

УДК 550.424

И.В. КУРАЕВА, д-р геол. наук, заведующая отделом геохимии техногенных металлов и аналитической химии Института геохимии, минералогии и рудообразования им. М.П. Семеновко НАН Украины, г. Киев, Украина

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

В статье приведены результаты собственных экспериментальных исследований в области закономерностей распределения микроэлементов в техногенно загрязненных почвах. Установлено влияние физико-химических свойств почв на их фракционный состав и подвижность тяжелых металлов. Определены биогеохимические показатели техногенно загрязненных почв, а также формы миграции тяжелых металлов в почвенных растворах. Установлены показатели потенциальной буферной способности.

Ключевые слова: тяжелые металлы, физико-химические показатели, подвижность тяжелых металлов, формы миграции, потенциальная буферная способность.

Введение

В настоящее время, как отмечают многие учёные [2, 7, 12, 15], оценка состояния тяжелых металлов в техногенно загрязненных почвах важная задача исследований в области естественных наук. Это междисциплинарная проблема, так как почва занимает центральное место в экосистеме и является связующим звеном между сопредельными природными средами – растительность, природные воды, донные отложения. Исследования в этой области можно отнести к экологической геологии в состав которой входит геохимия почв [8, 10, 12].

Исследования в области геохимии почв также связано с новым мультидисциплинарным научным направлением – «медицин-

ской геологией» [15], которое объясняет существование эндемических заболеваний человека и животных на основе геологических функций литосферы. Учитывая геологическое строение территории (минералогические особенности пород, тектонику, геофизические и геохимические поля) прежде всего необходимо учитывать загрязнение и особенности миграции микроэлементов в почвенных отложениях.

Цель исследования – определить основные эколого-геохимические особенности техногенно загрязненных почв, находящихся под влиянием предприятий различного профиля.

Объекты и методы исследования

Объектами исследований были техногенно загрязненные почвы промышленных площадей городов под влиянием предприятий металлургического комплекса и химической промышленности, а также фоновые территории Украины. Опробование территорий проводилось согласно методическим рекомендациям [2]. Для определения содер-

жания тяжелых металлов в почвах использовались физико-химические методы (атомно-абсорбционный, спектральный). Физико-химические свойства почв определялись согласно методическим рекомендациям из работы Аринушкиной [1]. Определение форм нахождения тяжелых металлов методами фракционного анализа [9, 16].

Результаты исследований

Геохимические ассоциации элементов техногенно загрязненных почв. На основе

данных по валовому содержанию тяжелых металлов в почвах санитарно-защитных зон (СЗЗ) предприятий черной металлургии и региональных фоновых значений рассчита-

ны [3, 5] коэффициенты концентрации и определены геохимические ассоциации: ММК им. Ильича - $Pb_{41} > Cu_{11,3} > Zn_{6,4} > Cr_{5,4} > Mn_5$, МК «Азовсталь» - $Cu_{15,4} > Pb_{10,2} > Zn_{7,4} > Mn_{4,2} > Cr_4$ (г. Мариуполь), Алчевский МК - $Zn_{8,3} > Pb_{7,8} > Mn_{7,8} > Sn_4 > Cu_{3,5}$ (г. Алчевск), ДМК им. Дзержинского - $Pb_{9,9} > Zn_{7,1} > Mn_{6,3} > Cu_3 > Sn_{2,5}$ (г. Днепропетровск). Техногенные геохимические ассоциации характеризуются присутствием таких тяжелых металлов: свинец, цинк, медь, марганец, хром.

Распределение тяжелых металлов характеризуется очень высоким значением стандартного отклонения, для фоновых участков эта величина незначительна. Почвы, сформированные на однотипной почвообразующей породе и не подверженных антропогенному воздействию, имеют более равномерное распределение тяжелых металлов, чем техногенно загрязненные.

Для СЗЗ предприятий черной металлургии по методике Ю.Е. Саета [4] определен суммарный показатель загрязнения почв (Z_c). Для СЗЗ ММК им. Ильича Z_c составляет 13-581 при среднем значении 73, МК «Азовсталь» 6156 и 43, Алчевского МК - 3-56 и 33, ДМК им. Дзержинского - 0-36 и 28 соответственно. Уровень загрязнения территорий СЗЗ всех исследованных предприятий по средним значениям Z_c относится к опасному и умеренно опасному (ДМК им. Дзержинского) загрязнению.

Фракционный состав тяжелых металлов в почвенных отложениях. Для изучения процессов почвообразования и оценки экологического состояния почв большое значение имеет подвижность тяжелых металлов и прочность их связей с различными почвенными компонентами, что определяет интенсивность миграции элементов и степень их опасности. В связи с этим большое внимание уделяется формам нахождения тяжелых металлов в почвах.

Одним из способов изучения форм металлов в почвах является их последовательная экстракция, которая показывает распределение металлов по их связи с основными почвенными компонентами, носителями тяжелых металлов [9, 16].

В настоящее время используется множество систем фракционирования, что определяет необходимость в установлении особенностей действия основных, «стандартных» экстрагентов на почвы, резко различающихся по химии и минералогии.

На основании большого фактического материала [7] были определены формы нахождения тяжелых металлов в основных почвенных разностях Украины.

В таблице приведены данные о распределении форм нахождения тяжелых металлов в основных типах почв Украины не подверженных техногенному загрязнению (таблица 1).

Таблица 1. Содержание металлов в почвах Украины по фракциям, %

Почва	Фракция	Cu	Zn	Co	Ni
Дерново-подзолистая	I	12	18	10	14
	II	18	22	12	10
	III	3	5	4	4
	IV	25	16	20	12
	V	42	39	54	60
Чернозем типичный	I	2	6	8	6
	II	16	14	15	18
	III	12	10	13	10
	IV	45	36	38	40
	V	25	34	26	26

Примечание: фракции: I – обменная, II – связанная с гидроксидами железа и марганца; III – связанная с карбонатами; IV – связанная с органическим веществом; V – остаточная.

Иная картина наблюдается в распределении подвижных форм в техногенно загрязненных почвах (таблица 2). К подвижной

форме можно отнести металлы, связанные в водорастворимой и легкообменной, и растворимых в слабокислой среде фракциям.

Таблица 2. Распределение металлов в почвах по фракциям, в зависимости от характера промышленности

Элемент	Валовое содержание, мг/кг	Фракция (доля валового содержания, %)					
		I	II	III	IV	V	VI
Черная и цветная металлургия							
Zn	1200	12	42	7	8	3	29
	80	1,5	10	7,5	13	2	66
Cu	1800	5	52	3	8	8	23
	320	0,6	17	2	32	4	43
Co	143	2	20	4	17	14	42
	20	0,16	7	3	32	12	45
Ni	120	0,8	2	3	42	28	24
	60	—	1	2	34	26	36
Pb	700	4	27	8	32	7	21
	100	0,2	10	3	40	15	30
Химическая промышленность							
Zn	150	4	14	21	8	10	45
	60	0,2	3	10	2	7	77
Cu	200	5	13	37	12	6	28
	30	0,2	2	12	8	7	70
Co	160	8	8	17	3	10	54
	80	0,2	3	10	1,2	8	77
Ni	120	0,6	1,5	4,3	20	20	54
	30	—	0,8	2,3	25	16	51
Pb	160	1,5	8	21	10	17	42
	20	—	5	8	9	13	65

Примечание: фракции: I – водорастворимая, II – легкообменных ионов; III – растворимых в слабокислой среде соединений; IV – органического вещества; V – аморфных гидроксидов Fe, Mn, Al; VI – устойчивая. Над чертой: содержание в промышленной зоне; под чертой – фоновое содержание тяжелых металлов.

Исследования, проведенные нами, показали, что в техногенно загрязненных почвах под влиянием предприятий черной металлургии и химической промышленности содержания металлов в подвижной форме значительно увеличивается по сравнению с почвами фоновых территорий.

Потенциальная буферная способность почв (ПБС). Потенциальная буферная способность (ПБС) – это оценка подвижности элемента, так как определяется общим запасом его подвижных форм (фактор емкости) и их концентрацией (фактор интенсивности) в почвенном растворе. Нами исследовались особенности сорбции тяжелых металлов (Cu, Zn, Co, Ni) основными типами почв Украины: черноземами и дерново-подзолистыми почвами. В качестве интегральной характеристики потенциальной буферной способности почв выбраны кривые сорбции, описы-

вающие распределение элементов между твердыми фазами почв и почвенным раствором. На характер кривых влияют процессы, происходящие в почвенном растворе и на поверхности почвенных частиц [6].

Нами были рассчитаны потенциальные буферные способности почв для цинка и свинца на территориях под влиянием предприятий металлургического профиля (г. Алчевск).

Установлено, что буферность исследуемых техногенно загрязненных почв значительно ниже, чем фоновых. В почвах загрязненных территорий количество Cu, Zn, Co, Ni, Pb в подвижных формах (водорастворимая, легкообменных ионов, растворимых в слабокислой среде соединений) увеличивается по сравнению с фоновыми, одновременно уменьшается их буферность к загрязнению тяжелыми металлами.

Таблица 3. ПБС чернозема к загрязнению Zn и Cu на разном расстоянии от источника загрязнения в пределах предприятий черной и цветной металлургии

Физико-химические показатели	Чернозем обыкновенный	
	100 м	1500 м
Глина, %	32	42
Гумус, %	5,4	4,4
Сумма поглощенных катионов, мг*екв на 100 г	19,3	20,5
Буферность Cu	3.2	4.5
	12.6	21.8
Буферность Zn	2.3	2
	12.4	13.8

Формы миграции тяжелых металлов в почвенных растворах техногенно загрязненных почв. Установлено расчетным методом [13] вероятные миграционные формы элементов в почвенных растворах с учетом экспериментальных данных распределения в почвах Украины комплексов металлов с органическим веществом. Результаты расчета показали, что Ca, Mg, Na, K в исследуемых растворах находятся в виде свободных катионов.

Например, в почвенных растворах из загрязненных почв г. Алчевска, содержание Pb^{2+} изменяется от 25,3 до 32,4 %; $PbCO_3$ – от 36,3 до 52,2; $PbФК$ – от 1,5 до 22,3%.

Увеличивается миграция металлов в виде свободных ионов. Если содержание Zn в почвенных растворах чернозема обыкновенного составляет 0,058 мг/л, то он мигрирует в виде Zn^{2+} (53,6 %) и $ZnФК$ (41,4 %), если оно увеличивается в 100 раз, то цинк в основном находится в виде Zn^{2+} (94,3%). Такая же тенденция отмечена в распределении его миграционных форм и в дерново-подзолистых почвах.

Повышение содержания металлов в почвенных растворах изменяет картину распределения их миграционных форм. Проведены расчеты равновесного состава почвенных растворов при увеличении концентрации токсичных металлов в 10 и 100 раз.

Для почвенных растворов типов почв характерны разные ассоциации миграционных форм тяжелых металлов, а также индикаторные формы с их максимальным содержанием в растворе.

Биогеохимические показатели техногенно загрязненных почв. Вследствие техногенного поступления тяжелых металлов проис-

ходит резкое влияние их на естественные биологические комплексы, что приводит к изменению видового состава микроскопических грибов.

Во время исследования почв вблизи предприятий черной металлургии г. Мариуполя выделено и идентифицировано 61 штамм 27 видов 15 родов микроскопических грибов [14].

Доминирующими видами для почв, отобранных у комбината «Азовсталь» были *Mucor plumbeus*, *Aspergillus fumigatus* и *Aspergillus flavus*, которые не характерны для фоновых участков. Последние два вида грибов относятся к III группе патогенности, они способны продуцировать микотоксины и вызвать различные заболевания человека и животных. В почвах, отобранных у «ММК им. Ильича», преобладают следующие виды: *Rhizopus stolonifer* и *Aspergillus niger*. Важным фактором является то, что *Aspergillus niger* - это меланинвмисный гриб, резистентный к загрязнению. Часто встречались *Aspergillus flavus* и *Aspergillus fumigatus*.

Для определения особенностей накопления и распрямления тяжелых металлов в почвах и их влияния на микроорганизмы было выбрано участок вблизи свинцово-цинкового комбинату «Свинец» (г. Константиновка, Донецкая обл.). Было выделено и идентифицировано 53 штаммы 21 вида и 16 родов микроскопических грибов. Среди изученных микромицет 2 вида отнесено к отделу *Zygomycota* (*Mucor laxorrhizus* var. *Laxorrhizus* Y.Ling I *Absisia cylindrospora* Hagem) и 2 вида – к отделу *Ascomycota* (*Apiospora montagnei* Sacc. I *Chaetomium succineum* L.M.Ames), частота встречаемости которых составила 60-80 % [11].

Таким образом, роль чувствительного индикатора загрязнения почв тяжелыми ме-

таллами может играть определенный набор видов микроорганизмов.

Выводы

Закономерности распределения тяжелых металлов в почвах обусловлены их физико-химическими свойствами, ландшафтными и техногенными условиями территории. Выбросы промышленных предприятий различного профиля существенно изменяют природный геохимический фон металлов в почвах Украины. Техногенное загрязнение почвы обуславливают особый тип геохимических ассоциаций элементов.

В техногенно загрязненных почвах значительно повышается содержание подвижных форм тяжелых металлов, что является важным критерием эколого-геохимической оценки их состояния. Подвижность Co и Ni в черноземах обыкновенных находится в прямой зависимости от содержания почвен-

ного гумуса. Содержание подвижных форм Co и Ni в дерново-подзолистых почвах прямо пропорционально связано с валовым содержанием металлов, рН почвенного раствора и емкости катионного обмена.

Миграция тяжелых металлов в почвенных растворах осуществляется в основном в форме свободных катионов и растворимых металлоорганических комплексов. Для техногенно загрязненных почв характерно снижение их потенциальной буферной способности. Особенную роль в миграции и трансформации тяжелых металлов имеют почвенные микроорганизмы. В техногенно загрязнённых территориях существенно изменяется видовой состав микроскопических грибов.

Перечень ссылок

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1970. – 487 с.
2. Балюк С.А. Грунтово-геохімічне обстеження урбанізованих територій. Методичні рекомендації. / С.А. Балюк, А.І. Фадєєв, М.М. Міроненко. – Харків: ННЦ "Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського", 2004. – 54 с.
3. Войтюк Ю.Ю. Эколого-геохимическая оценка состояния почв под влиянием предприятий черной металлургии (на примере г. Мариуполя, Украина) / Ю.Ю. Войтюк, И.В. Кураева. // сборник докладов X Международной конференции ["Новые идеи в науках о Земле"] (12-15 апреля 2011г.) / Российский научный геологоразведочный университет. - М.: Экстра-Принт. – 2011. – С. 11.
4. Геохимия окружающей среды / [Ю.Е. Саєт, Б.А. Рєвич, Е.П. Янин та ін.]. – Москва: Недра, 1989. – 325 с.
5. Еколого-геохімічні дослідження ґрунтів в зоні впливу підприємств чорної металургії м. Маріуполя / [І.В. Кураєва, Ю.Ю. Войтюк, В.Й. Манічев та ін.]. // Екологія і природокористування. – 2011. – №14. – С. 211–217.
6. Жовинский Э.Я. Влияние буферной способности почв на подвижность цинка / Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева, Н.А. Шурпач. // Минералогический журнал. – 1996. – Том 18. – № 1-3. - С. 31–38.
7. Жовинский Э.Я. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины / Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева. – Киев: Наукова Думка, 2002. – 216 с.
8. Жовинский Э.Я. Основы поисковой геохимии / Э.Я. Жовинский, Н.О. Крюченко. // Минералогический журнал. – 2014. – С. 7–12.
9. Кузнецов В.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях / В.А. Кузнецов, Г.А. Шимко. – Минск: Наука и техника, 1990. – 65 с.
10. Кураева И.В. Современное состояние и основные проблемы экологической геохимии в Украине / И.В. Кураева. // Минералогический журнал. – 2014. – С. 12–21.

11. Кураєва І.В. Біогеохімічні показники техногенно забруднених ґрунтів України / І.В. Кураєва, С.В. Олішевська, О.В. Яковенко та ін. // Актуальні проблеми геохімії, мінералогії, петрології та рудоутворення. Матеріали міжнародної наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених. – К., ІГМР, 2009 р. с. 25-29

12. Куриленко В.В. К вопросу о структуре экологической геологии: материалы двенадцатой межвузовской молодежной научной конференции «Школа экологической геологии и рационального недропользования» / В.В. Куриленко. – 2012. – С. 28–59.

13. Определение мигриционных форм микроэлементов в почвенных растворах методом математического моделирования / Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева, Л.Н. Горев, В.В. Кирничный. // Минералогический журнал. – 1995. – №6. – С. 62–67.

14. Особливості геохімічного розподілу важких металів у зоні аерації під впливом викидів комбінатів чорної металургії (на прикладі м. Алчевськ) / [Ю.Ю. Войтюк, І.В. Кураєва, А.І. Самчук та ін.]. // Геолог України. – 2012. – №1. – С. 51–57.

15. Рудько Г.І. Тиск на біосферу: реанімація чи шлях на Марс / Г.І. Рудько, О. Адаменко. – Київ-Чернівці: Букрек, - 2014. – 336 с.

16. Tissir A. Cambell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Anal. Chem. – 1979. – N 51. – p. 844-851.

*Стаття надійшла до редколегії 10.08.2015 р. російською мовою
Стаття рекомендована членом редколегії д-ром геол. наук О.К. Тяпкіним*

І.В. КУРАЄВА

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України,
м. Київ, Україна*

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕХНОГЕННО ЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТІВ

У статті наведені результати власних експериментальних досліджень в області закономірностей розподілу мікроелементів у техногенно забруднених ґрунтах. Встановлено вплив фізико-хімічних властивостей ґрунтів на їх фракційний склад і рухливість важких металів. Визначено біогеохімічні показники техногенно забруднених ґрунтів, а також форми міграції важких металів у ґрунтових розчинах. Встановлені показники потенційної буферної здатності.

Ключові слова: важкі метали, фізико-хімічні показники, рухливість важких металів, форми міграції, потенційна буферна здатність.

I.V. KURAEVA

IGRM the name of N.P. Semenenko of National Academy Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine

SOME ASPECTS OF ECOLOGICAL GEOCHEMICAL INVESTIGATIONS FOR SOILS WITH TECHNOGENIC POLLUTION

The results of own experimental researches in the field of the distribution of trace elements in technogenic contaminated soils are given in the article. The impact of physical and chemical properties of soils on their fractional composition and mobility of heavy metals were found. biogeochemical indicators of technogenic contaminated soils, as well as migration forms of heavy metals in soil solutions are identified. potential buffering capacity indicators are installed.

Keywords: heavy metals, physical and chemical indicators, the mobility of heavy metals migration forms, potential buffer capacity.