

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ИНСТИТУТ ХИМИИ  
Кафедра органической и экологической химии

Заведующий кафедрой д.х.н.,  
\_\_\_\_\_ Т.А. Кремлева

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

магистра

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОМЕРНОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЧВ  
ГОРОДА ТЮМЕНИ

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу

Студент 2 курса

очной формы обучения

Грибов Илья Романович

Научный руководитель

к.т.н., доцент

Шигабаева Гульнара Нурчаллаевна

Рецензент

к.х.н., доцент кафедры общей

химии имени И.Д. Комиссарова

ФГБОУ ГАУ Северного Зауралья

Сальникова Елена Ивановна

Тюмень 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЧВАХ	6
1.1.1. Минералогический состав	6
1.1.2. Механический состав	7
1.1.3. Органическая часть почвы	7
1.1.4. Кислотность почв.	8
1.1.5 Почвы Тюмени	9
1.1.6. Распределение микроэлементов в почвах Тюмени	12
ГЛАВА 2. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ	17
2.1 Понятие тяжелые металлы.	17
2.2 Источники поступления тяжелых металлов в почву.	17
2.3 Миграция тяжелых металлов в почве	18
2.4 Кларки тяжелых металлов.	19
2.5 Источники поступления тяжелых металлов в почву	23
ГЛАВА 3. ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ НОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ	27
ГЛАВА 4. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К КЛАССИФИКАЦИИ ПОЧВ, ПОДВЕРЖЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЮ	29
ГЛАВА 5. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ	31
5.1. Корреляционный анализ данных	31
ГЛАВА 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	33
ГЛАВА 7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	37
7.1 Выводы на основе исследований	58
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	59

**Тема:** Использование многомерного статистического анализа для исследования эколого-геохимических свойств почв города Тюмени

### **Введение**

Жизнедеятельность человека определяется множеством факторов, но одним из основных является состояние окружающей среды. В настоящее время содержание большого количества химических элементов обнаружено во всех средах жизни человека: вода, почва, воздух. Все это обусловлено техногенным влиянием человека на окружающую среду.

Актуальность рассматриваемой мною проблемы заключается в том, что в урбанизированной среде, наибольшую опасность составляют осадки тяжелых металлов (ТМ). Т.к. в среде ТМ находятся относительно кратковременно, а в почвах остаются даже на столетия – это очень важная проблема.

Несмотря на то, что данной проблеме, к сожалению, стали уделять внимание только в последние десятилетия, о вредных свойствах ТМ известно достаточно давно. Это связано с тем, что все большее влияние тяжелые металлы стали оказывать на биологические процессы в окружающей среде, в связи с тем, что возросла их роль в этих процессах по мере увеличения концентрации этих элементов в окружающей среде.

Если удельная плотность металла выше 5 г/см<sup>3</sup>, то такой элемент входит в число тяжелых металлов. Несмотря на такой условный фильтр как удельная плотность, они все обладают общим свойством: биологическая активность.

Если рассматривать то, как происходит распределение металлов в почве, можно понять, что это очень трудный процесс, который зависит от большого числа переменных. Но точно можно сказать одно – почва аккумулирует вредные химические вещества в себе, поэтому является важной частью экосистемы. При накоплении в почве ТМ: ухудшается плодородие почв.

Почва является принципиальным носителем загрязняющих веществ, для защиты атмосферы и гидросферы от загрязняющих факторов. И взяв во внимание то, что почва является основной средой для выращивания пищи на

Земле, для любых уровней жизни, следует, что это наиболее опасный источник загрязнения, с возможным воздействием на любой организм.

Но где именно в почве происходит накопление тяжелых металлов? «Минеральный гумусово-аккумулятивный горизонт» является ответом на вопрос. Там скапливаются ТМ и загрязняют почву, отравляя ее. Содержаться в почве ТМ могут в различных формах, могут быть водорастворимыми (напр.  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , комплексные соединения) или адсорбированными. Помимо вышесказанного ионы ТМ реже связаны с минеральными элементами посредством кристаллической решетки.

«Из всего сказанного выше следует, что проблема отравления почв ТМ для нашего времени поставлена максимально остро, потому что связана с загрязнением окружающей среды в крупных масштабах. Все исходит из того, что почва является началом образования многих природных компонентов, необходимых для жизни. Это та среда, которая является источником производства продовольствия, на 98% обеспечивающая нужды потребителей всей планеты. А в данном случае есть риск, что ТМ проникнут через ростки в пищу, а, следовательно, и в организм людей.» [1,2,3]

В связи с чем мною и была выбрана данная тема, целью моей работы стало исследование состава почв в 10 точках города Тюмени, с последующим анализом результатов, для определения уровня загрязнения почв в городе.

**Актуальность:** О распределении ТМ в почвах в сети найдется немало количество публикаций в настоящее время, однако, в данных публикациях основное внимание уделяется только зонам, в которых имеет место промышленный фактор (напр. горнодобывающая промышленность) с развитой инфраструктурой, все это ведет к сильному загрязнению.

Актуальность проблемы также определяется тем, что большая часть населения России (более 73%) проживает в городской среде. В настоящее время серьезную угрозу состоянию природных экосистем и здоровью человека представляет загрязнение почв тяжелыми металлами (ТМ). «В отличие

от органических поллютантов, большинство ТМ не подвержено микробиологической или химической деградации и способно накапливаться в почвах за длительный период поступления» [1]. «Период полувыведения ТМ из почв в результате вымывания, потребления растениями, эрозии и дефляции длится от 13 до 110 лет для Cd, от 70 до 510 лет для Zn, от 310 до 1500 лет для Cu, от 740 до 5900 лет для Pb» [2], «до 250 лет для Hg» [3].

Процессы накопления и проникновения в почву тяжелых металлов может приводить к тому, что ТМ могут попасть в биологические цепочки, с воздействием на живые организмы токсичных веществ.

«Среди городов, где загрязнение окружающей среды значительно выше, чем предполагает их отраслевая специализация, 83% составляют малые города» [4]. В современном мире экономическая ситуация такова, что малые города не могут самостоятельно позаботиться о проблемах экологии в собственной зоне, чаще городская инфраструктура описывается, как неудовлетворительная, с точки зрения экологии. В соответствии с бюджетами городов, не все могут позволить себе оплачивать данного вида издержки.

**Цель:** По взятым пробам определить содержание тяжелых металлов в почвах в различных районах города с различной степенью урбанизации. С помощью факторного анализа и парных корреляций определить возможные причины повышенного уровня загрязненности.

**Задачи:**

- 1) По взятым пробам определить экспериментально данные по содержанию в почвах тяжелых металлов;
- 2) На основании полученных данных определить парные корреляции;
- 3) Исходя из метода определения орг. вещества определить количество;
- 4) Определение величины кислотности почв Ph;
- 5) Проведение многомерного статистического анализа;
- 6) Оценка уровня загрязненности почв.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЧВАХ

«Самостоятельное естественноисторическое органоминеральное природное тело, возникшее на поверхности земли в результате длительного воздействия биотических, абиотических и антропогенных факторов, состоящее из твердых минеральных и органических частиц, воды и воздуха и имеющее специфические генетико-морфологические признаки, свойства, создающие для роста и развития растений соответствующие условия» [ГОСТ 27593-88].

Почвы по признаку состава можно разделить на органическую составляющую и минералы, минералы же могут так же подразделяться на минералогический состав и механический (структурный).

#### 1.1.1. Минералы в почвах

Исходя из размеров первичные минералы  $>0,001$  мм. Такие минералы появляются, в глубоких слоях земной коры, с большими температурами. Это то, что образует скелет почв.

Минералы-это более половины объема почв, около 91-98% от массы.

Исходя из размеров вторичные минералы  $<0,001$  мм. Такие минералы появляются в результате трансформации первичных минералов.

Первичные минералы могут преобразовываться во вторичные, однако, качество почвы со стороны физиологии определяется именно первичными минералами, т.к. они являются запасом зольных составляющих для растений.

I-ой группы минералы не закрепляются в почвах, по причине того, что у них низкая возможность к поглощению  $K^+$  в результате обменного процесса и низкая удельная плотность.

Производные минералы сложены из простых солей, соединений металлов и неметаллов с кислородом, а также водных силикатов (глина). Количе-

ственный состав будет характеризовать степени засоления почв.

### 1.1.2. Механический состав

Почвы характеризуются различными размерами частиц в них, варьирующихся в пределах от 0,001 мм до 1-2 см. Зависимость следующая: при меньшем размере – наивысшая емкость процесса катионного обмена.

Чтобы провести анализ необходимо разделить на фракции весь объем исследуемой пробы. Стандартной системы измерения не существует, но в РФ принято обращаться к шкале Н.А. Качинского (см. Приложение).

### 1.1.3. Органическая часть почвы

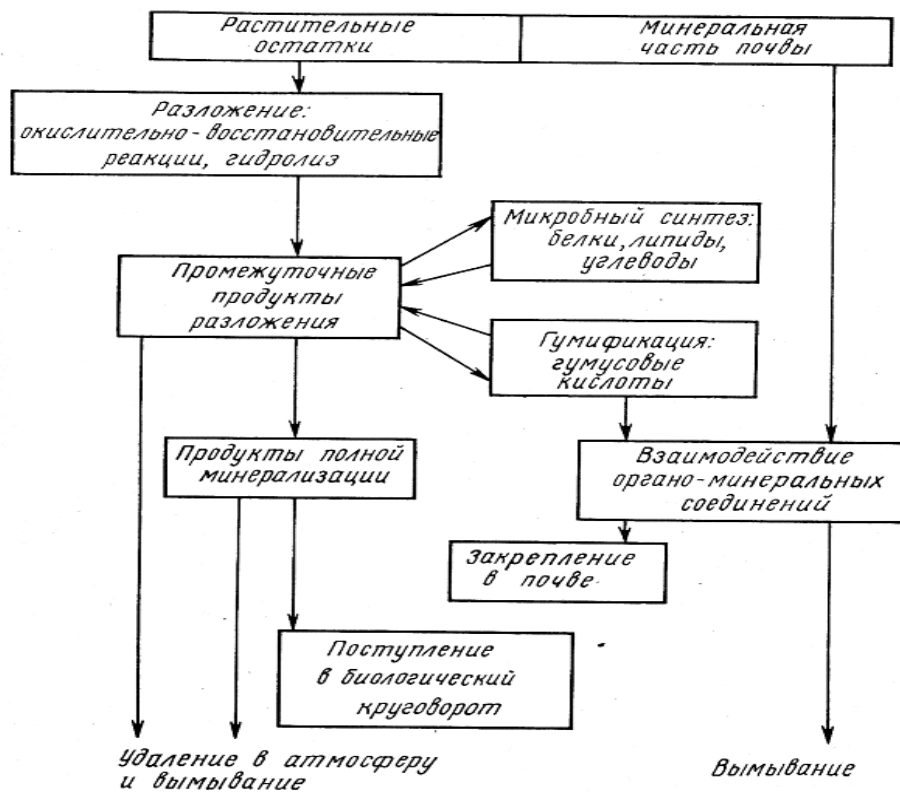
В пределах почвенного профиля можно наблюдать наличие органического вещества. В торфе такое количество может преобладать, в минеральных почвах – органическое вещество не преобладает, противоположно, не превышает нескольких процентов по верхней границе.

Говоря о содержании такого вещества, можно говорить о разнообразии. В составе собраны и растительные и животные остатки, так же различные соединения в составе гумуса. Данный слой собирает в себе сборные группы биологических соединений, воск, аморфные вещества (смолы), также особые кислоты. Все эти вещества не подчиняются единой номенклатуре и форме, они рассматриваются, как ВМС. Такие высоко молекулярные соединения принято делить на гумусовые кислоты и фульвокислоты.

### Элементный состав по массе. Таблица 1

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
<i>Гуминовые кислоты</i>		<i>Фульвокислоты</i>	
С	46-62	С	36-44
N	3-6	N	3-4
O	3-5	O	3-5
H	32-38	H	45-50

На рисунке 1 представлена схема гумусообразования.





Поступление структурных элементов в биокруговорот происходит в результате процессов аммонификации и распада органических веществ, в результате микробиологического синтеза и гумификации происходит становление и аккумуляция органических веществ в почве.

Содержащиеся в почве зольные вещества от растительных остатков, в результате минерализации, вступают в реакцию с копящимися гуминовыми кислотами и минеральной частью слоя почвы, в результате данного взаимодействия образуются различные производные от гумусовых кислот. Итогом реакций становится разделение на структурные единицы всей структуры на ряд фракций, различных по построению молекулы и уровню растворимости.

#### **1.1.4 Типы рН почв.**

Кислотность почвы - это возможность почвы демонстрировать свойства кислоты [1]. Кислотность почвы является результатом наличия в почве  $H^+$  для обмена и  $Al$ . Водород в земле благодаря орг. кислотам.

Прямым образом влияет на растения и микроорганизмы в почве, на транспортировку необходимых веществ в растение – кислотность почвы рН, а так же на ряд процессов с точки зрения физико- ,биохимии.

Степень кислотности подразделяют на активную и прогнозируемую.

Актуальная вызвана наличием в почвенной пробе бесвязных ионов, таких как  $H^+$  и  $OH^-$ . Такая рН определяется преобладанием положительных ионов водорода над отрицательной гидроксогруппой. Такая реакция будет определять величину кислотности почвы, на основании реакции почвенного раствора, равную отрицательному  $\log$  активности  $H^+$ .

Последний тип кислотности позволяет оценить уровень жизнедеятельности микроорганизмов и условия пребывания растений.

«Вторая же кислотность считается результатом присутствия ионов водорода и алюминия в поглощенном состоянии»[4]. Данный тип возможно определить, если провести реакцию почвы с растворами солей, что даст ответ о количестве компонентов кислоты, имеющих возможность смены фазового состояния в почвах и непосредственно участвовать в почвенных процессах.

Такая рН делится на гидролитическую и обменную.

Обменная описывается реакциями обмена и поглощения  $H^+$  и  $Al$ , они же являются результатом реакции почвы с раствором нейтральной соли ( $KCl$ ). Реакция будет «кислой» в том случае, если данные элементы будут обнаружены в исходном растворе.

Гидролитическая кислотность указывает на малое содержание  $H^+$  и  $Al$  в гумусовом слое, она также определяется в результате анализа, при реакции почвы с раствором неактивной кислоты и сильного основания, на основе которого образуется щелочная среда, что приводит к последующему вытеснению водорода.

### **Почвы Тюмени**

Западная Сибирь это территория со ступенчатой, уровневой и в то же время равнинной мало разделенной местностью. Современное состояние в основном определяет сейчас смещение тектонической плиты (опускание), данное формирование завершилось в мезозойско-кайнозойскую эру, пережив и морские регрессии в триасовое время. Для пояснения наступление морей над сушей – морская регрессия, просто регрессия это отступление моря по отношению к земле. Рельеф был усложнен в результате воздействия ледников и рек в ранние периоды. Анализ показывает, что на протяжении лет каждая следующая трансгрессия была слабее, чем аналогичная ей предыдущая трансгрессия.

Юг Западно-Сибирского плоскогорья характеризовался, как территория накопления осадков. Теперь особенностями почвенного покрова являются отголоски реликтового засоления, это связано с отложениями в свое время соледержащих пород и спецификой климатических условий территории. Исходя из микро и макроформ рельефа, таких как овраги, холмы, можно сделать вывод о разнообразных условиях увлажнения образованных почв.

Сечение почвы на юге и ее структура описывается своеобразными чертами, это связано с хронологией развития геосистем Зауральской области в

момент формирования геолого-геофизических образований Уральской и Западно-Сибирской плит. Говоря о чертах, обратим особое внимание на наличие систем в почвах, относительно высокую макрозернистость, несмотря на небольшие зоны исследования. Такие характеристики обычно вызваны изменениями микро и нанорельефа, так же данные черты изменчивы в зависимости от глубины нахождения грунтовых вод и физико-химического состава верхнего течения, как и от степени минерализации.

В целом зоны и подзоны, где происходит формообразование почв, чаще описываются, как зоны с высокой степенью переувлажнения почвенной массы. Территория также характеризуется наличием болотных и подзолистых минеральных почв, а также обогащенных солями натрия, различных почв с реакцией на щелочные среды. Исходя из этого, следует, что в данной местности грунтовые воды и воды в почвообразующих породах соленые или солоноватые. Что касается гидрохимии почв, здесь наблюдается обширный спектр от гидрокарбонатного-кальциевого до хлоридов.

С относительно верхних географических циклов или циклов эрозии грунтовые воды освобождаются на относительно низкие, от чего такие поверхности и являются более молодыми, перемещая вместе с собой и солевые растворы, чем вызвано засоление на низких циклах эрозии.

Значительная часть почв характеризуется гнилостью от того, что почва переувлажнена, что связано со стоячим водным режимом и температурами, что позволяет застойной воде перемораживаться и замерзать сезонно.

### **Минеральные почвы и их типология.**

В пределах геологической системы Тур-Пышминского течения наиболее распространенными типами почв являются черноземы, серые почвы леса, болотистые и торфяные почвы в низинах. Так же можно наблюдать и луговые типы почв, на границах водораспределения, лугово-болотные и смешанные луговые и черноземные почвы, солодцы.

В условиях такого водного режима, что почва промывается – на бескарбонатных и остаточно-карбонатных породах формируются почвы такого типа, как подзолистые. Данное междуречье включает в себя два подтипа таких почв: подзолы, и дерново-подзолистые. Тип дерново-подзолистых почв преобладает в зоне под Тайгой. По поводу состава можно сказать следующее: с преимуществом легких – 60% легко- и среднесуглинистые, 35% супесчаные и 5% тяжелосуглинистые. Гумусовый слой в таком виде почв маломощный порядка 15 см в верхней зоне собственного профиля, содержания гумуса порядка 3%, что является не высоким содержанием. Классификация проходит также и по реакции среды: структурно делятся на кислые и сильнокислые с уровнем кислотности солевой вытяжки порядка 5, доминирующими в таком составе будут  $H^+$  и  $Al$ .

Для всей территории характерно наличие серых почв. Аналогично созданы в условиях промывного водного режима и сформированы на поверхностных карбонатных породах. С точки зрения классификации, структурно можно наблюдать все три подтипа: светло-серые, серые и темно-серые почвы. Большая часть почв близка по характеристикам с дерново-подзолистыми, а темные почвы к оподзоленным гумусам.

В местах где встречаются солоды, соответственно встречается и тип почв относящийся к роду осолоделых. На срезе горизонт маломощный и находится в пределах 18 см для светлых, до 35 см для темных почв. Содержание плодородного слоя в накопительном горизонте находится в пределах от 2% для светлых, до 6% в среднем у темных почв. С точки зрения уровня кислотности, данный тип почв является менее кислым 5-5,5.

«Черноземы лугово-черноземные почвы – 2 самостоятельных типа почв. Первые характеризуются как автоморфные – грунтовые воды обычно залегают глубже 5-7 м, и капиллярная кайма от их зеркала не достигает почвенного профиля. Вторые относятся к полугидроморфным почвам. Здесь

грунтовые воды находятся на глубине 3-4 м и оказывают влияние на нижние горизонты почв. Эти почвы приурочены к наиболее дренированным участкам и сформировались на надпойменных террасах вблизи долин рек Ишима, Тобола, Пышмы, Исети, Туры и их притоков. Встречаются три подтипа вышеуказанных почв: оподзоленные, выщелоченные и осолоделые. Это наиболее плодородные почвы с высоким содержанием гумуса и питательных элементов. Но они в значительной мере истощены и требуют внесения органических и минеральных удобрений» [13,14].

### **1.1.5. Зонное деление микроэлементов по почвам Тюмени**

Древние и современные процессы почвообразования непосредственно влияют на микроэлементный состав почв. Все это связано с тем, что состав зависит от литологических и литохимических специфик отложений верхнего слоя земной коры. Данные отложения описываются и сформированы в результате гео-процессов накопления осадочных пород.

«Основной фон покровных отложений Ишимской равнины создают озерно-аллювиальные отложения, служащие почвообразующими породами для гидроморфных и полугидроморфных засоленных почв – черноземно-луговых, лугово-черноземных, солонцов и солончаков и подстилающими для низинных болот. Широкому распространению данного типа отложений на Западно-Сибирской равнине, вероятно, способствовало длительное (от 20 до 15 тыс. лет назад) существование Мансийского озера, воды которого покрывали ее поверхность до отметок 125-130 м над ур. м. Действие половодно-ледниковых вод, перемещающихся по ее поверхности вначале с востока и северо-востока на юго-запад и запад к Тургайскому прогибу, а затем на север в Карское море, не могло не сказаться на формировании осадочных отложений на поверхностях ниже указанных отметок. С движением вод связывают возникновение минералогических провинций, и, возможно, ими обусловлена дифференциация покровных отложений Западной Сибири по их генезису, гранулометрическому и химическому составу.

На Ишимской равнине выявлены апатит-амфибол-эпидотовая с переотложенными минералами провинция и провинция с большим количеством переотложенных минералов (глауконит и др.) из древних отложений, лежащих на небольшой глубине, а порой и выходящих на поверхность.

Основными природными факторами, определяющими содержание химических элементов в покровных отложениях и его варьирование, являются их литологические и литохимические особенности, обусловленные спецификой их генезиса и гипергенного преобразования» [16,17].

«Большое влияние на содержание химических элементов в почвообразующих породах и почвах оказывает их гранулометрический состав, на что указывают высокие коэффициенты корреляции между содержанием элементов и количеством физической глины. Поэтому вполне обосновано мнение, что гранулометрический состав пород, а не их генезис и почвообразование, является основным природным фактором, определяющим содержание микроэлементов в породах и почвах» [18]. Но такая точка зрения пригодна лишь для районов, где другие природные факторы проявляются слабо.

Роль гранулометрического состава обусловлена тесной связью многих элементов с илистыми частицами, способными их сорбировать из водной среды. Однако на эти частицы приходится неодинаковая доля участия в формировании содержания разных групп элементов в породах и почвах. Большой вклад ила по сравнению с его количеством в лессовидном суглинке в содержание элементов 1-й и 2-й групп указывает на более высокую насыщенность его этими элементами относительно концентрации химических элементов в крупной пыли, также вносящей существенный вклад в содержание элементов в породе. Иначе дело обстоит с элементами 3-й группы, в основном сосредоточенными в крупнообломочных частицах пород (Zr) и карбонатных новообразованиях (Sr).

В районах, близких к областям сноса, где значительная доля элементов сосредоточена в грубообломочных частицах горных пород и рудных минералов, связь между количеством тонкодисперсных частиц и содержанием микроэлементов в покровных отложениях низкая [16,17].

«Меньшая насыщенность многими микроэлементами крупнопылеватых и песчаных частиц по сравнению с илистыми в основном обусловлена разубоживающим влиянием кварца – очень бедного ими минерала. Роль его велика в осадочных отложениях, удаленных от областей сноса районов, где из-за высокого содержания кварца в породах наблюдается увеличение силы связи между количеством тонкодисперсных частиц и содержанием микроэлементов» [19].

Накопление В, Ва, Cu, La, Mn, Mo, Sn, Sr, Zn в осадочных отложениях имеет достоверную положительную связь с наличием в них карбонатов, то же относится и к Bi, Ce, Sc, Y, Yb, F, I, Br. Это указывает на повышенное содержание перечисленных элементов в карбонатных породах, их аккумуляцию на карбонатных геохимических барьерах, формирующихся в профиле почв и ландшафтах.

Между реакцией среды пород и содержанием в них элементов выявлено два типа связи: положительная для В, Be, Mn, Mo, Sn, Sr и отрицательная для Co, Cr, Ni, V. Элементы первой группы в больших концентрациях встречаются в породах, имеющих нейтральную или слабощелочную реакцию среды, а второй – слабокислую и кислую, что вполне объяснимо геохимической точки зрения. Повышенные концентрации первой группы элементов характерны для засоленных и карбонатных пород лесостепи и степи, а второй группы – для выщелоченных и оподзоленных пород таежной зоны.

Слабая связь количества As и Be в породах и почвах с их свойствами для Западной Сибири в целом, вероятно, обусловлена зависимостью их концентрации от минералогического состава их отложений. В пределах же еди-

ной минералогической провинции отмечается достоверное влияние на концентрацию этих элементов в почвообразующих породах и почвах содержания в них физической глины (коэффициенты корреляции достигают 0,6).

Важную роль в формировании осадочных отложений и в пространственном распределении в них микроэлементов сыграли эоловые процессы. Современные почвы, сформировавшиеся в голоцене на фоне преобладания эоловой миграции материала, содержащего микроэлементы, должны были сохранить в себе результаты действия этого геохимического процесса. Расчеты аккумуляции твердых осадочных отложений по запасам в верховых торфяниках химически малоподвижных микроэлементов показали, что за последние 10 тыс. лет мощность эоловых осадков в Западной Сибири могла составить, см: в лесостепи – 20, в южной тайге – 10, в северной тайге – 1-2. Таким образом, роль этих осадков в формировании элементного химического состава почвенной толщи в целом была незначительной, но могла заметно повлиять на содержание микроэлементов в ее верхней части.

«Концентрация микроэлементов в почвах зависит не только от количества в них тонкодисперсных частиц, но и от минералогического состава глинистых минералов. На это указывают результаты определения микроэлементов в иле, выделенном из лессовидных пород, сформировавшихся на разных геоморфологических структурах Западной Сибири. Оказалось, что в иле из под Приобья, в которых преобладают гидрослюды, содержание бора среднее, а галлия – высокое. В породах Ишимской равнины илистые частицы обогащены бором и обеднены галлием, что указывает на иной генезис и преобладание в их составе монтмориллонита. Результаты изучения химического состава ила подтвердили ранее установленные особенности состава глинистых минералов в покровных отложениях Западной Сибири и оценки способности глинистых минералов сорбировать бор. Они, с одной стороны, объясняют формирование на пониженных геоморфологических структурах юга Западно-Сибирской равнины почв, обогащенных бором, а с другой – свидетельствуют



об ином – морском генезисе глин или о формировании их в засоленном континентальном бассейне осадконакопления. Расчеты отношения В/Ga в иле и породах в целом, отношения Sr/Ba, Fe/Mn – геохимических индикаторов условий осадконакопления – указали на зависимость состава глинистых минералов, содержания и отношения химических элементов в покровных отложениях и почвах Западной Сибири от их генезиса, преобразования в соответствии с особенностями климата и рельефа» [16,17].

## **ГЛАВА 2. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ**

### **2.1 Понятие тяжелые металлы.**

Химические элементы обладающие свойствами металлов и значительным атомным весом ( $\geq 40$ ) либо плотностью называются тяжелыми металлами, некоторые используются как микроэлементы для промышленности.

### **2.2 Источники загрязнения почв тяжелыми металлами**

В почву тяжелые металлы чаще попадают посредством двух путей: техногенным образом и природным путем.

Для техногенного случая попадание осадков ТМ в почву обусловлено твердыми отходами типа строительного мусора, свалок или ТБО, выбросами от промышленных производств, бесхозных животных или от авто и мото-транспорта в необустроенных местах.

Для данного типа распространения ТМ характерна узкая территориальная расположенность, однако, выбросы могут переноситься ветром, получая большее распространение.

Помимо источников искусственно созданных человеком, существуют и естественные источники: горные структуры, вулканы, термальные источники, космическая пыль а также эрозийные реакции.

В каком виде ТМ накапливаются в почвах зависит от способа перемещения ТМ, от принципа накопления ТМ в почвах или ландшафта.

В целом при попадание тяжелых металлов в почву, для них есть два варианта либо оставаться длительное время в почве, либо распространяться по доступной территории. Все зависит от так называемых геохимических барьеров, которыми характеризуется данная территория.

Следует уточнить, что ТМ попадают в почву не только в чистом виде но и как оксиды, различные соли металлов, способные к растворению в воде и не способные, как например сульфаты, арсениты и др.

### **2.3 Перемещение ТМ в почвах**

Если говорить о перемещении тяжелых металлов по территории, то главные процессы происходят именно в почвах, ведь именно в почве происходит образование различных форм ТМ и притяжение металлов.

Для определения направления миграции ТМ и степени загрязнения необходимо обратиться к их химической форме, в которой они содержатся в почве, а так же к силе связанности с составляющими почв.

От состава гумусового слоя, физико-химических условий, фильтрующей и задерживающей способности, от способности к биологическому поглощению почвы зависит количество и структура элементов, которые аккумулируются в почве. Наибольшая часть вредных веществ содержится в почвенном срезе, который способен накапливать данные вещества, которые в свою очередь вступают в реакцию с силикатами, не силикатными минералами, различной органикой, в результате реакций взаимодействия. Существует относительно малое количество ТМ в почвах, которые крепко связаны с такими элементами и не представляют вреда для ОС. Наибольшую опасность представляют как раз подвижные соединения металлов.

Если структурные элементы и соединения почвенной пробы находятся в состоянии динамического равновесия с химико-биологическими элементами почвы, то такие формы ТМ относятся к подвижным. Такие формы металлов могут поглощаться с живыми организмами.

«Значительная часть элементов в кислых заболоченных почвах присутствует в относительно подвижных и опасных для живого вещества формах: Pb, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Cd и Hg» [8].

Исходя из сказанного выше, валовое содержание ТМ указывает на суммарный резерв элементов, это и есть основной критерий при анализе состояния почвы, когда проводят мониторинг. Но и данный критерий не достаточен для вынесения итога о полной характеристике состояния, и об оценке степени загрязнения загрязнителями, так что данный показатель является менее полезным критерием, чем содержание подвижных форм.

## 2.4 Кларковое число ТМ

Исторически сложилось так, что структурной характеристикой земного слоя с точки зрения геохимии считали количество химических веществ, которое описывало, отношение массы конкретного элемента земной коры к общей массе всего земного покрова.

Первым человеком, который обозначил значения этих показателей, был Ф.У. Кларк. В конце 19 века он установил данные численные показатели для десятка основных химических элементов. Далее список увеличили.

«Учитывая заслуги геохимика А.Е. Ферсман внес предложение называть полученные им данные «кларком»» [9].

В.И.Вернадский предложил установить термин «кларк концентрации», который демонстрирует степень изменения содержания какого-либо химического элемента в данной породе по сравнению со значением его кларка в земной коре [10].

В том случае, если кларковое число меньше единицы, существует воз-

возможность наблюдать снижение концентрации относительно сред. значения.

В обратном же случае, когда критерий выше константы, то наблюдается насыщение каким либо элементом. Таким образом на взятом конкретном участке возникает химический фон, который определяется средним значением рассеивания. В том случае, если наблюдается сосредоточение химических элементов на узкой площади – такие зоны называются залежами руд.

Средние значения концентраций элементов в почве не редко используют в качестве нормы или стандарта в различных НИР, как и ПДК.

### **Cd**

Относится к наиболее редким элементам, которые чаще рассеяны по территории, крайне токсичный и вредный элемент.

Уровень ПДК и кларковое число соответствует 0,5 мг/кг.

Источниками проникновения в почву могут быть природные почвенные породы, а также отходы и выбросы техногенного промышленного характера (плавильни, рудники).

В промежутке кислотности от 4,5 до 5 мы можем оценить подвижность кадмия, как наибольшую подвижность, при данном показателе кислотности.

К наиболее подверженным к аккумуляции кадмия в почве относят такие типы почв, как нейтральные и щелочные гумусовые почвы.

Аккумуляция данного металла в почвах приводит к повышенной опасности, с точки зрения экологии, т.к. даже при малом количестве поллютантов аккумуляция его в растениях значительно превышает нормы.

### **Pb**

ПДК для свинца равно 32мг/кг, а кларк - 10мг/кг [14].

Источниками попадания Свинца в почвенные покровы могут быть выхлопные газы, антропогенные выбросы, реже в составе удобрений.

При реакции с кислой или слабокислой формой имеет свойство проникать глубже в разрез почв, но чаще наблюдается в верхних слоях разреза. При взаимодействии с этим металлом итогом служат соединения, которые обладают слабой растворимостью, анти элементами могут служить фосфаты.

При наличии глин в почвах, имеет место быть поглощение свинца частицами глин, по той же схеме поглощать Pb может и органика, MnO и др. Синтетические силикаты, комплексные анионы которых содержат в себе Si и Al  $[AlSiO_4]^-$  способны поглощать свинец в большей мере, чем остальные ТМ.

### Co

«ПДК для данного металла -20 мг/кг, а кларк - 8,0 мг/кг.» [17]

Кобальт, аналогично Pb и Cd поступает из самых нижних горизонтов почв. По количеству кобальта принято судить о механической тяжести почв.

В качестве подвижной формы можно определить в составе ионов  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  и сложного аниона  $Co(OH)_3^-$ . Кобальт имеет свойство создавать подвижные клешневидные комплексные соединения с органикой, что приводит к задерживанию и последующему аккумулярованию микроэлементов в богатых гумусом почвенных слоях.

Стоит упомянуть, что Co необходим и людям и растениям, дело в том, что лишь избыток этого металла оказывает отрицательное влияние.

В качестве анти элементов для кобальта выступают  $Fe_2O_3$  и  $MnO_2$ .

### Cr

«ПДК в почве – 100 мг/кг, а кларк Cr-19 мг/кг.»[17]

Состав материнских пород формирует зависимость наличия Cr в них.

Существует в гумусе в формах хрома  $3+$  и  $6+$  ионов. Известно, что в кислой среде подвижность металла повышается. При кислотности  $\geq 5,5$  ион  $3+$  становится осадком, второй вариант иона не поддается зависимостям в

любой среде и склонен к изменениям формы, которая в свою очередь аналогично зависит и от органики в почвах.

Если рассматривать горизонт, то хром в пропорции с механическим составом почв распределяется по всей площади. В почве он транспортируется в виде коллоидов или с помощью примесей из крупных частиц.

Численность организмов в почве значительно сокращается при загрязнении хромом.

Степень окисления Cr является показателем ядовитости элемента, 6+ наиболее жестко воздействует на организмы к тому же крайне легко перемещается в почвах, 3+ неплохо задерживается в почвах в механических примесях и менее токсичен.

## **Mn**

Можно наблюдать за большим количеством марганца в горизонте почв.

О чем говорят и концентрация - 1500 мг/кг и кларк – 850 мг/кг.

Ионы марганца в почвенном горизонте хранятся в виде ионов и являются производителями минералов. Наиболее распространен со степенью окисления 2+ бывают случаи замещения катионов типа  $Fe^{2+}$   $Mg^{2+}$  преимущественно в силикатах или соединений с кислородом.

Противодействующими факторами для марганца будут снижение pH почвенного слоя либо же повышение концентрации  $O_2$ .

Mn относится к ТМ, которые относительно других менее ядовитые.

## **Cu**

Допустимая концентрация – 55 мг/кг, кларковое число – 20 мг/кг, однако стоит учесть, что суммарная часть меди в почвенном горизонте находится в диапазоне от 0,1 до 140 мг/кг.

Говоря о растворимости, меньшая степень наблюдается при кислотности около 7-8, соответственно, и количество Cu в почве будет минимальным.

В горизонте медь содержится в трех формах: как соли растворимые в воде, в состоянии готовности к обмену и поглощению, и последняя форма описывает состояние, когда элемент химически связан с органикой.

Существуют основные причины скапливания Cu в гумусе, такие как биологическое накопление и антропогенное накопление.

Задерживаются элементы в почве посредством адсорбции с помощью глини и минералов, Fe и  $Mn(OH)_2$ . Реже встречаются случаи перехода в необменную структуру посредством поглощения элемента поверхностью различных тел. Элемент не склонен к миграции, практически не ядовитый.

## Ni

Допустимая концентрация – 40 мг/кг, что касается кларка – 20 мг/кг, обращаем внимание, что в среднем в горизонте хранится порядка 55 мг/кг.

Содержание никеля в самых низких горизонтах почв и определяет концентрацию данного элемента. О количестве можно говорить разобравшись в процессах образования горизонта и антропогенных воздействиях на почвы.

Не выделяется активностью и не склонен к миграциям, перемещение происходит только в форме катионов, а также в составе коллоидных смесей.

В качестве свойства: может создавать клешневидные комплексные соединения со связью с различной органикой.

Превышение свыше допустимых концентраций приводит к заболеваниям эндокринной системы, что является очень опасным воздействием, однако никель в нужных концентрациях необходим для организмов и растений.

## 2.5 Пути попадания тяжелых металлов в почвенный слой

По уровню опасности, для почвенных загрязнений, ТМ освоились на законном втором месте после пестицидов, но оторвавшись от таких серьез-

ных преследователей как  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Рассматривая будущее, у ТМ есть все шансы опередить по уровню опасности отходы АЭС и механические сбросы. Основной причиной такого широко распространения данной проблемы стал, конечно, человек, точнее его антропогенное влияние по причине того, что ТМ крайне часто используются в тяжелой промышленности. Не все заводы отвечают требованиям европейских стандартов, фильтры устаревшего образца, и в итоге это приводит к масштабному загрязнению почвенного слоя.

Наиболее неприятным для почв сказывается тот фактор, что ТМ не задерживаются в атмосфере или водной среде, все они стремятся оказаться в почве. Покров же служит разносчиком тяжелых металлов и повторяется вторичное загрязнение около почвенных вод или воздуха, все это попадает в океаны. Но наиболее неблагоприятным является попадание в пищу человеку.

Давно известно, что тяжелая промышленность, а именно промышленность связанная с цветной металлургией и различными отраслями связанными с переработкой цветных металлов, с последующей обработкой, или же промышленные зоны в которых металлы используются, как неосновной продукт, а как сырьевая база для производства готовой продукции, являются основными источниками поступления ТМ в почвенные слои.

Количество цинка и свинца обладает повышенными концентрациями в атмосфере из за выбросов и пыли, количественные показатели могут быть выше нормируемых показателей в 10 раз, насыщение кадмием может быть увеличено над нормой в десятки тысяч раз, а свинец, молибден, цинк, превышать нормы в сотни раз. Выбросы и свалки заводов лакокрасочных изделий, ЖБ конструкций насыщены Sn. Взяв во внимание отрасль машиностроения, наблюдаем за выбросами кадмия и свинца. (Таблица 1)

Таблица 1. Основные техногенные источники тяжелых металлов.

Очаги тяжелых металлов	Me
------------------------	----



Цветная металлургия	Pb, Zn, Cu, Hg, Mn, Sb, W, Co, Cd
Черная металлургия	Ni, Mn, Pb, Cu, Zn, W, Co
Энергетика	As, Sb, Se
Нефтяная промышленность	Pb, Cu, Ni, Zn, Mn
Сжигание угля	Sb, As, Cd, Cr, Mo
Сжигание нефти	As, Pb, Cd

За счет выбросов, которые содержат тяжелые металлы, образуются зоны поллюции горизонтов, чаще такие загрязнения соответствует локальному распределению. Что касается энергетической отрасли, то вредность заключается вовсе не в кумуляции поллютантов, а в том, что загрязнения от данных источников характеризуются масштабом. К сведению металлургическая отрасль привносит количество поллютантов (Pb) гораздо меньшее, чем выбрасывается в среду свинца от выхлопных газов автомобилей.

Трубопроводы рассчитывают по высоте исходя из данных о том, что распространение металлов в почве зависит от высоты источника выбросов. Если трубопроводы достаточно высокие, то высшее скопление ТМ наблюдается на высоте в 10-40 высот трубопровода. Исходя из этого: выделяют шесть зональностей (Таблица 2). Существуют случаи, когда некоторые антропогенные загрязнения распространялись на площади до 1000 км<sup>2</sup>.

От того каким методом поступили ТМ в почвенный слой, от климатических факторов (например ветров), от географических и геологических особенностей местности, от технологии производства и подобных факторов, таких как состояние отходов, тип миграции отходов до почвы, высота трубопроводов выбрасывающих отходы.

Таблица 2. Зональность вокруг локальных источников поллютантов.

№ п/п	Зона	Расстояние от источника загрязнения, км	Превышение содержания ТМ по отношению к фоновому
1	Охранная зона предприятия	0,5-0,75	100
2	Зона I	0,75-1,5	200-50
3	Зона II	2-8	50-10
4	Зона III	4-15	5-2
5	Зона IV	8-20	5-2
6	Фон	20-50	1

Преобладающие ветра особенно тесно связаны с зонами загрязнения горизонта почв. В той же мере направление распространения приземных потоков воздуха могут менять рельеф или урбанизированные постройки. По тем же критериям можно судить и о загрязнениях растений, соответственно можно выделить такие же зоны поллюций для растительного сегмента.

«Всевозрастающий «металлический пресс» на биосферу становится, таким образом, постоянно действующим экологическим фактором. Прогрессирующее загрязнение растительного покрова тяжелыми металлами и другими химическими элементами и их соединениями, являющимися продуктами хозяйственной деятельности человека, приводит к снижению экологической, экономической и эстетической ценности этого покрова» [20,24].

### **ГЛАВА 3. НОРМЫ В ОБЛАСТИ ЭКОЛОГИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ**

Санитарно-гигиеническим показателем безопасности объектов природной среды является согласно ГОСТ ПДК или предельно допустимая концентрация химических элементов. Такой показатель указывает на количество химических элементов, которое могло бы присутствовать в окружающей среде, при этом не нанося урон природным объектам и не оказывая отрицательного влияния на здоровье и жизнедеятельность человека. Что касается оценки по максимальному пределу, то есть когда вроде будет нанесен - пользуются показателем ЛД-50, такой критерий избран эмпирически и означает, массу вещества в подопытных живых организмах, которая приведет к гибели 50% из подопытных особей. Математически это соотношение массы химического элемента к массе подопытного организма. К счастью достаточный для

нанесения вреда контакт между человеком и почвой – это довольно редкое явление, чаще страдают другие живые организмы. Отношение на блок-схеме.

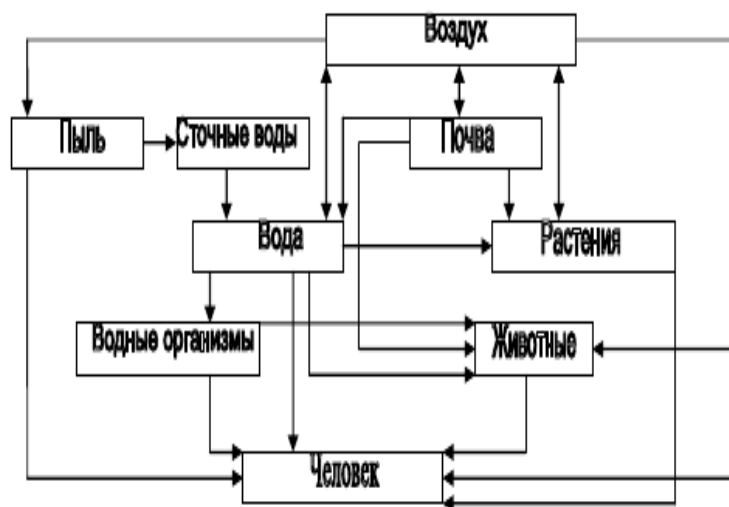


Рисунок 2. Миграция поллютантов в объектах ОС

Однако, для нахождения допустимых концентраций в почвах нельзя оперировать только санитарными нормами, так как необходимо учесть возможность, для исследуемых элементов, самоподдержания необходимой концентрации допустимых для живых организмов веществ, которые мигрируют в почвы из воды и воздуха. Таким образом, вводятся новые показатели: транс-локационный, а также миграционный (прим. в данном случае помимо общесанитарного рассматриваются водный и воздушный).

ТЛ показатель – описывает избыточность и достаточность условий, для поддержания нужного уровня концентраций в растениях, которые создает почвенный покров.

Для второго показателя ситуация представлена аналогичным образом, однако, теперь объектами будут вода и воздушная смесь. Для данных типов критериев оценки характерны недостатки, главным недочетом метода является то, что метод сам по себе является математической моделью, и как известно модель это идеально подобранные условия, на почвы же такую модель в точности перенести не получится. Разработка допустимых критериев трудоемкая задача, чаще почвы объединяют по схожим фильтрам.

### **Нормирующие показатели био- и геохимии**

База для данного типа нормирования выстраивается из географии и здравоохранения с привязкой к географии. Происходит мониторинг различных территорий, в которых были замечены броски содержания химических элементов, расходящиеся с кларками на значительное значение. После чего на основании данных мониторинга формируются выводы о влиянии на концентрации элементов объектов природной среды.

Так же принято фиксировать крайние границы концентраций элементов, в диапазоне которых не происходит негативного воздействия на живые организмы. Необходимо точно определить эту зону влияния, ведь завысив границы возникает риск значительного увеличения пострадавших.

### **Нормирование экологической структуры**

Метод, при котором существует возможность убрать паталогические и предпаталогические изменения во время исследования, поэтому метод широко зарекомендовал себя в наше время, как точный и современный метод.

Если человек мог бы сохранить природу в нетронутым виде, то для живых организмов это было бы идеальными условиями к существованию, не возникало бы никаких угроз со стороны техногенного человечества.

## **ГЛАВА 4. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К КЛАССИФИКАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ**

Для того чтобы определить типологию уровней загрязнения чаще используются показателями предельной концентрации и их фоновым количеством.

Исходя из вышесказанного - выделяются несколько типов загрязнений: сильный, средний и слабый уровень загрязненности.

Первый тип характеризуется небольшим преувеличением над предельной концентрацией, второй тип также описывается перескакиванием за предел, но горизонт не тронут, последний тип - значение больше предельной концентрации, но ниже фоновых значений.

Концентрации в соответствии с типом загрязнения. Таблица 3

Элемент	Содержание (мг/кг), соответствующее уровню загрязнения				
	1-й уровень, допустимый	2-й уровень, низкий	3-й уровень, средний	4-й уровень, высокий	5-й уровень, очень высокий
<b>Cd</b>	< ПДК	от 1	От 3 до 5	От 5 до 20	> 20
<b>Pb</b>	< ПДК	до 125	от 125 до 250	от 250 до 600	> 600
<b>Cu</b>	< ПДК	от ПДК до 200	от 200 до 300	от 300 до 500	> 500
<b>Co</b>	< ПДК	от ПДК до 50	от 50 до 150	от 150 до 300	> 300
<b>Ni</b>	< ПДК	от ПДК до 150	от 150 до 300	от 300 до 500	> 500
<b>Cr</b>	< ПДК	от ПДК до 250	от 250 до 500	от 500 до 800	> 800

Для оценки живучести горизонта к поллютантам пользуются соотношением к каждому отдельно взятому химическому элементу.

По уровню уязвимости к поллютантам и по силе противостояния хим. загрязнителям горизонты почв подразделяют на несколько групп.

- 1) Очень устойчивые;
- 2) Средней устойчивости;
- 3) Малой устойчивости.

Уровень уязвимости земельного покрова к поллютантам химического происхождения оценивается исходя из следующих критериев: состояние гумусового слоя, химические свойства почв (кислотные или основные), стремлением к ОВР, обменными процессами катион содержащих элементов, подвижностью, границей подземных вод, а также соотношением веществ в гумусовом горизонте, имеющих возможность к растворению.

Таким образом, обращаем внимание на то, что к классификации уровня загрязнения почв предъявляются достаточно серьезные требования и оценка уровня уязвимости почвенного покрова является трудоемкой задачей. Зада-

чей которая должна решать основную проблему загрязнений – устанавливать тот порог поллюции, после которого могут начаться необратимые процессы, влияющие непосредственно на жизнь человека и дальнейшее состояние окружающей среды. Трудоемкости придает также тот фактор, что оценка проводится относительно отдельных элементов, не подразделяя их на структурные группы, к тому же помимо оценки конкретного воздействия необходимо учитывать условия среды и геофизики исследуемого объекта, что так же добавляет сложности проведения данной процедуры.

## **ГЛАВА 5. ПРОВЕДЕНИЕ СТАТИСТИКИ ДАННЫХ**

### **5.1. Корреляция полученных показателей**

Корреляция представляет собой поиск отношений и взаимных связей среди значений, которые являются друг для друга случайными величинами. Однако, данные величины пропорционально связаны и, при изменении одного показателя непременно сменится и смежный с ним. Для оценки корреляций, через численную форму, используют постоянную корреляции.

Данный коэффициент принимается равным условной единицы по модулю, в реале же он принимает численное значение в диапазоне  $[-1;+1]$ , это зависит от того положительная ли или отрицательная корреляция. На графиче-

ках представлены корреляционные линии, координатами которых являются точки пересечения данных соответствующих пар.

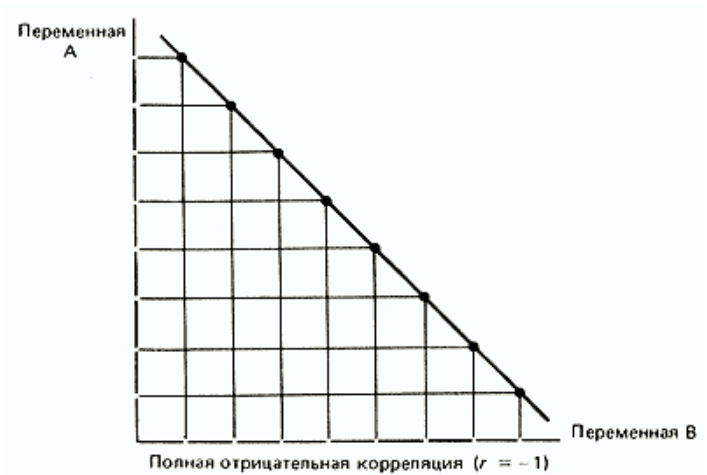
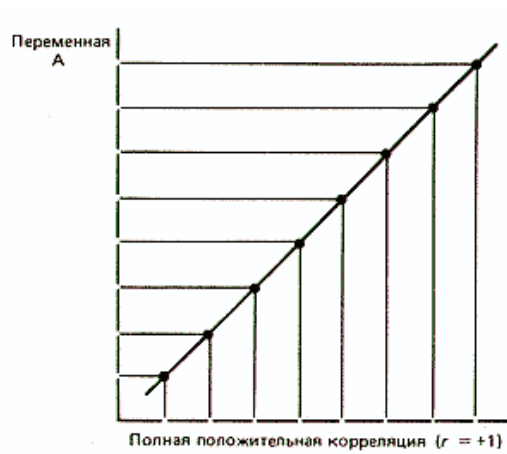


Рис. 3. Корреляционные линии соответствующих пар данных

Если взаимные связи описываются коэффициентом, стремящимся к нулю, тогда, по отношению друг на другу, элементы можно считать независимыми.

Следовательно, если говорить о пропорциях, то корреляционные коэффициенты могут принимать совершенно различные значения в заданном диапазоне, но для того чтобы каким то образом отсеять все корреляции, и не рассматривать их отдельно каждую, статистический анализ позволяет отфильтровать для данных коэффициентов только наиболее значимые. Существуют различные программы и программируемые комплексы, в которых



существует возможность задания пределов, в которых нам хотелось бы видеть значимые значения корреляций.

В целом же общепринятыми значениями значимых корреляций считаются те связи, которые описываются коэффициентами: свыше 0,5 – сильная корреляция, если корреляция превышает 0,9 – то крайне сильная. Помимо того, что задаются пределы значимых корреляций, на качество анализа так же сильно влияет объем выбранных для исследования параметров, в прямо пропорциональной зависимости, т.е. чем выше количество проб взятых для выполнения обработки данных статическим анализом, тем выше будет и качество проводимого анализа. Качественной мерой статистического анализа принято считать достоверность значений полученных корреляций. На базе программных комплексов обработка данных происходит в автоматическом режиме, с формированием результатов о выборке наиболее значимых парных корреляций по мнению программного обеспечения.

## **ГЛАВА 6. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРЕМЕНТА**

### **Оборудование, посуда и реактивы для приготовления основных и контрольных растворов:**

1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр Contra AA 6300 Shimadzu.
2. Фильтры обеззоленные бумажные “синяя лента”, 125 мм.
3. Весы лабораторные, 2-ой класс точности, с верхним пределом взвешивания 200 г (ГОСТ 24104).
4. Колбы мерные наливные (ГОСТ 1770):
  - 50 мл – 30 шт.
  - 1000 мл - 4 шт.
5. Воронки стеклянные диаметром (ГОСТ 25336):70-80 мм – 20 шт.
6. Баня песчаная – 2 шт.

7. Электроплита (ГОСТ 14919) – 2 шт.
8. Чашки из стеклоуглерода – 10 шт.
9. Магнитная мешалка с подогревом ПЭ-6110 – 3 шт.
10. Пипетки калиброванные с делениями (ГОСТ 20292):
  - 1 мл – 10 шт
  - 2 мл – 10 шт
  - 5 мл – 0-10 шт
  - 10 мл – 10 шт

### **Принцип работы ААС Contra.**

Для точного анализа взятых из ОС почв для идентификации некоторых элементов, чаще для ТМ, применяется данный тип спектрофотометра. На рынке аппаратуры занимает одно из передовых мест и крайне распространен.

Принцип действия прибора заключается в нахождении показателей концентрации различных элементов, с помощью сравнения показателей с аналитическими данными связанными с этими элементами и вшитые в ПО данного спектрофотометра. Нахождение величины концентрации осуществляется методом атомно-абсорбционного анализа с пламенной атомизацией.

Луч света проходит сквозь атомный пар, в связи с чем происходит поглощение данного спектра луч, если длины волны резонируют, происходит возбуждения ядра, а количество тепла света уменьшается.

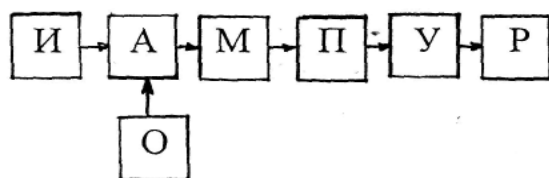


Рис. 4. Принципиальная схема атомно-адсорбционного спектрометра

Источник света - атомизатор – монохроматор – фотоэлектронный приемник – усилитель сигнала – регистрирующее устройство – образец исследуемого объекта.

Процесс начинается с излучения линейчатого спектра, содержащего нужную длину волны для исследуемого объекта. Пар образованный факелом горелки, способствует поглощению данного излучения, что приводит к уменьшению силы света. Монохроматор отвечает за селективность относительно выбора спектральных полос, подходящих для исследуемого объекта. На приеме стоит датчик, который трансформирует энергию излучения в дискретный или аналоговый сигнал, который преобразуется в усилителе в сигнал большей мощности, а регистратор улавливает уже усиленный сигнал.

Но цепочка процессов не так проста, как описано выше, помимо поглощения спектра волны в пламени происходит также большое количество побочных процессов: различные испарения, диссоциация молекул, насыщение излучением свободных атомов и др. Следует отметить, что существуют два варианта протекания разделения вещества по двум механизмам (термо и радикал), какой из механизмов будет преобладать, зависит от природы вещества. Помимо этого в пламени из-за испарений происходят реакции, в которых участвуют одновременно и вещества из состава пробы и побочные после горения вещества. Подробную схему описанных выше процессов представляю ниже на рисунке 1.

Чтобы подробнее разобраться с данным явлением необходимо обратиться к термину пламени, это в первую очередь плазма, реакции в которой сбалансированы по тепловому признаку. Выделяя менее высокие температуры пламени горелки - говорим о смеси пропана и бутана (1920 °C). По большей части в таком пламени разделяются только медь и кадмий, пламя называется окислом. В связи с этим предпочтительнее владеть пламенем от смеси ацетилена и воздуха (2250 °C). К тому же состав пламени легко меняется, что позволяет производить настройки в диапазоне реакций окисления (избыток воздуха) и восстановления (избыток ацетилена). Также используется смесь ацетилена и закиси азота (2900 °C), данная смесь является неплохим вариантом, как и предыдущая, однако обладает существенным недостатком, а

именно окрашивание плазмы в малиновый цвет, что требует дополнительных операций по изменению фонового спектра. Если обращаться к крайним методам, то с наибольшей долей вероятности существует возможность проведения разделения атома на парные части практически для семидесяти элементов периодической таблицы Д.А. Менделеева.

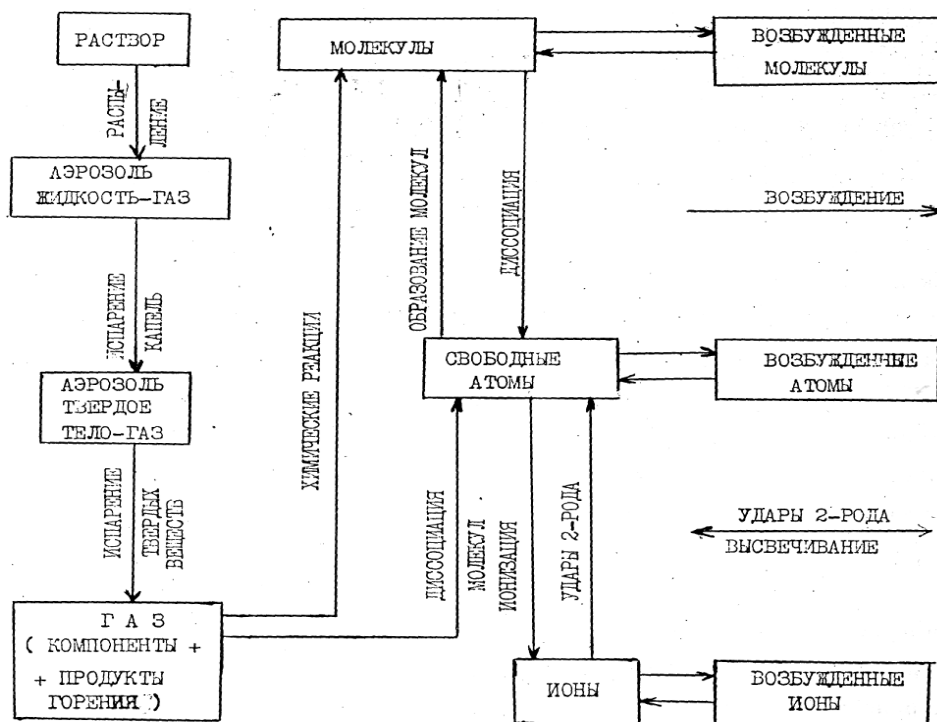


Рис. 1. Схема протекающих в пламени горелки реакций. при разделении вещества пробы

Плюсами метода атомизации пробы является высокая избирательность, корректность и точность, чувствительность, относительная легкость исполнения, намного меньшие затраты по времени для анализа, автоматизация. Сменяя лампы для различных элементов, определение до 70 позиций в пробе.

### Метод определения удельной проводимости и рН-водной вытяжки (ГОСТ 26423-85)

В мерный стакан на 250 кубических сантиметров, добавляют навеску из почвы в 30 грамм, затем идет процесс добавления дистиллированной воды, после чего на протяжении 3 минут перемешивают почву с водой магнитной мешалкой, отстаивают порядка 5 минут: все этапы необходимы для получения водной вытяжки из почвенного слоя.

Следующим этапом является использование кондуктометра для измерения электропроводности смеси, при этом с погрешностью не более 5%. Кислотность определяют на рН – метре.

#### **Метод определения зольности торфяных и оторфованных горизонтов почв (ГОСТ 27784-88)**

Емкость для нагрева сначала необходимо саму прогреть и прокалить в муфельной печи. Прогревается тигель до температуры  $525 \pm 25$  °С, после чего происходит охлаждение с помощью  $\text{CaCl}_2$ . Процесс прокаливания и остывания длится до тех пор, пока расхождение между массами с предыдущим разом не выровняется с погрешностью до 0,005 г.

Тигли заранее взвешивают, а затем помещают пробы почв, которые необходимо проанализировать, чтобы почва не занимала более 60% емкости. Взвешивание происходит с погрешностью до 0,001 г. Затем пробы помещают в холодный сушильный шкаф и разогревают до температуры  $105 \pm 2$  °С.

После чего пробы почв с емкостями высушивают до постоянной массы, ставят пробы в холодную печь и снова нагревают до 200 °С. Увеличивая температуру до 300 °С наблюдаем за появлением дымка от почв, после того как дымление прекращается: печь закрывают доводя температуру в печи до  $525 \pm 25$  °С и в таком режиме емкости для нагрева прокаливают три часа.

После всех процедур в тигле остается зольный остаток, тигли закрывают крышками и помещают в сосуд с определенной влажностью, охлажденные до комнатной температуры тигли взвешивают с погрешностью 0,001 г.

Когда тигли с пробами взвешены и получена информация о массе зольного остатка можно приступать к простым расчетам. Стоит отметить что взвешивание прекращается когда разница масс будет не более 0,005 г.

Долю концентрации зольного остатка в почвах рассчитывают так:

$$A = \frac{m-m_1}{m_2} * 100,$$

Где m-масса емкости с остатком, г.; m<sub>1</sub>-масса емкости чистая, г.;

m<sub>2</sub> - массы сухой почвы, г.

Расчёт доли содержания органики в почвах рассчитывают по следующей формуле

$$X = (100 - A) [33].$$

**Методика измерения валового содержания кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходов методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36-2002).**

Порцию вещества 0,1-0,3 грамм помещают в емкость для нагрева и прокаливают два часа при температуре 450 °С.

После прокаливания остается зола, которую помещают в чашу, добавляют 10 кубических сантиметров фторводородной кислоты и нагревают до реакции разложения вплоть до увлажненных солей. После чего идет 5 кубических см концентрата хлористоводородной кислоты, чтобы выпарить все соли как хлориды досуха. Далее к тому, что осталось, приливают хлористоводородную кислоту 20 «кубиков» и нагревают до растворения золы. В мерную колбу переносится продукт растворения, доливают до метки HCl, после чего перемешивают.

Концентрации ТМ определяют с помощью спектрофотометра с воздушно-ацетиленовой смесью для пламени горелки.

Саму же концентрацию (мг/кг) высчитывают следующим образом:

$$C(\text{мг/кг}) = \frac{C(\text{мг/л}) * 50}{m(\text{навески})} [56]$$

**Методика измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.78-2013).**

Порцию почвы массой 2,5 г необходимо для анализа поместить в колбу из полиэтилена, куда также добавляют четверть от 100 см<sup>3</sup> буферного раствора с кислотностью равной 4,8%. Перемешивают под крышкой с последующим хранением в течение суток, при комнатной температуре.

Спустя сутки пробу снова взбалтывают и фильтруют с помощью фильтра «синей ленты». Почву промывают через фильтр и после этого все что осталось в колбе доводят до объема 50 см<sup>3</sup> доливая буферный раствор.

В конечном растворе обозначают подвижные формы тяжелых металлов методом все той же ААС.

Пересчет концентраций в мг/кг происходит по следующей формуле, для проведения дальнейшего анализа.

$$C(\text{мг/кг}) = \frac{C(\text{мг/л}) \cdot 50}{m(\text{навески})}.$$

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Чертко Н.К. Геохимическая экология: Учеб. пособие. – Мн.: БГУ, 2002. – 79 с.
2. Волгин Д.А. Фоновый уровень и содержание тяжелых металлов в почвенном покрове Московской области / Д.А. Волгин // Вестник МГУ. – 2013. - № 3. – С. 90 – 96.
3. Белюченко И.С. Вопросы защиты почв в системе агроландшафта / И.С. Белюченко // Научный журнал КубГАУ. – 2014. - № 95. – С. 1 – 32.
4. ГОСТ 27593-88. Почвы. Термины и определения. – Введ. 01.07.88 г. – М.: Станртинформ, 2006. – 9 с.
5. Алексеенко, В.А. Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов: монография/В.А.Алексеенко, А.В.Алексеенко. – Ростов н/Д: Издательство Южного федерального университета, 2013. – 388 с.
6. Алексеенко В.А. Кларки и местные фоновые содержания химических элементов в различных геохимических системах биосферы в связи с развитием экологической геохимии. – Тяжелые металлы и радионуклеотиды в окружающей среде: матер. VI Междунар. научно-практич. конф. Семей, Казахстан, 2010. – С.39-44.
7. Орлов Д.С. Химия почв: Учебник. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 376 с.
8. Ковда В.А. Основы учения о почве. Кн. 1. - М.: «Наука», 1973. - 448 с.
9. Дюшофур Ф. Основы почвоведения : (опыт изучения динамики почвообразования) Пер. с фр. / Филипп Дюшофур, М.И. Герасимова, И.П. Герасимова . – М. : "Прогресс", "Пангея", 1970 . – 592 с.
10. Телицын В.Л., Ваймер А.А. Гидроморфные и полугидроморфные почвы геосистем Западной Сибири и их рациональное использование. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 230 с.



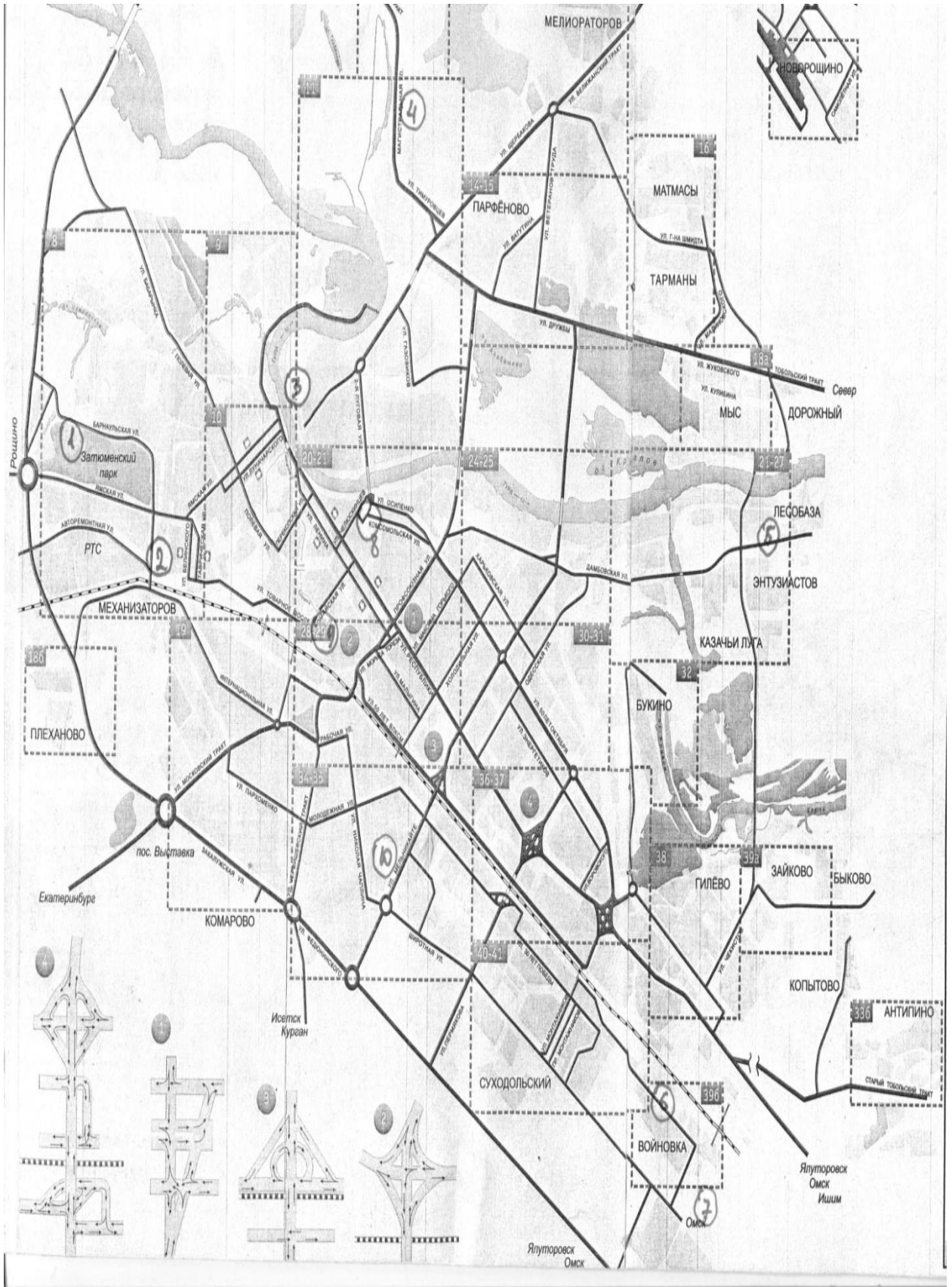
11. Астапов А.П., Корчагин А.М., Миняйло Л.А. Основные черты геоморфологии сельскохозяйственной зоны Тюменской области // Природные ресурсы и размещение производительных сил Тюменского Приобья. – Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 1980. – С.10
12. Астапов А.П., Черепанов Ю.П. Геолого-геоморфологическое строение и гидрогеологические условия Тура-Исеть-Тобольского междуречья // Науч. тр. Тюм. СХИ «Черноземные почвы лесостепи Зауралья». Т. 14.- Омск: Изд-во Ом. СХИ, 1973. – С.9-21.
13. Каретин Л.Н. Черноземные и луговые почвы Тобол-Ишимского междуречья. - Новосибирск: Наука, 1982. – 296 с.
14. Каретин Л.Н. Почвы южной части Тюменской области и их агрономическая оценка. - Омск: Изд-во Ом. СХИ, 1974. – 56 с.
15. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области / В.Б. Ильин, А.И. Сысо. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 229 с.
16. Сысо А.И. Общие закономерности распределения микроэлементов в покровных отложениях и почвах Западной Сибири // Сибирский экологический журнал. 2004. №3. С. 273 – 287.
17. Ильин В.Б. Биогеохимия и агрохимия микроэлементов Mn, Cu, Mo, В в южной части Западной Сибири. – Новосибирск: Наука, 1973. – 289 с.
18. Московченко Д. В. Нефтегазодобыча и окружающая среда: эколого-геохимический анализ Тюменской области. – Новосибирск: Наука, 1998. – 214 с.
19. Добровольский В.В. Минералого-геохимические особенности лессовидных отложений южной части Западно-Сибирской низменности // Почвоведение. 1967. №3. С. 128-138.
20. Джувеликян Х.А., Щеглов Д.И., Горбунова Н.С. Загрязнение почв тяжелыми металлами. Способы контроля и нормирования загрязненных почв. Учебно-методическое пособие для вузов. – Воронеж. Воронежский государственный университет, 2009. – 22 с.

21. Дабахов М.В., Дабахова Е.В., Титова В.И. Экотоксикология и проблемы нормирования / Нижегородская гос. с.-х. академия. Н. Новгород: Изд-во ВВАГС, 2005. – 165 с.
22. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / Под ред. Н.Г. Зырина и Л.К. Садовниковой – М.: Изд-во Моск. ун-та. 1985 – 208 с.
23. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. 439 с.
24. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в агроландшафте. – СПб.: Изд-во ПИЯФ РАН, 2008 – 216 с.
25. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36–2002 (издание 2011 г). Методика измерений валового содержания кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. Москва. 2002 г. – 18 с.
26. ПНД Ф 16.1:2.2:2.80-2013. Методика М 03-09-2013 Определение содержания ртути в почвах, грунтах, донных отложениях и глинах.
27. ГОСТ 26213 – 91. Методы определения органического вещества. Гравиметрический метод определения органического вещества в торфяных и оторфованных горизонтах почв. – Введ. 01.07.1993. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1993. – 8 с.
28. ГОСТ 26423-85. Методы определения удельной проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки. Введ. 08.02.1985. – М.: Стандаринформ, 2011. – 7 с.
29. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. / Ю.Н. Водяницкий. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. – 164 с.
30. Овчаренко М.М. Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение / М.М. Овчаренко. – М.: Изд-во Пролетарский светоч, 1997. – 291 с.

31. Московченко Д.В. Геохимия ландшафтов севера Западно-Сибирской равнины: структурно-функциональная организация вещества еосистем и проблемы экодиагностики. – СПб.: Санкт-Петербургский Государственный Университет, 2010. – 33 с.
32. Перельман А.И. Геохимия ландшафта: учебник / А.И. Перельман, Н.С. Касимов. – М.: Высш. шк., 1999. – 610 с.
33. СанПиН 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы. - М.: Минздрав, 2003. – 27с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

Карта-схема места отбора проб



## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ

Содержание органического вещества в почвах города Тюмени



Гольдшмидтовская классификация в периодической системе элементов

1	<u>1</u> <u>H</u>	<u>2</u>											<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>2</u> <u>He</u>
2	<u>3</u> <u>Li</u>	<u>4</u> <u>Be</u>											<u>5</u> <u>B</u>	<u>6</u> <u>C</u>	<u>7</u> <u>N</u>	<u>8</u> <u>O</u>	<u>9</u> <u>F</u>	<u>10</u> <u>Ne</u>
3	<u>11</u> <u>Na</u>	<u>12</u> <u>Mg</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u> <u>Al</u>	<u>14</u> <u>Si</u>	<u>15</u> <u>P</u>	<u>16</u> <u>S</u>	<u>17</u> <u>Cl</u>	<u>18</u> <u>Ar</u>
4	<u>19</u> <u>K</u>	<u>20</u> <u>Ca</u>	<u>21</u> <u>Sc</u>	<u>22</u> <u>Ti</u>	<u>23</u> <u>V</u>	<u>24</u> <u>Cr</u>	<u>25</u> <u>Mn</u>	<u>26</u> <u>Fe</u>	<u>27</u> <u>Co</u>	<u>28</u> <u>Ni</u>	<u>29</u> <u>Cu</u>	<u>30</u> <u>Zn</u>	<u>31</u> <u>Ga</u>	<u>32</u> <u>Ge</u>	<u>33</u> <u>As</u>	<u>34</u> <u>Se</u>	<u>35</u> <u>Br</u>	<u>36</u> <u>Kr</u>
5	<u>37</u> <u>Rb</u>	<u>38</u> <u>Sr</u>	<u>39</u> <u>Y</u>	<u>40</u> <u>Zr</u>	<u>41</u> <u>Nb</u>	<u>42</u> <u>Mo</u>	(43) <u>Tc</u>	<u>44</u> <u>Ru</u>	<u>45</u> <u>Rh</u>	<u>46</u> <u>Pd</u>	<u>47</u> <u>Ag</u>	<u>48</u> <u>Cd</u>	<u>49</u> <u>In</u>	<u>50</u> <u>Sn</u>	<u>51</u> <u>Sb</u>	<u>52</u> <u>Te</u>	<u>53</u> <u>I</u>	<u>54</u> <u>Xe</u>
6	<u>55</u> <u>Cs</u>	<u>56</u> <u>Ba</u>	57-71 <u>Lan</u>	<u>72</u> <u>Hf</u>	<u>73</u> <u>Ta</u>	<u>74</u> <u>W</u>	<u>75</u> <u>Re</u>	<u>76</u> <u>Os</u>	<u>77</u> <u>Ir</u>	<u>78</u> <u>Pt</u>	<u>79</u> <u>Au</u>	<u>80</u> <u>Hg</u>	<u>81</u> <u>Tl</u>	<u>82</u> <u>Pb</u>	<u>83</u> <u>Bi</u>	<u>84</u> <u>Po</u>	<u>85</u> <u>At</u>	<u>86</u> <u>Rn</u>
7	<u>87</u> <u>Fr</u>	<u>88</u> <u>Ra</u>	89-103 <u>Act</u>	(104) <u>Rf</u>	(105) <u>Db</u>	(106) <u>Sg</u>	(107) <u>Bh</u>	(108) <u>Hs</u>	(109) <u>Mt</u>	(110) <u>Ds</u>	(111) <u>Rg</u>	(112) <u>Cn</u>	(113) <u>Uut</u>	(114) <u>Fl</u>	(115) <u>Uup</u>	(116) <u>Lv</u>	(117) <u>Uus</u>	(118) <u>Uuo</u>
<u>Лантаноиды</u>			<u>57</u> <u>La</u>	<u>58</u> <u>Ce</u>	<u>59</u> <u>Pr</u>	<u>60</u> <u>Nd</u>	(61) <u>Pm</u>	<u>62</u> <u>Sm</u>	<u>63</u> <u>Eu</u>	<u>64</u> <u>Gd</u>	<u>65</u> <u>Tb</u>	<u>66</u> <u>Dy</u>	<u>67</u> <u>Ho</u>	<u>68</u> <u>Er</u>	<u>69</u> <u>Tm</u>	<u>70</u> <u>Yb</u>	<u>71</u> <u>Lu</u>	
<u>Актиноиды</u>			<u>89</u> <u>Ac</u>	<u>90</u> <u>Th</u>	<u>91</u> <u>Pa</u>	<u>92</u> <u>U</u>	(93) <u>Np</u>	(94) <u>Pu</u>	(95) <u>Am</u>	(96) <u>Cm</u>	(97) <u>Bk</u>	(98) <u>Cf</u>	(99) <u>Es</u>	(100) <u>Fm</u>	(101) <u>Md</u>	(102) <u>No</u>	(103) <u>Lr</u>	

### Обозначения:

Атмофильные	Халькофильные	Литофильные	Сидерофильные	редкие и отсутствующие в природе
-------------	---------------	-------------	---------------	----------------------------------