

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ ВАЛОВЫХ И ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ

В статье исследуется содержание валовых и подвижных форм в зависимости от степени техногенного воздействия.

Почва представляет собой верхний слой литосферы, который образуется и развивается в результате совместного воздействия воздуха, воды, климатических факторов и живых организмов. Важнейшим свойством почвы является плодородие, т. е. способность обеспечивать рост и развитие растений. В почве происходят процессы синтеза, биосинтеза и разнообразные химические реакции; она активно участвует в круговороте веществ и превращении энергии в природе, поддерживает газовый состав атмосферы.

Из почвы вместе с урожаем человек изымает определенное количество химических элементов, необходимых для питания растений (азот, фосфор, калий, сера, магний, кальций и др.). Нехватка элементов компенсируется внесением их в почву в виде нитратов аммония, кальция, сульфата аммония, суперфосфатов, калийных удобрений и т. д. Неконтролируемая интенсификация сельского хозяйства не только нарушает круговорот веществ в современных агро-системах, но при повсеместном широком использовании химических удобрений ведет также к необратимому загрязнению культивируемых земель.

Используемые удобрения, как правило, содержат ряд примесей, поэтому вместе с ними в почву попадают тяжелые металлы (ТМ) и их соединения: Ag, Cd, Pb, Ni, Se, Cr, Co. Все эти формы часто объединяют общим названием – микроэлементы. Аккумулируясь в почве, токсические вещества передаются по пищевым цепям биогеоценоза, оказывая губительное действие на все живое [1].

Перечисленные выше ТМ могут находиться в малоподвижной и подвижной растворимой форме. В химических соединениях с другими элементами и органической частью ТМ в валовой форме малоподвижны. На основе сопоставления концентраций элементов в почвах и растениях и выявления их корреляционных связей установлено, что более достоверную информацию о загрязнении несут их подвижные формы, способные адекватно отражать реакцию мик-

рофлоры почвы и растениеводческой продукции на избыток элементов в среде обитания [2].

Так, к подвижным формам относятся кислоторастворимые ТМ и ацетатно-аммонийные растворимые (для кобальта – аммонийно-натриевые), составляющие небольшую часть от валовых. Доля ТМ от валовых в почвах нашей области ориентировочно составляет, %: Ni, Cr – 5, Mn, Co – 6, Pb – 8, Cu, Zn – 10, Cd – 20 [4].

Таким образом, степень негативного действия ТМ на растения определяется не столько валовым их количеством, сколько содержанием мобильных соединений, находящихся в почве. Формы же соединений металлов и процессы их трансформации в большей мере обусловлены свойствами почв: типом и концентрацией анионов в почвенном растворе, формами гумусовых веществ, способных образовывать с катионами металлов разные по растворимости соединения, и сорбционными процессами на поверхности твердой фазы почвы, а также свойствами самих металлов.

При прогнозировании накопления ТМ в сельскохозяйственных культурах важной характеристикой служит направление трансформации попадающих в почву соединений элементов, изменение степени их доступности для корневых систем растений [3].

Подвижность ТМ в почве и их поступление в растения очень изменчивы и зависят от многих факторов: вида растений, почвенных и климатических условий. Концентрация тяжелых металлов в растениях зависит также от возраста растений и сильно варьирует в различных органах.

Почва проявляет свои буферные свойства, переводя воднорастворимые соединения металлов в труднорастворимые формы, а труднорастворимые – в более мобильные, то есть прослеживается конвергенция внесенных соединений элементов, их превращение в соединения, свойственные самой почве конкретного состава и свойств. Однако буферная способность почвы не беспредельна, и с возрастанием экзогенных кон-

центраций металлов постепенно увеличивается и количество тех соединений, в которых они поступают в почву и далее в растения.

В конкретных почвенно-климатических условиях региона и при наличии определенного типа растительности доступность ТМ определяется свойствами почвы, изменяя которые, можно существенно влиять на накопление тяжелых металлов в растительной продукции. Тяжелые металлы наиболее подвижны на малогумусных кислых почвах легкого гранулометрического состава с малой емкостью катионного обмена и низкой буферностью [2].

Наряду с содержанием в почве ТМ и свойствами самих почв сильное влияние на загрязнение растительной продукции может оказывать состав и соотношение элементов-загрязнителей. Однако эта часть проблемы в системе «*элемент – почва – растение*» для тяжелых металлов исследована настолько слабо, что ни о каких даже ориентировочных прогнозах нельзя говорить. В то же время в практических условиях загрязнение почвы ТМ или их комплексом является преобладающим.

Фактически слежение (локальный мониторинг) за изменениями экологии почвенного покрова (ЭПП) (засолением, дегумификацией и др.) эпизодически осуществлялось всегда. В последние годы особый акцент сделан на проведение регионального (значительного по территории) слежения за загрязнением почвы тяжелыми металлами (ТМ), поступающими в нее из атмосферы и гидросферы.

В основу методов мониторинга за загрязнением почв химическими элементами положен принцип определения степени превышения их содержания в почвах обследуемых территорий по сравнению с незагрязненными, эталонными. Оценка степени загрязнения почв устанавливается по кратности превышения содержания элементов в сравнении с кларками (Виноградов, 1952, 1957) веществ или предельно допустимыми концентрациями. Значительные трудности возникают при интерпретации фактических данных по содержанию элементов и сопоставлении их с критериями кларка или ПДК. Алексеев Ю.В. с соавторами (1987) считают, что уровень средней степени загрязнения не превышает 3 – 10 кларков, а Шишов Л.Л. (1991) утверждает, что уже двукратное повышение кларка вызывает необходимость защиты почв от элементов-токсикантов. В официальных документах уровень загрязнения почв валовыми фор-

мами химических элементов рекомендуется исчислять по увеличению кларка в разной кратности: меди в 3 раза, кобальта – в 50, цинка – до 500 раз. Немногочисленные пока величины ПДК, предложенные для оценки почв как гигиенические нормы, чаще приравниваются к удвоенному значению кларка: ПДК цинка – 100 мг/кг, меди – 40, никеля – 80, марганца – 1600 мг/кг [4].

Гетерогенность пород и почв, условий их образования определяет разнотипный геохимизм экорегионов, отличный от кларков Среднерусской равнины, содержание элементов для которой принято за критерий (Виноградов, 1957). К таким регионам относится и Оренбургская область. Ее территория, расположенная в районе многочисленных прогибов и горной системы Урала, отличается почвами и породами, в которых естественное содержание многих контролируемых элементов в 1,5-3 раза и более превышает установленные кларки. Это вызвало необходимость выделить территорию области в отдельную эколого-геохимическую провинцию, которая разделена по принципу относительной геохимической природной однотипности почв на два региона – Зауралье и Предуралье, каждый из которых включает в себя по две эколого-геохимические зоны – Гайскую, Переволоцкую и Медногорскую, Кувандыкскую с выделением аномалии почв над рудными телами, ареалами их рассеивания [3].

В результате производственной деятельности человека в области выбрасывается в атмосферу большое количество химических веществ (т/год): более 80 – окиси ванадия, 680 – никеля, 1100 – цианистого водорода и др. Обладая способностью потенцирования и суммации, они образуют комплексы токсичных для живого и не свойственных природе соединений (диоксида серы и сероводорода, серы, фтористого водорода и фторосолей и др.).

В водные источники области сбрасывается в год около 1,2 млн. м³ стоков, треть которых – неочищенные. Загрязняют почвы области и твердые промышленные отходы (1,2 млрд. т/год), содержащие токсичные дозы никеля, хрома, мышьяка. По высокой степени загрязненности в первом приближении в области выделяются три антропогенные геоэкологические зоны с явно неустойчивой биологической обстановкой: Бугуруслано-Бузулукская (более 20 тыс. км²), Оренбургская – в центре Предуралья (10 тыс. км²), Медногорско-Орская – в Зау-

ралье (более 20 тыс. км²). Вместе с этим выявлены зоны естественной повышенной радоноопасности – на юго-западе (в Первомайском районе), на востоке (в Гайском и районе г. Орска) – на фоне общей естественной радиоактивности пород и почв.

Основными источниками антропогенного поступления ТМ в природную среду являются предприятия промышленности: тепловые электростанции, металлургические заводы и транспорт.

Загрязнение природной среды свинцом происходит главным образом в результате сжигания бензина (60%); производства цветных металлов (22%); производство железа, стали, ферросплавов вносит 11% общего выброса свинца [1].

Цинком загрязняют среду выбросы цинко-кадмиевых плавильных заводов (60%); при производстве железа, стали, сплавов в окружающую среду поступает 13% общего количества выбросов цинка, в результате сжигания отходов – 17% и древесины 6%. Основные источники загрязнения медью – медно-никелевые плавильные заводы (50%), сжигание топлива (22%), производство железа, стали, ферросплавов (11%), сжигание древесины (11%) [1].

Общую загрязненность почвы характеризует валовое количество ТМ. Валовое содержание элементов в естественных незагрязненных почвах обусловлено их содержанием в материнской породе и определяется генезисом, петрохимией, фаціальными различиями материнского субстрата и процессами почвообразования. Кроме того, содержание элементов в почве связано с реакцией среды, содержанием в почве органического вещества, биологическим круговоротом элементов в почвенно-грунтовой среде и с неоднородностью видового состава растительного покрова [2].

Доступность же элементов для растений определяется их подвижными формами. Поэтому содержание в почве подвижных форм ТМ – важнейший показатель, характеризующий санитарно-гигиеническую обстановку и определяющий необходимость проведения мелиоративных детоксикационных мероприятий.

Остановимся наиболее подробно на накоплении отдельных ТМ в разных слоях почв.

В естественных условиях свинец существует в основном в форме PbS, присутствуя в виде Pb²⁺. Свинец образует ряд минералов, которые относительно плохо растворимы в природных водах. Среди всех ТМ свинец наименее подви-

жен, снижается подвижность при известковании почв. Наибольшие концентрации свинца обнаруживаются в верхнем слое почвы. Все растворимые соединения свинца ядовиты.

Также в почвах наиболее подвижен ион цинка Zn²⁺, но могут присутствовать и другие ионные формы. Растворимость цинка в почвенных условиях ниже, чем у Zn(OH)₂, ZnCO₃ и Zn(PO₄)₂ в чистых экспериментальных системах. Цинк по сравнению с другими ТМ наиболее растворимый элемент в почве, концентрация его в почвенных растворах колеблется от 4 до 270 мкг/л, в зависимости от свойств почв и методов определения.

Медь – малоактивный металл, образует оксиды Cu₂O, CuO, Cu₂O₃. Гидроксид меди Cu(OH)₂ – очень слабое основание. Все соли меди ядовиты, в почве катионы меди взаимодействуют с органическими и минеральными соединениями и могут осаждаться такими анионами, как сульфид, карбонат, гидроксид. Поэтому медь является малоподвижным элементом в почвах, представлена главным образом валовой формой.

Никель существует в виде сульфидов, арсенидов, часто замещает железо, в железомagneйевых соединениях, ассоциируется с карбонатами, фосфатами, силикатами. В верхних горизонтах почв никель присутствует в связанных с органическим веществом формах, часть находится в виде легко растворимых хелатов. Однако более доступны растениям оксиды железа, марганца, никеля. Распределение никеля в почвенном профиле определяется содержанием органического вещества, аморфных оксидов и количеством глинистой фракции. Уровень никеля в верхнем слое зависит от почвообразующих процессов и техногенного загрязнения.

В почве основным состоянием марганца является катион Mn²⁺, который замещает Fe²⁺, Mg²⁺ в силикатах и оксидах. Оксиды и гидроксиды Mn осаждаются на почвенных частицах в виде концентрических конкреций, которые содержат железо и некоторые другие микроэлементы.

Распределение кобальта по горизонтам почв зависит от климатических зон и почвообразующих процессов. Нормальное содержание в подвижном слое почв обычно изменяется от 1 до 40 мг/кг с более плотным распределением в пределах 3-15 мг.

В почвах большая часть хрома присутствует в виде Cr³⁺, который образует оксиды с ионами железа. В кислой среде ион Cr³⁺ инертен, при pH 5,5 почти полностью выпадает в осадок.

Уровень содержания хрома в почвах зависит от содержания его в материнских породах.

Целью нашего исследования явилось определение содержания валовых и подвижных форм ТМ в почвах районов, прилегающих к г. Оренбургу и подверженных различной степени техногенного воздействия.

В задачи работы входило:

1. Исследование накопления ТМ почвами Оренбургского района (п. Черноречье, п. М. Павловка), находящимися в окрестностях ОГПЗ, и почвами с минимальным техногенным воздействием (Саракташский район, Шарлыкский район, Соль-Илецкий район).

2. Провести сравнительный анализ накопления ТМ почвами заданных районов.

Территория санитарно-защитной зоны (СЗЗ) ОГПЗ расположена на Общем Сырте на водоразделе правого берега реки Урал, между притоками реки Каргалки и реки Черной. Преобладающие ветры: в летний период – южный, в зимний – южного и юго-западного направлений. Почвообразующими породами являются элювио-делювии мергелистых глин и суглинков татарского яруса пермского геологического периода и желто-бурые карбонатные четвертичные глины.

Главной их особенностью является высокая карбонатность, что определяет характер почвообразующих процессов и невозможность их быстрых изменений под влиянием технического подкисления.

Почвы района исследования – черноземы южные карбонатные среднетумусные среднетощие, преимущественно тяжелого механического состава (Оренбургский район, п. Черноречье, п. М. Павловка) и черноземы обыкновенные (Соль-Илецкий район, Саракташский район, Шарлыкский район).

Анализ морфологической характеристики почв ОГПЗ ключевых участков позволяет утверждать, что все они испытывают мощное постороннее воздействие, изменяющее естественный характер выщелачивания трудно растворимых простых солей (Русанов А.М., 1993). Наиболее вероятной причиной может быть систематическое подкисление почв территории техническими выбросами.

Для исследования были взяты пробы почв по разрезам (глубина от 0 до 100 см). Отбор проб и первичная подготовка проб проведены в соответствии с действующей НД на объект.

Исследуемый образец пробы почв сушили при температуре 100° С в течение 3 часов, просеивали через стальное сито с диаметром отверстий 1-2 мм.

При определении валовых форм ТМ в почвах пробы измельчали в почвенной мельнице. Пробы с содержанием органических веществ свыше 10% предварительно прокаливали в муфельной печи, взвешивая образец до и после прокаливания. Для анализа использовали 0,5-1 г пробы, которую измельчали в агатовой ступке до полного прохождения через капроновое сито с диаметром отверстий 0,1-0,2 мм.

Для определения подвижных форм ТМ вытяжки готовили в соответствии с действующим НД. Почвенные вытяжки выпаривали досуха и использовали для анализа сухой остаток. Остаток от выпаривания раствора прокаливали при температуре не выше 400° С и количественно переносили в агатовую ступку, измельчали и помещали в микрокювету, уплотняли и разравнивали. Определение содержания всех форм ТМ проводили методом рентгено-флуоресцентного анализа на кафедре химии ОГУ. Результаты исследования приведены на рисунках (1-6).

По итогам анализа, сравнивая полученные данные валовых и подвижных форм ТМ по слоям, следует отметить существенное различие в порядке размещения элементов. Содержание валовых и подвижных форм в почвенных разрезах Оренбургского района существенно отличается от Саракташского, Шарлыкского, Соль-Илецкого районов. В районах, прилегающих к ОГПЗ, содержание валовых форм меди, свинца и цинка в почве в целом выше, чем в контрольных районах, хотя и находится в пределах ПДК.

При этом в почвах Оренбургского района для легколетучих (Pb, Zn, Cu) выявлено достаточно высокие значения в верхнем слое 0-20 и 20-40 см, что в целом свидетельствует о том, что содержание рассматриваемой группы ТМ отражает воздействие загрязнения. При этом для нелетучих ТМ (Ni, Mn, Cr, Co) содержание по слоям колеблется вокруг среднего значения. Можно отметить, что колебания содержания ТМ по разрезам незначительные и накопление отдельных ТМ выше ПДК в разных слоях почв не происходит. Содержание подвижных форм ТМ во всех случаях намного меньше, чем валовых форм. В среднем в районах, прилегающих к ОГПЗ, их несколько выше, чем в контрольных. Можно

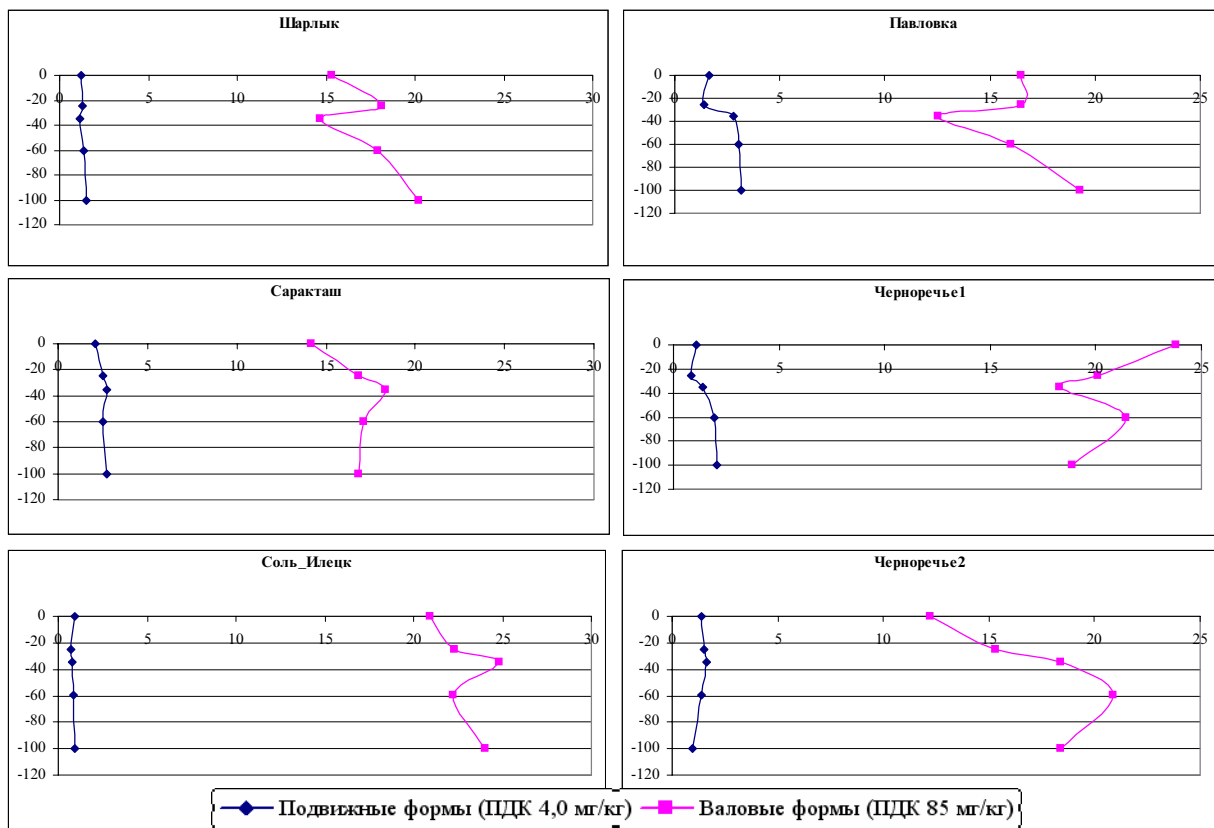


Рисунок 1. Содержание валовых и подвижных форм никеля (мг/кг) в почвенных разрезах различных территорий Оренбургской области

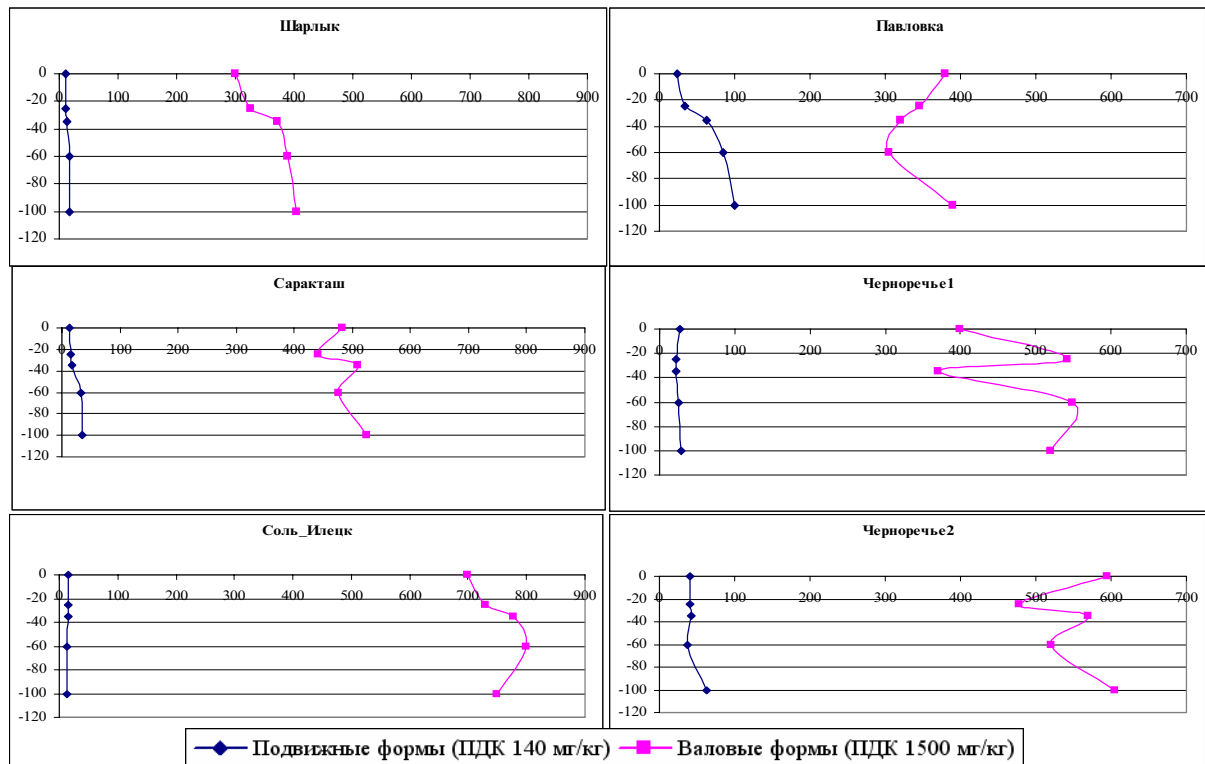


Рисунок 2. Содержание валовых и подвижных форм марганца (мг/кг) в почвенных разрезах различных территорий Оренбургской области

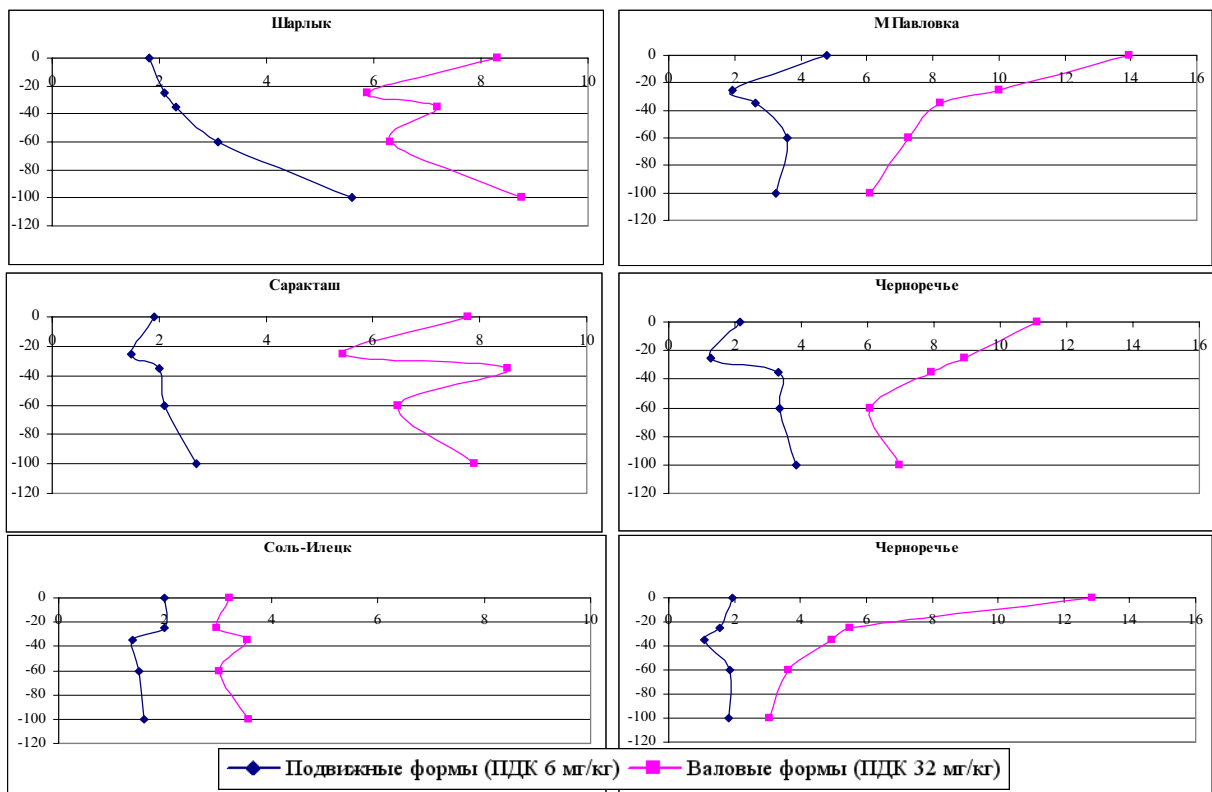


Рисунок 3. Содержание валовых и подвижных форм свинца (мг/кг) в почвенных разрезах различных территорий Оренбургской области

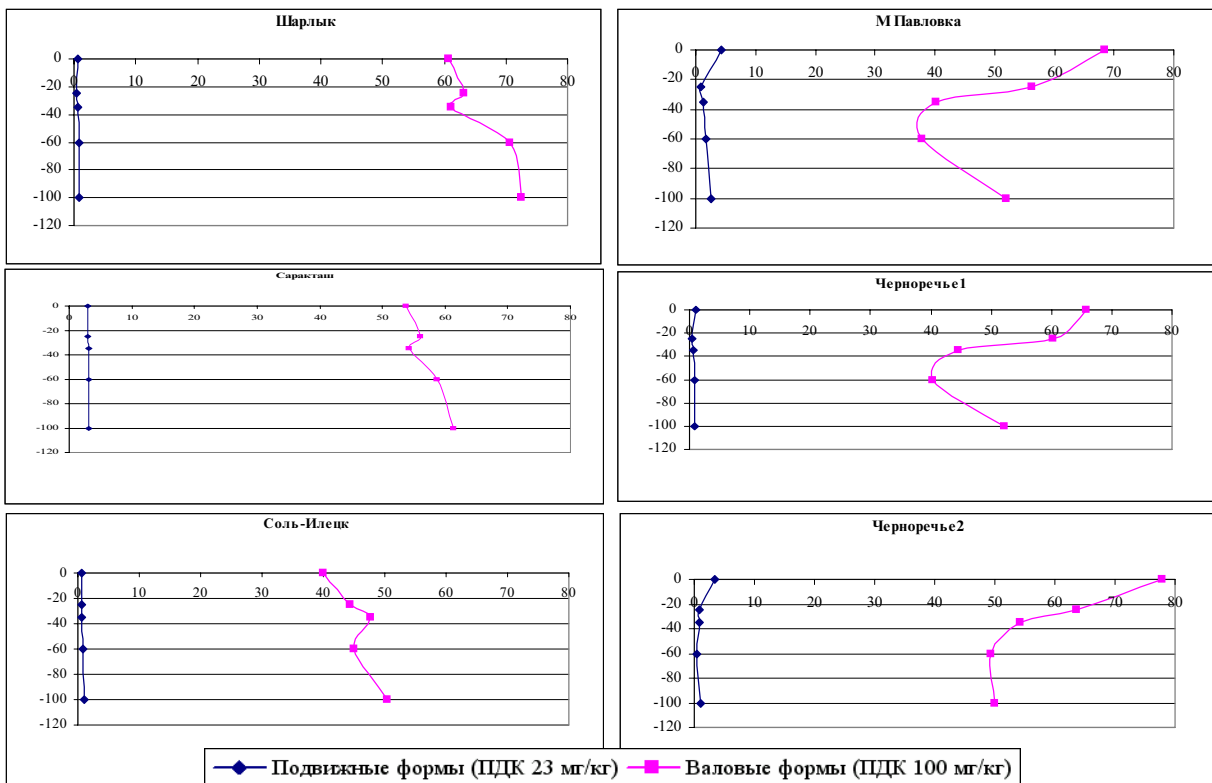


Рисунок 4. Содержание валовых и подвижных форм цинка (мг/кг) в почвенных разрезах различных территорий Оренбургской области

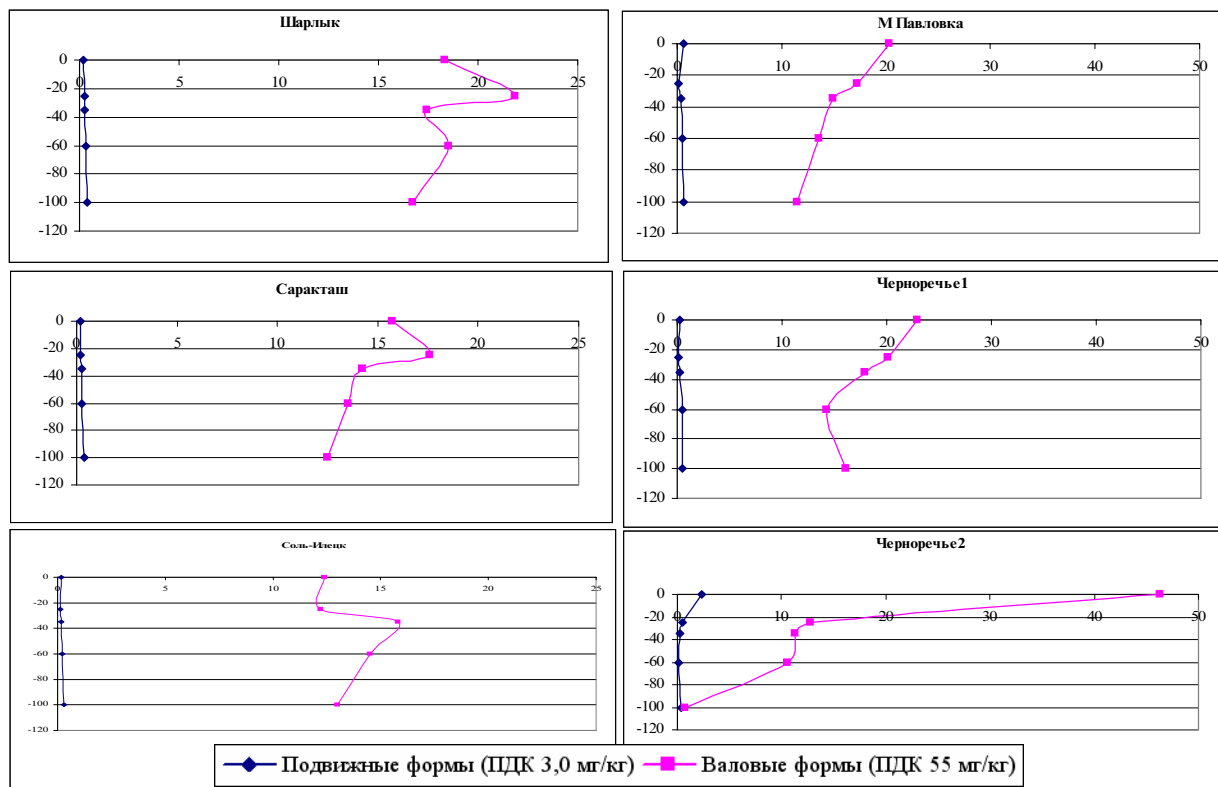


Рисунок 5. Содержание валовых и подвижных форм меди (мг/кг) в почвенных разрезах различных территорий Оренбургской области

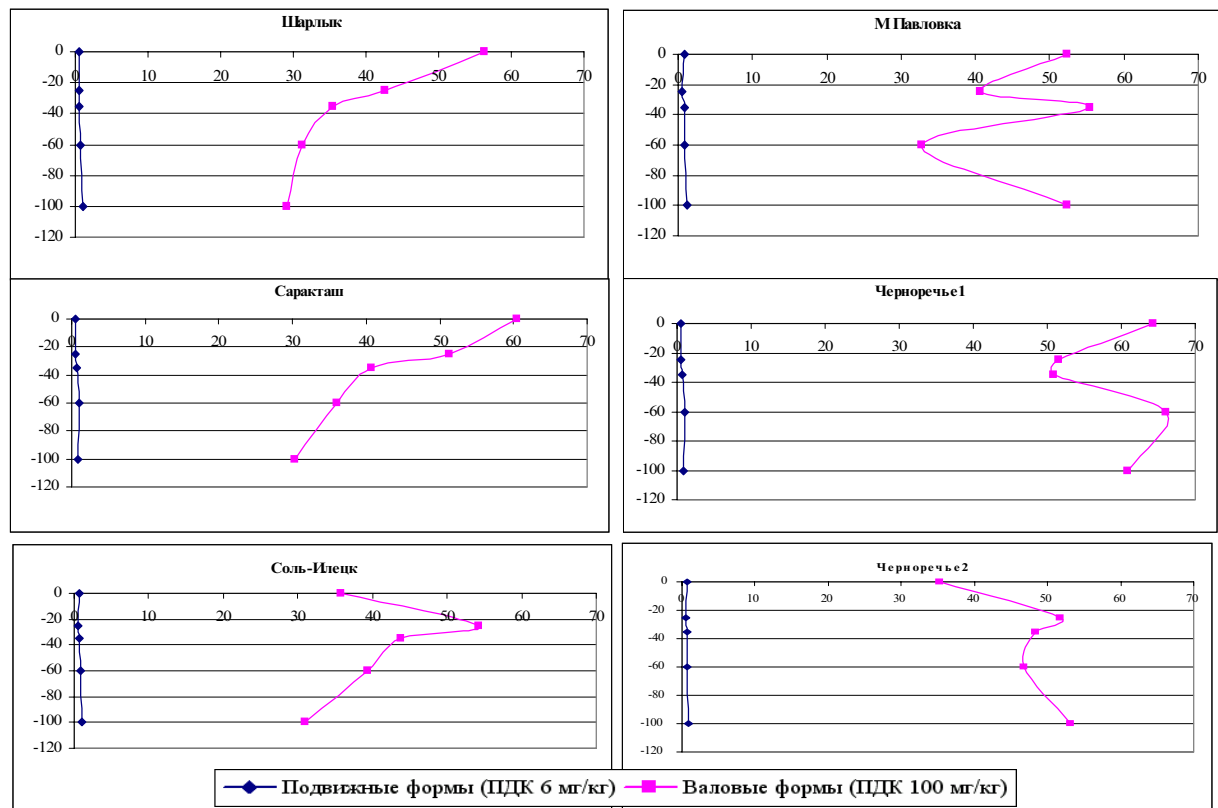


Рисунок 6. Содержание валовых и подвижных форм хрома (мг/кг) в почвенных разрезах различных территорий Оренбургской области

отметить, что в верхних слоях почвы (0-20 см) содержание подвижных форм Pb, Zn, Cu в ряде районов выше, чем в более глубоких слоях. Это также может быть связано с мощным техногенным воздействием и поступлением указанных ТМ в легкорастворимой в почвенных водах форме, например в виде оксидов с аэрозолями, выделяющимися в результате сгорания газов, бензина и т. д., или поступающих в форме легкорастворимых солей (карбонатов, гидрофосфатов) с известью и удобрениями.

Вывод

1. Проанализировано содержание валовых и подвижных форм ТМ в почвенных разрезах Оренбургского района (ОГПЗ) и Саракташско-

го, Соль-Илецкого, Шарлыкского районов (контрольные).

2. Установлено, что валовое содержание ТМ заметно отличается в различных районах, что связано с различиями в типах почв, но в целом не выше ПДК.

3. Выявлено, что содержание валовых и подвижных форм ТМ Pb, Zn, Cu в верхних слоях почв в загрязненных районах выше (Оренбургский район), чем в чистых районах. Это объясняется летучестью оксидов этих элементов и их привнесением в почву за счет деятельности предприятий, автотранспорта и т. д.

4. Накопление группы ТМ в верхних слоях почвы может повлиять на их содержание в зернокультурах, выращенных на этих почвах.

Список использованной литературы:

1. Щелкунов Л.Ф., Дудкин М.С., Корзун В.Н. Пища и экология. – Одесса, ЦСП «Оптимум», 2000, 517 с.
2. Овчаренко М.М. Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение. – М.: Высшая школа, 1997.-290 с.
3. Рябинина З.Н. Сохранение животного и растительного мира в районах Оренбургской области с неблагоприятными экологическими условиями Оренбург, 2000, 55 с.
4. Бондаренко В.А., Бельков Г.И., Цыцура А.А., Николаев В.М. Использование осадков сточных вод в качестве органоминеральных удобрений: Монография. – Оренбург ОГУ, 2000, 123 с.