

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

И.В. Кураева

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины
03680, просп. акад. Палладина, 34, Киев 143, Украина*

На основе изучения литературных источников и собственных экспериментальных материалов исследован минеральный состав, физико-химические свойства почв. Определено содержание валовых и подвижных форм тяжелых металлов в техногенно загрязненных почвах, установлены их формы нахождения. Изучены особенности физико-химической миграции в системе почва-раствор, показатели потенциальной буферной способности. Эта информация позволяет осуществлять объективную оценку эколого-геохимического состояния техногенно загрязненных почв.

Ключевые слова: тяжелые металлы, почва, формы нахождения, подвижные формы, потенциальная буферная способность.

Украина относится к странам с сильнейшей техногенной нагрузкой. Негативное действие техногенеза, его влияние на здоровье населения, требуют исследования защитных свойств почв к загрязнению их токсичными элементами. На экологическое состояние почв оказывает влияние множество факторов природного и техногенного характера [2, 4].

В настоящее время при оценке экологического состояния почв особое значение приобретают наряду с валовым содержанием химических элементов, содержание их подвижных форм, а также показатели физико-химических свойств почв, которые влияют на сорбцию и миграцию токсичных соединений тяжелых металлов (ТМ), их потенциальной буферной способности (ПБС), формы миграции в почвенных растворах [4].

Целью этой работы было определение эколого-геохимических показателей оценки техногенно загрязненных почв.

Объекты исследования: почвенные отложения природных и техногенных ландшафтов Украины, находящиеся под влиянием предприятий черной, цветной металлургии, химической промышленности.

Методы исследования. Отбор и подготовка почв к исследованиям проводилась по стандартным методикам. Представленные в данной статье аналитический материал получен при помощи современных физических и химических методов анализа: эмиссионного спектрального (в различных его модификациях), атомной абсорбции, потенциометрического и других. Определение валовых и подвижных форм ТМ проводили в Институте геохимии, минералогии и рудообразо-

вания им. Н.П. Семененко НАН Украины. Отдельные определения подвижных форм микроэлементов производили на приборе М 3030 (фирма “Перкин-Эльмер”, США) и М 1800 (фирма “Хитачи”, Япония). Анализ водных вытяжек и определения физико-химических свойств почв выполняли согласно общепринятым методикам [1].

Формы нахождения ТМ, связанных с разными фракциями почв, определяли с применением методик последовательной экстракции [7, 12].

Результаты исследований. Валовое содержание ТМ в почвах и их подвижных соединений при оценке эколого-геохимического состояния отмечается в работах ведущих специалистов [2, 4, 6, 8, 9, 11], в которых рассматривается роль подвижных соединений ТМ и механизм их перехода в сопредельные среды.

В табл. 1 приведены данные о валовом содержании ТМ и их подвижных форм (ПФ) в черноземах природных и техногенных ландшафтах, загрязненных выбросами металлургического комбината г. Алчевск, а также предприятий химической промышленности г. Горловка.

Валовое содержание ТМ в техногенно загрязненных почвах превышает фоновые в десятки раз. Основная доля ТМ накапливается в верхнем гумусовом слое (0–10 см) техногенно загрязненных почв, вниз по разрезу валовое содержание металлов уменьшается.

ПФ представлены суммой водорастворимых соединений ТМ, а также обменными и легкорастворимыми. К основным факторам, которые определяют содержание ПФ химических элементов, относятся физико-химические свойства почв. Для выявления зависимости содержания ПФ ТМ нами [4] были получены эмпирические модели регрес-

сионного типа. Установлено, що для фонових ґрунтів (чорноземи обыкновенні) вміст ПФ цинку та нікелю залежить від рН ґрунтового розчину та кількості глинистої складової. На вміст ПФ кобальту основне впливає органічне речовина та рН водної витяжки, а також загальне його вміст в ґрунті. ПФ міді залежить від вмісту органічного речовина, рН водної витяжки, вмісту глинистої складової. В техногенно забруднених ґрунтах, як відзначається

багатьма дослідниками [2, 8, 9] основна роль в тривалому утриманні ТМ відноситься до органічної речовини чорноземів, а також несиликатних та силікатних мінералів та карбонатів.

Вміст ПФ хімічних елементів в техногенно забруднених ґрунтах збільшується порівняно з фоновими ґрунтами. В досліджуваних чорноземах вміст ПФ цинку зростає майже в 300 разів, міді – в 30 разів, кобальту – в 300, свинцю – 150, хрому – 18 разів. Вміст ПФ ТМ в техногенно забруднених ґрунтах під впливом хімічної промисловості значно менше, ніж в ґрунтах, що знаходяться під впливом підприємств чорної та кольорової металургії.

Мінеральний склад ґрунтів та його зміни під впливом техногенезу грає важливу роль в практичному використанні ґрунтів, а також при розробці методів їх реабілітації. ґрунти піддаються впливу природних та техногенних факторів: процесів руйнування, переносу мінералів по профілю, проявлення оглинивання, втрати та новоутворення смектитової, ілітизації та інших, що призводять до змін фізико-хімічних властивостей ґрунтів. Це обставина відбивається на закономірностях розподілу ТМ в ґрунті.

Нами досліджено розподіл ТМ в глинистій фракції техногенно забруднених чорноземів України, що представлено в табл. 2.

Глинисті фракції відрізняються значною варіабельністю хімічного складу. Зазвичай вони полімінеральні та містять, крім глинистих мінералів, кварц, несиликатні форми заліза, алюмінію та інші компоненти [4].

В мінеральному складі глинистих фракцій досліджуваних ґрунтів переважає каолінит, монтмориллоніт, хлорит, гідроліт. В глинистій фракції

Таблиця 1. Вміст важких металів та їх рухомих форм в техногенно забруднених ґрунтах, мг/кг

Zn	Cu	Co	Ni	Pb	Cr
Чорна та кольорова металургія (г. Алчевськ)					
1200 (800)	230 (140)	300 (250)	350 (120)	700 (300)	260 (180)
80 (2,8)	45 (4,5)	18 (0,9)	80 (4,0)	20 (0,2)	140 (0,2)
Хімічна промисловість (г. Горлівка)					
800 (100)	120 (30)	200 (80)	200 (20)	400 (80)	200 (20)
75 (4,2)	50 (2,6)	20 (1,2)	75 (3,0)	30 (2,5)	100 (8,2)

Примітка: в чисельнику – забруднений ґрунт, в знаменнику – умовно чистий, в дужках – рухомі форми.

Таблиця 2. Розподіл важких металів в глинистій фракції техногенно забруднених чорноземів Донецького регіону [4], n – кількість проб

ґрунт	Елемент	Фракція, <0,001 мм		Вміст загальний, мг/кг
		мг/кг	%	
Чорнозем обыкновенний на алювійних піщаних сланцях (n = 30)	Cu	180	22,36	805
	Zn	145	14,42	1005
	Co	20	22,98	87
	Ni	35	36,08	97
Чорнозем обыкновенний малогумусний на лесі (n = 26)	Cu	225	21,84	1030
	Zn	230	19,87	1157
	Co	30	20,27	148
	Ni	40	35,71	112

Таблиця 3. Фракційний склад сполук ТМ в обыкновенному чорноземі, забрудненому та незабрудненому території під впливом підприємств чорної металургії (г. Алчевськ)

Метал	Вміст загальний, мг/кг	Фракційний склад, %				
		1	2	3	4	5
		незабруднений ґрунт (n = 52)				
Zn	80	2,70	15,20	23,70	17,20	41,20
Cu	70	0,85	12,30	8,21	0,95	87,54
Co	20	3,70	2,47	40,50	25,80	27,70
Ni	63	7,20	20,30	8,70	15,70	48,10
		Забруднений ґрунт (n = 48)				
Zn	1200	10,20	42,30	7,20	8,90	31,40
Cu	1800	5,20	52,30	3,20	8,30	32,00
Co	150	2,30	20,30	4,20	17,20	56,00
Ni	120	0,80	2,30	3,0	41,50	52,40

Примітка: фракції 1 – розчинна, 2 – обмінна та легко розчинна, 3 – зв'язана з гідроксидами заліза та марганцю 4 – зв'язана з органічною речовиною та деякими сульфідами, 5 – залишкова; n – кількість проб.

ции обнаружено органическое вещество, находящееся в виде органоминеральных комплексов, в основном в верхних горизонтах почвенного разреза.

Загрязненность почв ТМ определяется не столько валовыми содержанием, сколько химическими формами, связанными с другими фракциями почв, в которых они включаются в биогенный обмен химических элементов. Поэтому данные только о валовом содержании в почвах ТМ являются малоинформативными [2].

Таблица 4. Содержание миграционных форм химических элементов в почвенных растворах незагрязненных и загрязненных почв, % (г. Алчевск)

Миграционная форма	Незагрязненная почва	Загрязненная почва
Ni ²⁺	1,6	59,1
NiФК	79,6	33,5
Ni(OH)ФК ⁻	17,1	1,4
NiOH ⁺	—	1,9
NiCO ₃	1,3	2,1
NiHCO ₃ ⁺	—	—
NiSO ₄	—	1,4
Co ²⁺	58,4	80,4
CoHCO ₃ ⁺	15,1	4,4
CoSO ₄	10,2	14,9
CoФК	15,6	—
CoCO ₃	—	—
Cu ²⁺	1,4	57,9
CuOH ⁺	3,4	29,3
Cu(OH) ₂	2,7	4,6
Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	—	2,9
CuCO ₃	—	1,5
CuHCO ₃ ⁺	—	1,5
Cu(OH) ₂ ФК ²⁻	47,7	—
CuГК	43,9	—
Zn ²⁺	53,6	95,5
ZnHCO ₃ ⁺	1,6	—
ZnCO ₃	1,2	—
ZnФК	41,4	—
ZnSO ₄	1,4	2,7

Примечание: тире — миграционная форма не обнаружена.

Определение форм соединений ТМ — это сложная аналитическая задача. Установлены основные почвенные фракции [3, 12], содержащие ТМ. В зависимости от конкретных ландшафтно-геохимических условий исследуемых территорий, качественный и количественный состав почвенных фракций может меняться, соответственно, изменяются и закономерности распределения элементов в почвах.

В почвоведении широко распространен анализ соединений ТМ, который проводится методом экстракционного фракционирования [12], т. е. осуществляется разделение соединений ТМ на непрочно связанные с почвой (способные к миграции) и прочно связанные (находящиеся в резервной форме). К непрочно связанным соединениям ТМ относятся водорастворимые, обменные, комплексные, специфически сорбированные. Для получения сведений о содержании металлов, прочно связанных с почвенными компонентами, их переводят в раствор вместе с носителями (органическими веществами, несиликатными соединениями железа, алюминия, марганца). Содержание элементов, удерживаемых силикатными минералами, характеризует состав остаточной фракции. Группы соединений металлов в почвах по прочности связи с почвенными компонентами изучены недостаточно [2].

Необходимо отметить, что схемы фракционирования, разработанные отечественными и зарубежными учеными, не стандартизированы. Исследователи используют их в зависимости от физико-химических характеристик почв. Мы использовали методы фракционирования, изложенные в работе [11].

Проведенные нами опытно-методические исследования на примере сильнозагрязненных черноземов представлены в табл. 3. Как отмечено выше, общее содержание ТМ в техногенно загрязненных почвах в верхней части гумусированного слоя резко повышается, значительная часть элементов при этом оказывается в подвижном состоянии. Наиболее прочно в техногенно загрязненной

Таблица 5. Физико-химическая характеристика черноземов

Образец	рН		CO ₂ , %	Собщ, %	Обменные катионы, мг-экв/100 г				Гранулометрический состав	
	водный	солевой			Ca	Mg	K	Na	>0,01	<0,01
Чернозем фоновой территории	6,2	6,0	0,7	5,16	28,0	5,2	0,4	0,15	60,2	39,8
Чернозем техногенно-загрязненный	5,9	5,2	1,2	5,9	10,2	3,2	0,9	0,1	60,0	40,0

Таблица 6. Потенциальная буферная способность почв к загрязнению ТМ под влиянием предприятий черной металлургии (г. Алчевск)

Показатель ПБС	Фоновая почва	Загрязненная почва
Cu	23,5	3,2
Zn	13,5	1,9
Pb	30,0	2,5

почве удерживается никель и кобальт органической составляющей.

Концентрация ТМ в почвенных растворах определяется характером взаимодействия с растительной биотой, адсорбционной поверхностью твердой фазы почв, труднорастворимыми соединениями, антропогенными, климатическими факторами, физико-химическими свойствами почв, микроорганизмами и т. д. В настоящее время практически нет информации о составе и формах химических элементов в почвенных растворах. Проведенные нами исследования с использованием информации о термодинамических данных комплексных соединений металлов с органическими и неорганическими лигандами по программе *MINTEQA2* [4] позволили произвести расчет форм миграции ТМ техногенно загрязненных почв исследуемых территорий Украины.

Например, в почвенных растворах загрязненных почв г. Алчевск содержание Pb^{2+} изменяется от 25,3 до 32,4 %. Повышенное содержание металлов в почвенных растворах изменяет картину распределения их миграционных форм (табл. 4). Установлено, что при увеличении концентрации металлов в почвенных растворах преобладают их свободные катионные формы миграции.

Важный показатель подвижности химических элементов в почвах – ПБС почв к загрязнению по отношению к конкретному химическому элементу [10]. ПБС характеризует способность почвы при изменении внешних условий поддерживать в почвенном растворе определенный уровень концентрации элемента при поступлении его в растения. Почва, ПБС которой снижена или полностью исчерпана в связи с попаданием в нее больших доз вредных химических веществ, надолго или навсегда остается загрязненной.

Нами исследованы особенности сорбции ТМ (Cu, Zn, Co, Ni) основными типами почв Украины: черноземами, каштаново-солонцеватыми почвами, светло-серыми оподзоленными, дерново-среднеподзолистыми [4].

В качестве интегральной характеристики ПБС почвы выбраны кривые сорбции, описывающие распределение элементов между твердыми фазами почвы и почвенным раствором. На характер кривых влияют процессы, происходящие в почвенном растворе (комплексобразование, осадкообразование и др.) и на поверхности почвенных частиц (специфическая и неспецифическая адсорбция, образование пленок, изменение свойств поверхности в результате адсорбции и т. д.). ПБС почв к загрязнению ТМ определяли по методике, приведенной в работе [5].

Установлено, что в почвах техногенно загрязненных территорий (табл. 5) количество Cu, Zn, Co, Ni и Pb в подвижной форме (водорастворимая, легкообменных ионов, растворимых в слабокислой среде соединений) увеличивается по сравнению с фоновыми территориями, одновременно уменьшается их ПБС к загрязнению ТМ (табл. 6).

Заклучение. В техногенно загрязненных почвах повышается содержание металлов, находящихся в водорастворимой, обменной и легкорастворимой формах. Подвижные формы металлов определяют их миграционную способность в трофической цепи почва – растение – животное – человек, которая в значительной степени зависит от физико-химических свойств почв.

В почвенных растворах техногенно загрязненных почв преобладают катионные формы миграции ТМ.

ПБС почв, находящихся под влиянием предприятий черной металлургии значительно уменьшается по сравнению почвами фоновых территорий.

Данные исследования необходимы для решения теоретических вопросов физико-химических условий миграции ТМ в поверхностных отложениях, для решения практических задач поисковой и экологической геохимии.

Список литературы

1. Ариунушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. – 487 с.
2. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. – М.: Почв. ин-т им. Докучаева, 2009. – 182 с.
3. Жидеева В.А., Васенев И.И., Щербаков А.П. Фракционный состав соединений Pb, Cd, Ni, Zn в лугово-черноземных почвах, загрязненных выбросами аккумуляторного завода // Почвоведение. – 2002. – № 6. – С. 725–733.
4. Жовинский Э.Я., Кураева И.В. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины. – К.: Наук. думка, 2002. – 215 с.
5. Жовинский Э.Я., Кураева И.В., Шурпач Н.А. Влияние буферной способности почв на подвижность цинка // Минерал. журн. – 1996. – 18, № 1–3. – С. 31–38.

6. Крюченко Н.О., Жовинський Э.Я. Горизонтальна зональність Українського щита за рухомістю хімічних елементів у ґрунтових відкладах // Геохімія та рудоутворення. — 2013. — Вип. 33. — С. 64–70.
7. Кузнецов В.А., Шимко Г.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. — Минск : Наука и техника, 1990. — 65 с.
8. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах — проблемы и методы изучения // Почвоведение. — 2002. — № 6. — С. 682–692.
9. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Сухолова Н.И. Химия почв. — М. : Высш. шк., 2005. — 557 с.
10. Пампура Т.В., Пинский Д.Л. Экспериментальное изучение буферности чернозема при загрязнении Cu и Zn // Почвоведение. — 1993. — № 2. — С. 104–110.
11. Самчук А.І., Кураєва І.В., Єгоров О.С. та ін. Важкі метали у ґрунтах Українського Полісся та Київського мегаполісу. — К. : Наук. думка, 2006. — 108 с.
12. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Anal. Chem. — 1979. — N 51. — P. 844–851.

Kuraieva I.V. Ecological and geochemical features of technogenic pollution of the soils. Mineral composition and physico-chemical properties of soil were investigated by studying the literature and our own experimental materials. Also were identified content of total and mobile forms of heavy metals in contaminated soils and established their forms of finding. Peculiarities of migration in the soil-solution and indicators of potential buffering capacity were studied. This information allows to perform an objective assessment of the ecological and geochemical condition of technologically contaminated soils.
Key words: heavy metals, soil, forms of finding, mobile forms, potential buffering capacity.

Кураєва І.В. Еколого-геохімічні особливості техногенно забруднених ґрунтів. На основі дослідження літературних джерел та власних експериментальних матеріалів встановлено мінеральний склад, фізико-хімічні властивості ґрунтів, визначено вміст валових і рухомих форм важких металів у техногенно забруднених ґрунтах, встановлено форми їх знаходження. Досліджено особливості фізико-хімічної міграції у системі ґрунт–розчин, показники потенційної буферної здатності. Ця інформація дозволяє виконувати об'єктивне оцінювання еколого-геохімічного стану техногенно забруднених ґрунтів.

Ключові слова: важкі метали, ґрунти, форми знаходження, рухомі форми, потенційна буферна здатність.

Поступила 20.07.2014.