

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОСВЯЗИ Zn С КОМПОНЕНТАМИ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНОЙ МАТРИЦЫ ПОЧВ ТЕХНОГЕННО-ТРАНСФОРМИРОВАННЫХ ПОЙМЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ<sup>1</sup>

**Т.М. Минкина, Д.Г. НЕВИДОМСКАЯ, Т.В. БАУЭР,  
М.В. БУРАЧЕВСКАЯ, О.А. БИРЮКОВА, Н.Е. КРАВЦОВА**

*Южный федеральный университет,  
(Ростов-на-Дону)  
tminkina@mail.ru*

Поступлению тяжелых металлов (ТМ) в наземные и аквальные экосистемы способствуют крупные предприятия химической промышленности, оказывающие большое давление на окружающую среду через свои выбросы (газообразные, жидкие и твердые). Особенно экологические риски возрастают для почв, расположенных в поймах рек, что обусловлено их положением в нижней части каскадной ландшафтно-геохимической системы.

Состав соединений металлов оказывает существенное влияние на мобильность, биодоступность и токсичность ТМ в загрязненных почвах и сопредельных средах. Химические превращения ТМ в почвах определяют их формы нахождения, способствуя мобилизации и/или стабилизации в фазовых компонентах депонирующих сред. Химические методы последовательного экстрагирования широко используются для оценки форм соединений металлов в почвах (Minkina et al., 2010). Фракционирование ТМ является основополагающим химическим методом диагностики видообразования металлов (Минкина и др., 2016; Gleyzes et al., 2002; Isaure et al., 2005; Jacquat et al., 2009; Miller et al., 1986; Scheinost et al., 2002; Tessier et al., 1979; Yong et al., 2005).

Город Каменск-Шахтинский Ростовской области (Россия) является примером, когда многолетняя антропогенная деятельность сказывается губительно на прилегающие наземные и водные экосистемы. Строительство крупного промышленного центра с химическими заводами и производствами в городе в 50-х годах прошлого века привело к тому, что в долине реки Северский Донец были размещены пруды-отстойники и шламонакопители. Для этих целей использовались естественные озера в пойме реки Северский Донец. Систематический сброс промстоков в эти озера и «аварийные» выбросы прямо на территории пойменных ландшафтов продолжались до середины 90-х годов, и в результате природные экосистемы были уничтожены, техногенные озера-шламонакопители превратились в опаснейший источник вторичного загрязнения окружающей среды. Вследствие фильтрации иловых вод из озер-отстойников под ними образовался ореол сильно загрязненных подземных вод (Приваленко и др., 2000). Экологическая напряженность усугубляется отсутствием проведения рекультивационных работ данных техногенных терри-

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 16-14-10217

торий. В зоне загрязнения оказались месторождения подземных пресных вод, которые используются для снабжения питьевой водой жителей г. Каменска-Шахтинского. Основная масса загрязняющих веществ сосредоточена в текучих илах, в верхнем слое толщиной 1.5-2.5 м. Текучие техногенные илы озер по содержанию Zn, Pb, Cu и других металлов и металлоидов могут быть приравнены к богатым рудам. Запасы Zn превышают 30 000 т при его концентрации в донных отложениях 10%. В этих же озерах запасы Pb достигают 570 т, Cu — более 176 т, Li — около 60 т, As — 40 т, олова — 6 т, Mo — 4.7 т, Hg — 3.5 т, Ag — 180 кг (Приваленко и др., 2000).

Цель настоящей работы — изучение накопления и мобильности Zn, особенности их взаимосвязи с компонентами органо-минеральной матрицы почв в условиях высокозагрязненных техногенно-трансформированных ландшафтов района природного отстойника химического завода.

Озеро Атаманское находится в пойме реки Северский Донец — главного притока Дона. В геоморфологическом отношении рассматриваемая территория принадлежит к структурно-денудационной области Донецкого кряжа. Озеро Атаманское представляет собой старицу реки Северский Донец, характерной особенностью которой является пульсирующий водный режим. Почвообразующие породы в основном представлены аллювиальными и древнеаллювиальными отложениями, песками и супесями (Клименко и Крыщенко, 1978). Аллювиальные и древнеаллювиальные отложения приурочены к поймам рек Северский Донец и Глубокая.

Основной фон почвенного покрова составляют черноземы южные слабогумусированные среднемощные и черноземы южные остаточного-луговатые мощные различного гранулометрического состава. Помимо основных зональных почв в поймах малых рек распространены аллювиально-луговые насыщенные мощные почвы и пески слабогумусированные маломощные (Безуглова, Хырхырова, 2008; Почвенная карта Ростовской..., 1988).

Объект наблюдения — это озеро Атаманское, которое расположено в левобережной пойме р. Северский Донец и с начала 50-х годов используется в качестве резервуара для сброса промстоков завода «Химволокно». Озеро Атаманское представляет собой подковообразное понижение с кочковатой поверхностью и является высохшей старицей. В настоящее время оз. Атаманское уже не используется в качестве резервуара для сброса промстоков, но является вторичным источником загрязнения окружающей среды, особенно Zn.

Площадки мониторинга закладывались исходя из целей определения уровня техногенного загрязнения сопредельной к оз. Атаманскому территории. Было выбрано 4 площадки мониторинга с высокими уровнями техногенного загрязнения, прилегающих к озеру. Площадка мониторинга № 2 является контрольной, так как наиболее удалена от источника загрязнения (рис. 1). Образцы техногенно-трансформированных почв согласно классификации и диагностики почв России (2004) относятся к Хемоземам.

Отбор почвенных образцов на территории высохшего озера проводили по методике почвенного института им. В.В. Докучаева (ГОСТ 17.4.4.02-84). В качестве контроля (фоновой почвы) отбирался почвенный образец на территории пойменного участка, расположенного в 2,5 км от озера. Физико-

химические свойства были определены согласно рекомендациям (Воробьева, 2006). Для изучения особенностей взаимосвязи Zn с основными компонентами почв определялся фракционный состав металлов методом последовательного фракционирования по Tessier et al. (1979). Данный метод обеспечивает выделение пяти фракций соединений ТМ: обменной ( $1\text{M MgCl}_2$ ), связанной с карбонатами ( $1\text{M CH}_3\text{COONa}$ ), связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn ( $0.04\text{ M NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  в  $25\% \text{ CH}_3\text{COOH}$ ), связанной с органическим веществом ( $0,02\text{M HNO}_3+30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ , pH 2, затем  $3.2\text{ M CH}_3\text{COONH}_4$  в  $20\% \text{ HNO}_3$ ) и остаточной фракции ( $\text{HF}+\text{HClO}_4$ , затем  $\text{HNO}_{3\text{конц}}$ ). Анализ содержания Zn в вытяжках проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Повторность выполненных анализов трехкратная. Статистическая обработка данных произведена с использованием программы STATISTICA 2010.



Рис. 1. Схема расположения района исследования природного отстойника промзоны г. Каменска-Шахтинский (г. Каменска-Шахтинский Ростовская область, Юг России). Точками отмечены места заложения площадок мониторинга

Данные по содержанию органического вещества в техногенно-преобразованных почвах площадок достаточно неоднородные и варьируют от 4.3 до 8.1. Практически не наблюдается колебаний в значениях pH техногенных почв (pH 7.8-7.9) и реакция среды характеризуется как среднещелочная, в то время как характерным признаком пойменных почв является нейтральная (pH=6.5) реакции среды верхних горизонтов (Яблонских, 2000). Минералогический состав хемоземов представлен: ильменит — 12%, гидроокислы Fe — 20%, пирит, марказит — 8.0%; сульфаты — 60.0%.

Установлено, что в почве, удаленной от озера, содержание (сумма фракций) Zn значительно ниже кларка литосферы (табл. 1). При этом, наблюдается очень высокий уровень загрязнения Zn (до 800 раз выше кларка литосферы (Виноградов, 1957)) почв площадок мониторинга, расположенных непосред-

ственно на территории бывшего озера, содержание которого в почвах, расположенных непосредственно на территории бывшего озера. Последовательное химическое фракционирование соединений Zn на площадке мониторинга с незагрязненной почвой (№ 2) выявило (табл. 1), что имеет место доминирование Zn в составе остаточной фракции, связанной с силикатами (55% от суммарного содержания всех фракций (рис. 2)).

Таблица 1

**Фракционный состав соединений Zn в техногенных почвах района озера Атаманского промзоны г. Каменск-Шахтинский Ростовская область, мг/кг**

№ площадки мониторинга	Фракции					Сумма фракций
	Обменная	Связанная с карбонатами	Связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn	Связанная с органическим веществом	Связанная с силикатами (остаточная)	
2	0.8±0.02	1.8±0.1	11.0±1.0	3.2±0.2	27.3±0.8	44.1±3.9
Д1	4193.2±674.1	1527.3±195.3	6682.0±97.0	1648.7±190.1	11916.2±1891.0	25973.7
Д2	1537.8±182.5	715.7±9.5	4205.2±3.8	1131.9±15.6	6081.9±198.3	13672.5
Д3	6867.2±786.0	3456.8±6.9	15039.4±1053.4	8540.2±1890.1	32172.0±3110.7	66075.4±7095.0
Д4	8254.3±900.9	4578.9±399.0	15421.6±1570.3	7580.9±1325.6	28196.4±3948.5	62032.1±5903.0
Кларк литосферы (Виноградов, 1967)						83

Подвижность Zn в незагрязненной почве низкая. Относительное содержание металлов в первых двух фракциях не превышает 6%, из них только 2% приходится на наиболее подвижные обменные формы. В отсутствии загрязнения наблюдается следующее распределение Zn по формам соединений: остаточная фракция > связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn > связанная с органическим веществом > связанная с карбонатами > обменная.

Результаты фракционного состава Zn в высокозагрязненных техногенных почвах выявили увеличение абсолютного содержания соединений металлов по всем фракциям. Для почв площадок мониторинга (Д2, Д3, Д4) преобладающей является остаточная фракция, на долю которой приходится от 30% (Д2) до 49% (Д4) от общего содержания. Поскольку глинистые минералы обладают высокой сорбционной способностью по отношению к Zn (Jacquat et al., 2009; Manseau et al., 2002). Особенностью фаз слоистых силикатов является химическая и энергетическая неоднородность их поверхности, характеризующаяся наличием структурных дефектов и функциональных групп различного состава, которые могут выступать в качестве активных центров при поглощении металла. Наряду с остаточной фракцией по относительному и абсолютному содержанию (табл. 1, рис. 2) отмечается закрепление Zn фракцией (гидр)оксидов Fe и Mn от 22 до 31%. Высокая степень сродства Zn к реакционным центрам железистых минералов с ростом техногенного загрязнения отмечалась во многих работах (Минкина и др., 2016; Шахин и др., 2015; Nannoni et al., 2011).

На долю фракции, связанной с органическим веществом приходится от 6 до 13% (рис. 2). Цинк отличается слабой способностью к образованию прочных хелатных комплексов с органическими соединениями. Это связано с тем, что существует «конкуренция» среди ТМ. При высоком содержании органического вещества, в почве образуются металлоорганические комплексы, прежде всего, с металлами-органофилами (Pinskii et al., 2013).

Щелочная реакция среды в исследуемых почвах нивелирует подвижность ТМ. Однако, на фоне столь высокого уровня загрязнения доля обменной фракции Zn варьирует от 10% до 16%. Доля фракции, связанной с карбонатами, является самой низкой и не превышает 7%.

Относительное распределение Zn по фракциям соединений в исследуемых Technosols следующее: остаточная фракция > связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn > связанная с органическим веществом ≥ обменная > связанная с карбонатами.



Рис. 2. Фракционный состав Zn в Хемоземах площадок мониторинга техногенных ландшафтов района природного отстойника химического завода оз. Атаманского, Ростовская область, Россия, % от валового содержания

Таким образом, в исследуемых почвах старицы реки Северский Донец диагностирован очень высокий уровень загрязнения Zn, отмечается превышение кларка литосферы по Zn в сотни раз. Выявлены особенности взаимосвязи Zn с компонентами органо-минеральной матрицы почв для высокозагрязненных почв пойменных ландшафтов, которые заключаются в значительном закреплении металла в составе минеральной фазы почв. Основными стабилизаторами подвижности металлов выступают филлосиликаты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безуглова О.С., Хырхырова М.М. Почвы Ростовской области: учебное пособие. Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2008. 352 с.
2. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., 1957. 68 с.
3. Воробьева Л.А. Теория и практика химического анализа почв. М.: ГЕОС, 2006. — 400 с.
4. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.
5. Классификация и диагностика почв России / авт.-сост. Л.Л. Шишов, В.Д. Тонконогов, И.И. Лебедева, М.И. Герасимова. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
6. Клименко Г.Г., Крыщенко В.С. К характеристике химического состава южных черноземов правобережья Нижнего Дона // Почвоведение. 1978. № 3. С. 18–25.
7. Минкина Т.М. Новые подходы в изучении соединений тяжелых металлов в почвах с применением рентгеноспектрального анализа и экстракционного фракционирования / Т.М. Минкина и др. // Геохимия. 2016. № 2. С. 212–219.
8. Почвенная карта Ростовской области / отв. ред. Е.М. Цвылев. ГУГК СССР. М., 1988.
9. Экологические проблемы города Каменска-Шахтинского / В.В. Приваленко и др. Ростов-на-Дону: Изд-во «Цветная печать», 2000. 152 с.
10. Шахин С.М. Формы токсичных элементов в пойменных почвах Египта, Германии и Греции: сравнительное исследование / С.М. Шахин, Й. Ринклебе, Х.Д. Цадилас // Почвоведение. 2015. № 12. С. 1450-1461.
11. Яблонских Л.А. Органическое вещество аллювиальных дерновых насыщенных почв легкого гранулометрического состава Среднерусской лесостепи // Вестник ВГУ. Сер. химия, биология, 2000. № 2. С. 156-162.
12. Gleyzes C. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures TrAC / C. Gleyzes, S. Tellier, M. Astruc // Trend Anal. Chem. 2002. Vol. 21. P. 451-467.
13. Localization and chemical forms of cadmium in plant samples by combining analytical electron microscopy and X-ray spectromicroscopy / M.P. Isaure et al. // Spectrochim Acta Part B-Atom Spectrosc. 2006. Vol. 61. P. 1242–1252.
14. Jacquat, O., Voegelin, A., Kretzschmar, R., 2009. Soil properties controlling Zn speciation and fractionation in contaminated soils / O. Jacquat, A. Voegelin, R. Kretzschmar // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. Vol. 73. P. 5256–5272.
15. 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. Vol. 50. P. 598-601.
16. Heavy Metal Compounds in Soil: Transformation upon Soil Pollution and Ecological Significance / Т.М. Минкина et al. Nova Science Publishers, Inc., 2010/ 188 p.
17. Quantative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques / A. Manceau, M.A. Marcus, N. Tamura // Applications of Synchrotron Ra-

- diation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2002. V. 49. P. 341–428.
18. Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo / F. Nannoni, G. Protano, F. Riccobono // *Geoderma*. 2011. Vol. 16. P. 63–73.
  19. Pinskii D.L. Regularities of Cu, Pb and Zn adsorption by chernozems of the South of Russia / D.L. Pinskii, T.M. Minkina // *Eurasian Journal of Soil Science*. 2013. Vol. 2. P. 59–68.
  20. Scheinost A.C. Combining selective sequential extraction, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil / A.C. Scheinost et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2002. Vol. 36. P. 5021–5028.
  21. Tessier A, Campbell P.G.C, Bisson M Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals / A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson // *Anal Chem*. 1979. Vol. 51. P. 844–850.
  22. Young S. D. Characterizing the availability of metals in contaminated soils. I. The solid phase: sequential extraction and isotopic dilution / S.D. Young et al. // *Soil Use Manage.* 2005. Vol. 21. P. 450–458.

УДК 911.1:550.4

## ГЕОХИМИЯ АРКТИЧЕСКИХ ЛАНДШАФТОВ

*Д.В. МОСКОВЧЕНКО*

*Тюменский научный центр СО РАН  
(Тюмень)  
land@ipdn.ru*

Долгое время считалось, что Арктика — территория малонаселенная, удаленная от источников вредных выбросов, а следовательно, незагрязненная. Однако в 60–70-х гг. XX столетия ученые, изучавшие состав природной среды выяснили, что процессы глобальной циркуляции в атмосфере и гидросфере в той или иной степени влияют на арктические геосистемы. Разнообразные загрязнители были обнаружены в водах Северного ледовитого океана, снеге, почвах, растениях, животных. Например, пестициды, используемые в умеренных широтах, были выявлены в органах и тканях белых медведей, тюленей, китов, стойкие органические загрязнители обнаружены в материнском молоке коренных жителей Севера.

Существуют два главных пути поступления загрязнителей в Арктику — воздушный и водный, то есть перенос в атмосфере и вынос реками (а также морскими течениями). Воздушным путем основная масса загрязнителей поступает в Арктику из источников промышленных эмиссии в Евразии в газовой форме и в виде аэрозолей. Это справедливо и для таких загрязнителей, как тяжелые металлы. Установлено, что дальний перенос — это основной механизм загрязнения окружающей среды ртутью экосистем Арктики (AMAP assessment, 2002).

Характер атмосферной циркуляции в арктических районах обеспечивает дальний перенос в атмосферу антропогенных загрязняющих веществ из сред-