УДК: 631.416.8

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ПОЧВЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ В МОБИЛИЗАЦИИ И ИММОБИЛИЗАЦИИ МЕДИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМБИНИРОВАННОЙ СХЕМЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ[1]

М.В. Бурачевская, Т.В. Бауэр, С.С. Манджиева, А.В. Барахов, Т.М. Минкина, В.Г. Линник

Южный федеральный университет
(Ростов-на-Дону, Россия)
marina.0911@mail.ru

В настоящее время важной проблемой экологических исследований территорий, расположенных в зоне влияния индустриальных центров, можно назвать не только оценку их загрязнения, но и прогноз их экологического состояния. Для решения этих задач необходим анализ данных по накоплению и распределению соединений тяжелых металлов (ТМ) в почвах техногенных ландшафтов при помощи анализа их фракционного состава. В почвах, подверженных загрязнению ТМ, важна оценка не только общей концентрации элементов, но и изучение их подвижности. Механизмы процессов, которые объединяют соединения металлов в почвенной гетерогенной системе, обу-

[1] Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-4015.2018.5, РФФИ № 17-35-50106 мол_нр, 18-55-05023 Арм_а.

словливают прочность связывания ТМ, и как следствие, их миграцию и аккумуляцию в почве. Целью исследования являлось изучение роли почвенных компонентов в закреплении и мобилизации соединений Cu с использованием комбинированной схемы фракционирования.

Методы последовательного фракционирования, являющиеся одним из способов изучения форм нахождения ТМ в почвах, не дают возможность выявить все разнообразие существующих взаимодействий между почвенными компонентами и металлами. Оно обусловлено, прежде всего, химической неоднородностью органической и минеральной составляющей почв. Учесть данный факт позволяет комбинированная схема фракционирования соединений ТМ, разработанная Т.М. Минкиной с соавторами (Минкина и др., 2008, 2013), которая сочетает параллельное, последовательное фракционирование и расчетные методы. При всей условности выделения форм, данный метод фракционирования дает возможность классифицировать металлы по прочности связи с почвенными компонентами на две группы: непрочно и прочно связанные. По соотношению этих групп можно получить полное представление о роли почвенных компонентов в процессах мобилизации и иммобилизации ТМ в почвах (табл. 1).

Таблица 1

Комбинированная схема фракционирования (Минкина и др., 2008)

Общее содержание обменных форм	1 н. NH_4CH_3COO, pH 4,8
Легкообменные	1 М $MgCl_2$
Труднообменные	Разность между 1 н NH_4CH_3COO — 1 М $MgCl_2$
Общее содержание ТМ, связанных с карбонатами	Нет метода
Непрочносвязанные с карбонатами (специфически сорбированные)	1 М $NaCH_3COO$, pH 5
Прочносвязанные с карбонатами (соосажденные, окклюдированные, хемосорбированные, осадки малорастворимых соединений ТМ)	Нет метода
Общее содержание металла, связанного с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn	0,04 М $NH_2OH{\cdot}HCl$
Непрочносвязанные с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn (специфически сорбированные)	Разность между (1 н. HCl — 1 н. ААБ) — 1 М $NaCH_3COO$
Прочносвязанные с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn (окклюдированные)	Разность 0,04 М$NH_2OH{\cdot}HCl$ — (1 н. HCl — 1 н. ААБ — 1 М $NaCH_3COO$)
Общее содержание металла, связанного с органическим веществом	30% H_2O_2
Непрочносвязанные с органическим веществом (комплексные)	Разность 1% ЭДТА в 1 н. ААБ — 1н. ААБ
Прочносвязанные с органическим веществом (хелаты)	Разность 30% H_2O_2 — 1% ЭДТА в 1 н. ААБ
Содержание металла, прочно связанного с силикатами	Вытяжка $HF+HClO_4$,остаточная фракция почвы

Для исследования состава соединений ТМ в почвах, загрязненных от техногенных источников, изучались территории, прилегающих к филиалу ПАО «ОГК-2» Новочеркасской ГРЭС (НчГРЭС), предприятия I класса опасности. Выбросы НчГРЭС составляют 1% от общего объема в Российской федерации и до 58% от объема выбросов в Ростовской области, из которых основная часть (99%) приходится на г. Новочеркасск и его окрестности (Государственный доклад..., 1998). Новочеркасск по величине аэрозольных выбросов загрязняющих веществ включен в приоритетный перечень городов РФ с наиболее высоким уровнем загрязнения.

Площадки мониторинга заложены на расстоянии 1,6 и 15 км в северо-западном направлении от НчГРЭС. Данное направление является преобладающим согласно розе ветров и проходит от источника загрязнения через селитебные зоны г. Новочеркасска и станицы Кривянской. Изучались формы соединений Cu, которая является одним из приоритетных загрязняющих веществ Ростовской области (Экологический атлас…, 2000; Экология Новочеркасска, 2001) и элементом II класса экологической опасности. Почвы представлены черноземами обыкновенными карбонатными среднемощными малогумусными тяжелосуглинистыми на лессовидных суглинках (по современной классификации постлитогенные аккумулятивно-гумусовые черноземы миграционно-сегрегационные насыщенные карбонатсодержащие безгипсовые среднемощные карбонатные среднегумусированные тяжелосуглинистые с глубоко развитым профилем на лессовидных суглинках).

Изучение процессов мобилизации и иммобилизации соединений Cu в почвах в условиях аэротехногенного загрязнения проводилось на основе рассмотрения их фракционно-группового состава (Минкина и др.., 2008). Результаты исследований показали, что сумма фракций Cu близка с ее валовым содержанием в почве (табл. 2). В почве на расстоянии 15 км от ГРЭС содержание Cu соответствовало ее фоновому уровню, тогда как в почве на расстоянии 1,6 км оно увеличивается в 2 раза.

Таблица 2

Распределение Cu по формам и группам соединений в почвах района НчГРЭС, мг/кг

Расстояние от НчГРЭС, км	Непрочно связанные соединения				Прочно связанные соединения			Сумма фракций	Валовое содержание
	обменные	комплексные	специфически сорбированные		органическим веществом	(гидр)оксидами Fe и Mn	силикатами		
			на карбонатах	на (гидр)оксидах Fe и Mn					
15	1,0 ±0,1	0,9 ±0,4	2,4 ±0,2	3,6 ±0,3	6,8 ±1,0	6,4 ±1,3	22,3 ±1,4	43,4 ±4,0	42,0 ±3,8
1,6	3,0 ±0,1	6,0 ±0,4	6,8 ±1,4	9,4 ±1,2	26,3 ±2,1	11,0 ±2,2	19,3 ±2,1	81,8 ±7,9	72,0 ±5,3

Таблица 3

Относительное содержание форм и групп Cu в почвах района НчГРЭС, % от суммы фракций

Расстояние от НчГРЭС, км	Непрочно связанные соединения (НС)				Прочно связанные соединения (ПС)			НС/ ПС
	обменные, $MgCl_2$	комплексные	специфически сорбированные		органическим веществом	(гидр)оксидами Fe и Mn	силикатами	
			на карбонатах	на (гидр)оксидах Fe и Mn				
15	2	2	6	8	16	15	51	18/82
1,6	4	7	8	11	32	13	24	31/69

Таблица 4

Относительное содержание форм Cu в группах непрочно и прочно связанных соединений в почвах района НчГРЭС, % в группе

Расстояние от НчГРЭС, км	Непрочно связанные соединения				Прочно связанные соединения		
	обменные, $MgCl_2$	комплексные	специфически сорбированные		органическим веществом	(гидр)оксидами Fe и Mn	силикатами
			на карбонатах	на (гидр)оксидах Fe и Mn			
15	13	11	30	46	19	18	63
1,6	12	24	27	37	46	19	34

В исследуемом черноземе обыкновенном, находящемся вдали от НчГРЭС, на расстоянии 15 км, доля непрочно связанных соединений составляет 13% от суммы фракций и в основном включает металлы, специфически удерживаемыми Fe-Mn (гидр)оксидами и карбонатами (табл. 2, 3). Отличительным признаком чернозема обыкновенного является присутствие форм ТМ, связанных с карбонатами, благодаря их специфической мицеллярной структуре. Данная форма карбонатов имеет высокую удельную поверхность, способствующую большей скорости их растворения и увеличению активности ионов данного соединения в растворе.

Группа прочно связанных соединений в основном представлена металлами, связанными с силикатами. Содержание Cu в данной фракции составляет 51% от суммы фракций металла в почве и 63% от всех фракций, входящих в группу прочно связанных соединений (табл. 3, 4). Почти равные доли металла в незагрязненной почве прочно связывается органическим веществом и несиликатными соединениями Fe (15-16%) (табл. 3).

При аэротехногенном загрязнении возрастает количество всех образуемых форм соединений металла (табл. 2). Прочность связи Cu с почвенными

компонентами ослабевает, доля непрочно связанных соединений Cu повышается до 34% (табл. 3). Несмотря на то, что на загрязненных почвах абсолютное количество обменных и связанных с карбонатами соединений Cu увеличивается, роль данных форм металла в увеличении подвижности снижается (табл. 2, 3, 4). Изменение подвижности Cu преимущественно связано с образованием непрочно связанных соединений металла с органическим веществом (табл. 3, 4).

В прочной фиксации металла при загрязнении в почве наиболее активны (гидр)оксиды Fe-Mn. Определено (Пинский, 1992), что именно окристаллизованные частицы оксидов и гидроксидов Fe и Mn принимают основное участие в прочном закреплении металлов в почвах различного генезиса. Считается, что ТМ удерживаются в необменной форме благодаря хемосорбции в результате вытеснения двухвалентным катионом металла двух ионов H^+, входящим в OH- или OH_2- группы на поверхности оксидов. В связи с тем, что степень сродства зависит в большей степени от гидролизуемости катионов металлов и их электроотрицательности, то легкогидролизуемые металлы наиболее прочно закрепляются посредством обмена на гидроксигруппы (McBride, 1989). По результатам исследований (Добровольский, 1997) показано, что в различных почвах около 50% всего количества металлов может быть связано с гидроксидами железа.

При загрязнении отмечается рост абсолютного содержания Cu во фракции, связанной с силикатами (табл. 2). Однако данные изменения выражены в меньшей степени по сравнению с возрастанием непрочно связанных соединений металла. Повышение абсолютного количества металла в остаточной фракции при загрязнении, вероятно, объясняется как закреплением Cu в кристаллической решетке минералов при ее высоком содержании в почве, так и неполным экстрагированием из предыдущих фракций. Процесс закрепления поступающих в почву соединений ТМ кристаллическими решетками первичных и вторичных минералов, протекающий вследствие способности металлов изоморфно замещать ионы магния и алюминия, полагается слишком медленным и не играющем значимой роли. Приведенный факт подтверждается другими исследователями (Пампура и др., 1993; Переломов, Пинский, 2003; Жидеева и др., 2002; Miller et al., 1986). Вследствие того, что трансформация металла в почве в меньшей степени отражается на увеличении его в решетках силикатов, доля Cu в остаточной фракции с ростом загрязнения уменьшается (с 82% до 69%) (табл. 3).

Таким образом, на основе представленной схемы фракционирования выявлено, что в незагрязненных почвах наблюдается преобладание прочно связанных соединений (82% от суммы фракций), которое обеспечивается, главным образом, удержанием Cu первичными и вторичными минералами (63%).

При попадании Cu в почву с выбросами предприятия не только повышается содержание всех соединений Cu, но их соотношение резко меняется в сторону повышения количества непрочно связанных соединений. Подвижность Cu в почвах повышается при загрязнении (до 31%), в основном, за счет соединений металла, удерживаемых гидроксидами Fe и Mn и карбонатами. Основными агентами удерживания, как в прочно, так и в непрочно связанном состоянии Cu выступают органическое вещество и несиликатные минералы

Fe и Mn. При загрязнении почвы относительное содержание металла в составе силикатов снижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды г. Новочеркасска в 1997 году» Новочеркасск, 1998. 27с.
2. Добровольский В.В. Биосферные циклы тяжелых металлов и регуляторная роль почвы / В.В. Добровольский // Почвоведение. 1997. № 4. С. 431-441.
3. Жидеева В.А. Фракционный состав соединений Pb, Cd, Ni, Zn в лугово-черноземных почвах, загрязненных выбросами аккумуляторного завода / В.А. Жидеева, И.И. Васенев, А.П. Щербаков // Почвоведение. 2002. №6. С.725-733.
4. Минкина Т.М. Комбинированный прием фракционирования соединений металлов в почвах / Т.М. Минкина и др. // Почвоведение. 2008. № 11. С. 1324-1333.
5. Минкина Т.М. Фракционно-групповой состав Mn, Cr, Ni и Cd в почвах техногенных ландшафтов (район Новочеркасской ГРЭС) / Т.М. Минкина и др. // Почвоведение. 2013. № 4. С. 414-425.
6. Пампура Т.В. Экспериментальное изучение буферности чернозема при загрязнении медью и цинком / Т.В. Пампура и др. // Почвоведение. 1993. № 2. С. 104-111.
7. Переломов Л.В., Пинский Д.Л. Формы Mn, Pb и Zn в серых лесных почвах среднерусской возвышенности // Почвоведение. 2003. № 6. С. 682-691.
8. Пинский Д.Л. Закономерности и механизмы катионного обмена в почвах: автореф. дис. … д-ра биол. наук. М.: МГУ, 1992. 34 с.
9. Экологический атлас Ростовской области / под ред. В.Е. Закруткина. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2000. 120 с.
10. Экология Новочеркасска. Проблемы, пути решения / под ред. Н.В. Белоусовой. Ростов н/Д: СКНЦВШ, 2001. 393 с.
11. McBride M.B. Reactions controlling heavy metals solubility in soils // Adv. Soil. Sci. 1989. №10. P. 2-47.
12. Miller P.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils / P.W. Miller, D.C. Martens, L.W. Zelazny // Soil Sci. Am. J. 1986. №50. P. 598-601.