-

ми базами данных, первым этапом обработки данных явилась оценка сопоставимости аналитических данных из различных проектов. На следующем этапе данные из этих проектов нормируются. После статистической обработки нормированных значений, строятся карты пространственного распределения отдельных элементов. На заключительном этапе составляются карты элементов ассоциаций и аномальных геохимических полей.

Систематические и случайные ошибки вычисляются для каждой пары элементов в следующей последовательности (методика, применявшаяся при составлении геохимического атласа Северной Европы) [2]:

1. Вычисляется соотношение концентрации – $\Delta_{\text{сист}}$.
2. Относительное систематическое отклонение определяется как медианное значение $\Delta_{\text{сист}} = Me$ (50% на кривой распределения отклонений).
3. Интервал 50-84,1 перцентиля на кривой распределения соответствует среднеквадратическому отклонению, поэтому выбирается значение 84,1 ($t_{84,1}$) перцентиля.
4. Вычисляется относительное случайное расхождение как $\epsilon_{\text{случ}} = t_{84,1}/Me$.
5. Относительная стандартная ошибка оценивается как $\epsilon = \epsilon_{\text{случ}}/\sqrt{2}$ (подразумевается, что истинное содержание элемента лежит между значениями сопоставимой пары анализов равномерной точности).

Полученный поправочный коэффициент применяется к данным исследований.

Для построения карт пространственного распределения концентрации элементов и их ассоциаций, данные нормализуются. Для каждого набора данных последовательно вычисляется среднее геометрическое концентраций по формуле, использовавшейся при составлении геохимического атласа Северной Европы [2]:

$$(\log C_i)_{a.m.} = (\sum \log C_{i,j})/n, \quad (1)$$

$$C_{ig.m.} = 10^{(\log C_{i,j})/n},$$

где: $(\log C_i)_{a.m.}$ – среднее арифметическое десятичного логарифма концентраций элемента i , $C_{i,j}$ – концентрация элемента i в пробе j , n – число проб и $C_{ig.m.}$ – среднее геометрическое концентраций элемента i .

Существенным для анализа данных является показатель асимметрии распределения измеренных значений концентрации элементов. Нормальное распределение, свойственное, в том числе и для концентраций химических элементов в почве, симметрично, и для него асимметрия равна нулю. Распределение со значимой положительной асимметрией имеет длинный хвост справа, со значимой отрицательной асимметрией – хвост слева. Асимметрия, более чем вдвое превышающая стандартную ошибку, указывает на наличие асимметрии распределения.

К элементам, распределение измеренных концентраций которых отличается от нормального, относятся элементы с низким пределом обнаружения, для которых ряд значений оказался ниже предела чувствительности метода. Для статистической обработки значений ниже предела обнаружения метода требуется выбор одного из существующих подходов:

- использовать в расчетах измеренную величину, не принимая во внимание ее возможную неточность;
- для расчетов применять величину предела обнаружения, что, однако, приведет к завышению результатов;
- использовать заранее определенную долю величины предела обнаружения. Применение данного подхода может привести как к завышению, так и к занижению результатов;
- заменять величины ниже предела обнаружения метода на ноль.

Карты содержания химических элементов могут быть созданы путем пространственной интерполяции данных. Интерполяция предсказывает значения в пределах заданных границ на основе ограниченного количества точек измерения некоего показателя, в нашем случае – концентрации химических элементов в почве. Существует несколько групп методов пространственной интерполяции данных. Метод обратно-взвешенных расстояний (ОВР) и сплайн-интерполяция являются детерминированными методами интерполяции, так как они основаны непосредственно на измеренных значениях и на математических формулах, определяющих гладкость получаемой поверхности. Второе семейство методов интерполяции состоит из геостатистических методов, таких как кригинг, которые основаны на статистических моделях, включая автокорреляции, описывающих статистические отношения между опорными точками. В связи с этим, геостатистические методы не только имеют возможность строить поверхность предсказания, но также обеспечивают некоторую степень уверенности или точности предсказания.

Сравнивая получаемые различными методами интерполяции карты, можно сказать, что по степени сглаженности получаемой поверхности и отсеивания экстремальных значений, их можно ранжировать следующим образом: полигоны Тиссена, метод обратно-взвешенных расстояний, сплайн-интерполяция и кригинг как наименее чувствительный к экстремумам метод.

Выводы

Практическая полезность данных, полученных с помощью разряженных сетей отбора проб, была показана на практике в рамках проекта ЮНЕСКО «Глобальные геохимические стандарты Международной программы по геологической корреляции (IGCP 360)», когда в 1992–1997 гг. были проведены пилотные полевые исследования в КНР, Канаде и Скандинавских странах.

Для составления систематических геохимических обзоров крупных территорий в разумные сроки и с умеренными затратами возможно применить подход построения карт с помощью разряженных сетей отбора проб в сочетании с интеграцией полевых исследований с действующими базами данных.

Недостатком такого подхода является то, что из-за несоответствия между существующими данными геохимических исследований для разных категорий земель по густоте сети отбора проб, определяемым элементам, точности пространственной привязки, применяемому методу определения концентрации элементов, геохимические карты для конкретной территории в большинстве случаев могут быть построены лишь для ограниченного числа элементов.

Список литературы

1. Salminen, R. FOREGS geochemical mapping. Field manual / R. Salminen, T. Tarvainen, M. Duris et al. – Geological Survey of Finland. 1998. Guide 47. – 36 p.
2. Salminen, R. Geochemical Atlas of Northern Europe.– [Electronic resource].– 2009.– Mode of access: <http://weppi.gtk.fi/publ/negatlas/index.php>.
3. Тарашквичус, Р. Сопоставимость аналитических данных в международном геохимическом картировании // Природные ресурсы: Межведомственный бюллетень. Национальная Академия наук Беларуси. Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь. – Минск, 1998 – №.4 – С. 88–96.
4. A global geochemical database for environmentaland resource management. Recommendations for International Geochemical Mapping. Final Report of IGCP Project 259. – UNESCO Publishing, 1995
5. Руководство по методам и критериям согласованного отбора проб, оценки, мониторинга и анализа влияния загрязнения воздуха на леса.– Экономическая Комиссия Объединенных Наций для Европы, [Электрон. ресурс] 2000.– С. 5.– Режим доступа: <http://www.icp-forests.org/pdf/Rmanual1.pdf>.
6. A framework for European soil monitoring // Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science: Soil solutions for a changing world, Brisbane, Australia, 1-6 August 2010. Symposium 1.5.1 Quantitative monitoring of soil change 2010 [Electronic resource] – 2010. Pp. 5–8.– Mode of access: <http://cordis.europa.eu/documents/documentlibrary/122436661EN6.pdf>.
7. «Руководящие принципы разработки национальных стратегий использования мониторинга загрязненных почв в качестве инструмента экологической политики – Европейская экономическая комиссия. Комитет по экологической политике. Рабочая группа по мониторингу и оценке окружающей среды. – Четырнадцатая сессия, Женева, 2013 г.» (ECE/CEP/AC.10/2013/6) [Электрон. ресурс] – 2013.– Режим доступа: <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2013/ece/cep/ac.10/ece.cep.ac.10.2013.6.e.pdf>.
8. «Составить геохимический атлас почв территории Минской области Республики Беларусь применительно к оценке степени техногенного воздействия на них» подпрограммы 01 «Природные ресурсы и их комплексное использование» Государственной научно-технической программы «Природные ресурсы и окружающая среда»: отчет НИР / РУП «Бел НИЦ «Экология». – Минск, 2013 г.

A. V. Bobko

GEOCHEMICAL MAPPING OF SOILS BY INTEGRATING FIELD DATA WITH EXISTING DATABASES

The article explains the practical usefulness of the data obtained by the integration of field data based on sparse sampling networks and existing database to compile systematic geochemical surveys of large areas with limited resources of time and money. In addition, the article analyzes the main methods of chemical analysis used in the practice of geochemical studies and describes the approaches to the statistical treatment of the data obtained by different methods.