

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова

**Ю. Н. Водяницкий, Д. В. Ладонин,
А. Т. Савичев**

**ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ
ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

Москва
2012

**Ю. Н. Водяницкий, Д. В. Ладонин,
А. Т. Савичев**

**ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ
ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

Москва
2012

УДК 631.41

ББК 40.3

В62

Рецензенты: заведующий кафедрой химии почв факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, профессор, доктор биологических наук С.Я. Трофимов, главный научный сотрудник Почвенного института им. В.В. Докучаева РАСХН, доктор сельскохозяйственных наук А.С. Фрид.

Ю.Н. Водяницкий, Д.В. Ладонин, А.Т. Савичев

В62. Загрязнение почв тяжелыми металлами. М., 2012.

Рекомендовано Учебно-методическим советом по почвоведению при УМО по классическому университетскому образованию РФ в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению высшего профессионального образования 021900 «Почвоведение».

В учебном пособии изложены общие понятия об обширной группе тяжелых металлов и металлоидов, об антропогенных и природных источниках загрязнения ими почв. Дано представление о методах мониторинга загрязнения почв тяжелыми металлами. Подробно описаны современные физические методы определения валового состава тяжелых металлов. Показаны достоинства и недостатки изучения соединений тяжелых металлов традиционными методами последовательного химического фракционирования. Приведены новые данные об опасности тяжелых металлов в почвах. Многочисленные примеры показывают степень аэрального и гидрогенного загрязнения почв тяжелыми металлами в разных регионах России. Большое внимание уделено характеристике загрязнения торфяных почв тяжелыми металлами – продуктами нефтедобычи. Пособие написано в соответствии с программой курсов «Химическое загрязнение почв» и «Геохимия почв», которые много лет преподаются на факультете почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова. Пособие предназначено для почвоведов, геохимиков, агрохимиков и экологов.

ISBN

© Водяницкий Ю.Н., Ладонин Д.В., Савичев А.Т., 2012

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----|
| Введение | 5 |
| Глава 1. Источники загрязнения почв тяжелыми металлами | 9 |
| Глобальное и региональное загрязнение почв | 11 |
| Антропогенные источники импактного загрязнения почв тяжелыми металлами и металлоидами | 14 |
| Природные источники загрязнения почв тяжелыми металлами и металлоидами | 23 |
| Глава 2. Физические методы определения валового содержания тяжелых металлов в почвах | 25 |
| Масс-спектрометрия с индуктивно- связанной плазмой | 26 |
| Использование изотопных отношений свинца | 35 |
| Рентгенофлуоресцентный анализ | 40 |
| Глава 3. Методы химического мониторинга соединений тяжелых металлов и металлоидов | 47 |
| Методы определения валового содержания тяжелых металлов | 47 |
| Методы последовательных селективных вытяжек | 54 |
| Растворение тяжелых металлов неселективными вытяжками .. | 77 |
| Глава 4. Методы синхротронного рентгеновского анализа тяжелых металлов | 86 |
| Определение фаз-носителей тяжелых металлов | 91 |
| Определение окисленности тяжелых металлов (Cr, Mn) | 102 |
| Определение окисленности тяжелых металлоидов (As, Sb, Se) | 108 |
| Определение молекулярной структуры соединений свинца ... | 115 |
| Определение молекулярной структуры соединений цинка ... | 120 |
| Глава 5. Опасность тяжелых металлов в почвах | 135 |
| Ранжирование тяжелых металлов в почвах по степени опасности | 136 |
| Влияние опасных тяжелых металлов/металлоидов на плодородие почв | 144 |
| Тяжелые металлы, опасность которых в почвах невелика | 146 |
| Тяжелые металлы, опасность которых в почвах недооценена .. | 151 |
| Глава 6. Тяжелые металлы в аэрогенно загрязненных почвах ... | 158 |
| Загрязнение заводом Северсталь почв вблизи г. Череповец ... | 160 |
| Загрязнение металлургическим заводом почв вблизи г. Чусовой | 176 |

| | |
|---|-----|
| Загрязнение почв г. Пермь | 189 |
| Загрязнение почв вблизи Среднеуральского медеплавильного завода | 200 |
| Загрязнение почв комбинатом Норникель вблизи г. Норильск | 208 |
| Глава 7. Тяжелые металлы в гидрогенно загрязненных почвах . | 214 |
| Глава 8. Загрязнение торфяных почв тяжелыми металлами продуктов нефтедобычи | 230 |
| Фоновый химический состав верховых торфов в Среднем Приобье | 243 |
| Загрязнение нефтью, сопровождаемое образованием смолисто-асфальтеновой корки | 249 |
| Загрязнение нефтью с пластовыми водами | 253 |
| Засоление пластовыми водами | 260 |
| Загрязнение шламами и цементом | 267 |
| Заключение | 274 |
| Список литературы | 277 |

От кожевенной фабрики вода в речке часто становилась вонючей, отбросы заражали луг.

А.П. Чехов «В овраге»

Там вдалеке завод дымит, гремит железом, не нужным никому: ни пьяным, ни тверезым.

И.А. Бродский «Пятая годовщина»

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы – это самые распространенные поллютанты. Ими особенно сильно загрязнены почвы в старых городах с долгой промышленной историей. Тяжелые металлы, распространяемые аэральным путем, рассеиваются на большое расстояние вокруг металлургических заводов, тепловых станций, сжигающих уголь, и других предприятий, оседают на ближайших сельскохозяйственных угодьях. В сельскохозяйственные земли тяжелые металлы попадают из органических и минеральных удобрений, мелиорантов, средств защиты растений.

В Западной Европе и США проблема тяжелых металлов возникла с началом технической революции, хотя ее масштабы долго не осознавались общественностью. В 50–60-х годах XX века парламенты этих стран приняли строгие законы, направленные на повышение качества жизни, включая меры по очистке воздуха, воды и почвы. В США Федеральный закон о государственной политике в области окружающей среды был принят в 1970 г. На базе этого комплексного закона в последующие годы появились и другие: о чистой воде, воздухе, почве и т.д. С их принятием экологическая ситуация в стране резко изменилась к лучшему, выброс новых поллютантов резко сократился.

Меры, принимаемые в промышленно развитых странах, благоприятно отразились на экологии планеты. В глобаль-

ном масштабе началось уменьшение загрязненности биосферы тяжелыми металлами, что обусловлено, в частности, закрытием предприятий с устаревшей технологией и строительством экологически чистых заводов. Но остались места, сильно загрязненные в результате предыдущей неразумной деятельности человека.

Изучению тяжелых металлов в почвах посвящено множество работ. Подробно изучены техногенные источники тяжелых металлов. В почвах анализируется валовое содержание основных металлов (Большаков и др., 1993; Орлов и др., 2002). Но оценить опасность загрязнения на основе определения только валового содержания не возможно. Токсическое действие поллютантов зависит от их форм: степени окисления элемента с переменной валентностью, характера закрепления минеральными и органическими носителями и др. Среди носителей тяжелых металлов основную роль играют гумусовые вещества и глинистые минералы, а также оксиды марганца и железа. Последние выполняют важную роль в фиксации тяжелых металлов такими новообразованиями, как Fe-Mn ортштейны (Водяницкий, 2005).

Изучение тяжелых металлов в последние годы развивается в нескольких направлениях. Интенсивно углубляются и развиваются представления о химии и минералогии тяжелых металлов. Традиционно формы тяжелых металлов в почвах анализировали косвенно, путем химического анализа и последующего привлечения методов термодинамического расчета (Горбатов, 1988; Пинский, 1997). Но в последние полтора десятка лет наблюдается заметный прорыв в изучении химии и минералогии тяжелых металлов и металлоидов, обеспеченный развитием прямых спектроскопических методов. К ним относятся ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием, многочисленные разновидности ядерного магнитного резонанса и многие другие, включая чрезвычайно эффективную рентгеновскую спектроскопию на основе синхротронной техники (D'Amore et al., 2005). Именно с ее

помощью получена важнейшая информация о формах соединений тяжелых металлов. Реальные соединения тяжелых металлов в составе контаминантов и в загрязненных почвах оказались совсем не теми, что получены при последовательной химической экстракции и термодинамическом расчете фаз. Это относится к цинку, свинцу, мышьяку, ртути и многим другим тяжелым элементам.

Второе, экстенсивное направление выражается в изменении объектов исследования. Если раньше, основное внимание уделялось аэральному загрязнению почв, формирующих импактные зоны, то в последние годы, благодаря строгим законам, принятым к развитым странам, аэральные выбросы резко сократились, и интерес исследователей к этому виду загрязнения тяжелыми металлами снизился. Число публикаций, посвященных анализу тяжелых металлов в импактных зонах сокращается (Воробейчик, Козлов, 2012). Но оказалось, положительный процесс очистки аэральных выбросов и ликвидации кислотных осадков имеет и обратную сторону. Почвы стали получать меньше необходимой им серы, а в результате возвращения реакции среды к исходной, нейтральной, повысилась подвижность мышьяка. Внимание к негативным следствиям очистки воздушного бассейна возрастает.

Возрастает опасность новых видов загрязнения почв тяжелыми металлами. Выделим некоторые из них. Прежде всего, это загрязнение тяжелыми металлами, попадающими в почву вместе с разлитой нефтью и солевыми растворами и в местах нефтедобычи. Этому загрязнению в нашей книге уделено большое внимание (глава 8). Увеличивается загрязнение почв тяжелыми металлами, попадающими из отвалов на рудниках. Эти два быстрорастущих вида загрязнения особенно характерны для России, в связи с ориентацией ее экономики на добычу нефти и минерального сырья. Наконец, новый источник загрязнения тяжелыми металлами – свалки твердых бытовых отходов, окружающие все крупные города.

Таким образом, на наших глазах меняются тенденции загрязнения почв тяжелыми металлами.

Третье, также экстенсивное направление выражается в расширении набора анализируемых тяжелых металлов. При этом это расширение идет за счет малоизученных редких элементов с большой атомной массой. Пока виден дисбаланс в объеме информации, полученной почвоведом для главных и редких тяжелых металлов. Если количество статей и книг, посвященных главным тяжелым металлам (Cu, Zn, Ni, Cr и др.), измеряется многими сотнями, то данных по содержанию редких тяжелых металлов, исключая хорошо изученные свинец, ртуть и уран гораздо меньше. В частности, совершенно недостаточно изучено содержание в почвах лантанидов, оказывающих стимулирующее действие на растения (Переломов, 2007).

Данное учебное пособие может быть использовано при изучении курсов «Химическое загрязнение почв» и «Геохимия почв».

Авторы благодарят Н.А. Аветова, А.А. Васильева, А.В. Кожеву, Е.С. Лобанову, И.О. Плеханову, Е.В. Прокопович, А.Н. Чащина, Е.А. Шишконокову, предоставивших образцы для анализа, и рецензентов: С.Я. Трофимова и А.С. Фрида – за полезные советы.

ГЛАВА 1. ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Тяжелые металлы, как особая группа элементов, в химии почв выделяются из-за токсического действия, оказываемого на растения при высокой их концентрации. Однозначного определения тяжелых металлов нет. В Толковом словаре по почвоведению (1975) и в более позднем издании Словника по общей и почвенной экологии, географии и классификации почв (Большаков и др., 2004) статей, посвященных этому важнейшему экологическому понятию, нет.

Наиболее распространено определение тяжелых металлов, как элементов с атомной массой больше 50 (Орлов, 1985). Но перечни тяжелых металлов разнятся. Количество тяжелых металлов обычно не уточняют: пишут расплывчато «более 40 химических элементов» (Орлов и др., 2002). Хотя приводят список из 19 элементов: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, W, Hg, Tl, Pb, Bi (Орлов и др., 2002). В этом списке металлов нет бария, лантанидов, урана, а есть сурьма, которая является металлоидом. Почвоведы обычно включают в этот список мышьяк, который также является металлоидом (Садовникова, Зырин, 1985; Ильин, Сысо, 2001). Целесообразно к группе тяжелых металлов присоединить и тяжелые металлоиды (полуметаллы).

Рассмотрим периодическую систему элементов Менделеева. В химии почв ее до сих пор используют в старой короткопериодной форме, где элементы делятся всего на 8 групп (Орлов, 1985; Орлов и др., 2005). На этой схеме графически отделять металлы от металлоидов неудобно, так как они не образуют компактной группы. В современном длиннопериодном варианте периодической системы (рекомендованном ИЮПАК) элементы разбиты уже на 18 групп (Гринвуд, Эрншо, 2008). В частности, выделена 17-я группа галогенов, а в 15- и 16-й группах элементы-металлоиды соседст-

вуют. Эта форма периодической системы (рис. 1) нагляднее, ее удобнее использовать для графической дифференциации элементов по их свойствам.

В группу природных тяжелых металлов и металлоидов войдут все элементы, начиная с ванадия, с атомным номером (Z), равным 23, т.е. все элементы периодической таблицы вплоть до урана, исключая галогены, образующие 17-ю группу, и благородные газы, образующие 18-ю группу, и не относящиеся к классу тяжелых металлов и металлоидов, а также металлы, не содержащие стабильных изотопов. Трансурановые элементы получены искусственно, и мы их не рассматриваем.

| ТМ | | | | | | | | | | | | | | ТМД | | | | | | |
|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | | | | | |
| | | | | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | | | | | |
| | | | | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | | | | | |
| 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | | | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | | | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | | | | |
| СТМ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 55 | 56 | 57 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | 83 | | | | | | |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | | | | | | |
| Л | | 58 | 59 | 60 | | | | | | | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 |
| | | Ce | Pr | Nd | | | | | | | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| А | | 90 | | | 92 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Th | | | U | | | | | | | | | | | | | | | |

Рис. 1. Фрагменты длиннопериодной формы периодической системы элементов Д.И. Менделеева, включающие тяжелые металлы (ТМ), тяжелые металлоиды (ТМД) и сверхтяжелые металлы (СТМ); Л – лантаниды; А – актиниды. Исключены Tc, Po, Fr, Ra, Ac, Pa – элементы без стабильных изотопов.

Из актинидов остаются только торий и уран. Всего к группе тяжелых металлов и металлоидов относится 57 элементов.

В силу кажущейся очевидности термин «Загрязнение почв» обычно не разъясняется. В Толковом словаре по почвоведению (1975) статей под названием «Загрязнение почв» нет. В учебнике «Экологический мониторинг почв» загрязнение почв определяется как «вид антропогенной деградации почв, при которой содержание химических веществ антропогенного происхождения превышает региональный фоновый уровень» (Мотузова, Безуглова, 2007).

При ограничении понятия «Загрязнение почв» участием антропогенных веществ из внимания почвоведов-экологов выпадают значительные площади почв, расположенных на территории положительных природных геохимических аномалий, сельскохозяйственное использование которых, в ряде случаев опасно для животных и человека. Между тем, за рубежом понятие «Загрязнение почв» рассматривается гораздо шире. Для обозначения загрязняющего вещества используется два слова: pollutant и contaminant, причем смысл второго термина шире. С его участием обозначаются два разных понятия: «anthropogenic contaminant» – антропогенное загрязняющее вещество и «natural contaminant» – природное загрязняющее вещество (Brown et al., 1999). Соответственно, различают антропогенное и природное загрязнение (рис. 2).

В дальнейшем мы рассмотрим и антропогенные (достаточно хорошо изученные) и природные (малоизученные) источники загрязнения.

Глобальное и региональное загрязнение почв

Необходимо различать виды загрязнения почв тяжелыми металлами: глобальное, региональное и локальное (импактное).

Глобальное загрязнение не является постоянным, оно заметно меняется со временем. Динамику глобального загряз-

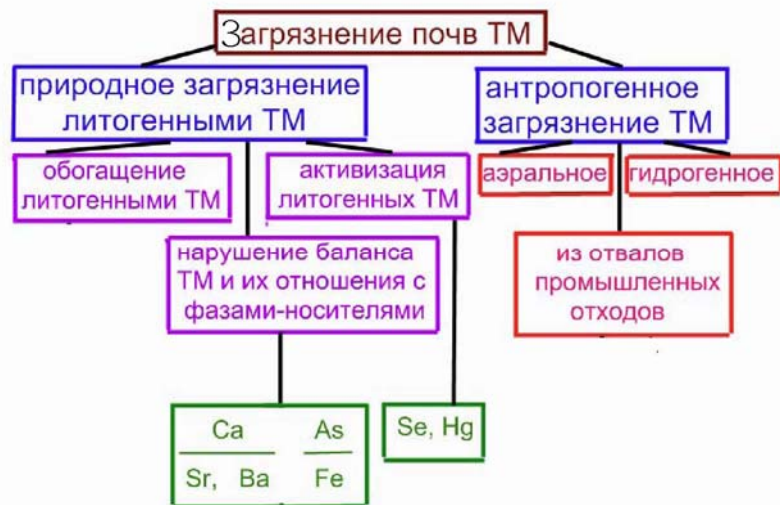


Рис. 2. Природные и антропогенные источники загрязнения почв.

ния изучают по-разному. Для этого часто используют образцы снега или торфа, датированные с помощью изотопов.

После активного обсуждения научными кругами проблемы увеличения масштабов загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами в Стокгольме в 1972 г. сессия ООН разработала итоговые материалы, способствовавшие общему снижению загрязненности биосферы. В 1991 г. в журнале «Nature» опубликована статья под характерным названием «Уменьшение антропогенных Pb, Cd и Zn в снеге Гренландии после 1960-годов» (Boutron et al., 1991). За два десятка лет, судя по составу гренландского снега содержание Pb в атмосфере и тропосфере Северного полушария снизилось в 7.5 раз, а Cd и Zn – в 2.5 раза.

Эти результаты согласуются с данными НПО Тайфун о прекращении роста содержания тяжелых металлов в почвах 20 км зон вокруг городов России за последние 5 лет (Бабкина и др., 2004). Глобальное снижение загрязненности обу-

словлено закрытием предприятий с устаревшей технологией и строительством экологически чистых заводов.

Региональное загрязнение анализируют по изменению состава речных, озерных или морских отложений, которые формируются за счет смыва дождевыми и талыми водами тонких почвенных частиц. В донных отложениях рек, озер и прибрежных частей морей определяют содержание тяжелых металлов. Согласно анализу металлов в илах Рейна, протекающего через промышленные районы Западной Европы, с конца XVII в. по 1975 г. концентрация хрома выросла в 9 раз, меди и свинца – в 13, цинка – в 19, ртути – 50 и кадмия – в 100 раз (Добровольский, 2003). Результаты ужесточения национальных экологических законов не замедлили сказаться. Уже в начале 80-годов высокие уровни содержания металлов в донных отложениях рек и озер существенно снизились (рис. 3).

Важные исследования динамики загрязнения тяжелыми металлами проведены на маршевых почвах, окружающих Чесапикский залив на Атлантическом побережье США, штат Мериленд (Griffin et al., 1989). Здесь были отобраны образцы торфа с глубины 1 м. Вначале по изотопу ^{210}Pb определили геохронологию на марше, расположенном в 5 км от Бетлехемского сталелитейного завода, загрязнявшего близлежащую территорию тяжелыми металлами. Поступление Zn и Pb постоянно росло с начала 20-х годов, достигнув пика в конце 50-х и начале 60-х годов. С 1930 по 1969 были годы максимального выпуска стали, при этом увеличивались и выбросы. За время с 1970 по 1980 гг. выбросы на этом заводе значительно сократились: Zn на 91, Cu на 86 и Pb на 93%.

Уменьшение заводских выбросов за 15 лет привело к заметному снижению содержания металлов в торфе. В отложениях марша это отразилось в уменьшении накопления Zn, Pb и Cu на 66–70% (Griffin et al., 1989).

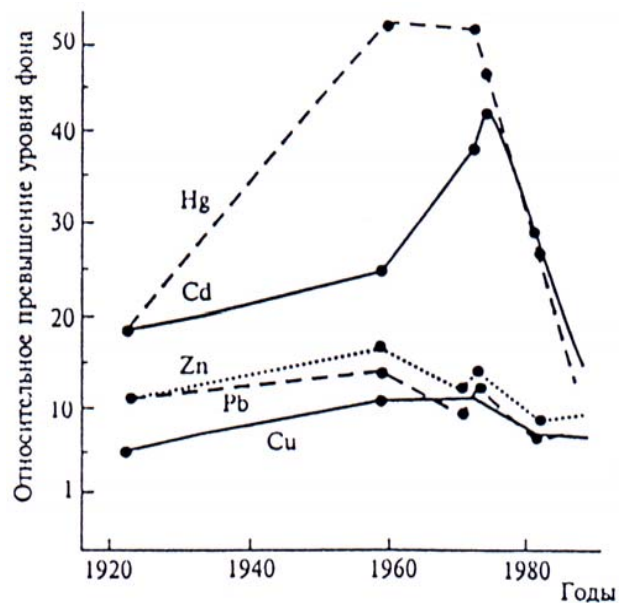


Рис. 3. Изменение содержания тяжелых металлов в пойменных отложениях низовьев Рейна на протяжении XX в. (Добровольский, 2003).

Особую опасность представляет локальное загрязнение почв, в ряде случаев формирующее техногенную геохимическую аномалию.

Антропогенные источники импактного загрязнения почв тяжелыми металлами и металлоидами

Перечислим основные источники загрязнения почв опасными тяжелыми элементами: 1) аэральные выпадения из стационарных источников и средств передвижения; 2) гидrogenное загрязнение от поступления промышленных сточных вод в водоемы; 3) осадки сточных вод; 4) отвалы золы, шлака, руд, шламов и т.п.; 5) разливы нефти и солевых растворов в местах нефтедобычи.

Подчеркнем, что со временем, благодаря усилиям экологов, одни виды загрязнения теряют актуальность, а другие,

наоборот, приобретают все большую опасность. Так, раньше основное внимание уделялось аэральному загрязнению почв, формирующим импактные зоны. Но в последние годы в развитых странах аэральные выбросы резко сократились, и интерес исследователей к этой проблеме снизился (Воробейчик, Козлов, 2012). Но другое загрязнение тяжелыми металлами возрастет. Прежде всего, это относится к загрязнению тяжелыми металлами, попадающими в почву вместе с разлитой нефтью и солевыми растворами в местах нефтедобычи. Растет загрязнение почв тяжелыми металлами, попадающими из отвалов на рудниках. Наконец, свалки твердых бытовых отходов окружают все крупные города. Таким образом, на наших глазах меняется тенденция в загрязнении почв тяжелыми металлами.

Аэральные выбросы. Наиболее опасные источники локального загрязнения тяжелых металлов – мощные промышленные объекты, не прошедшие реконструкцию. В Европе, где техническая революция началась раньше, чем в России, раньше и произошло загрязнение почв тяжелыми металлами. Начиная со второй половины XIX столетия в почвы Западной Европы попало огромное количество металлических поллютантов. К 1996 г. во Франции было выявлено несколько сотен отдельных мест, сильнозагрязненных металлами (Manseau et al., 2000). В Европе в последние десятилетия многие заводы с устаревшей технологией модернизируются или закрываются. Так, в Морте де Норд (северная Франция) в 1963 г. был ликвидирован завод по выплавке цинка и свинца, работавший с 1906 г. На другом металлургическом заводе в том же районе в 1970 г. установили фильтры, сократившие выброс пыли с нескольких тонн до 300 кг в сутки. Но почвы, за многие годы, вобравшие в себя большое количество поллютантов, требуют изучения и мелиорации.

В России к числу наиболее загрязненных городов относятся Мончегорск, Ревда, Белово, Дальнегорск и др. (Большаков и др., 1993). К регионам с неблагоприятным санитар-

ным состоянием за счет загрязнения тяжелыми металлами принадлежит Кольский полуостров (Орлов и др., 2002). Здесь свой вклад в загрязнение вносили предприятия черной и цветной металлургии, энергетики и производства минеральных удобрений.

Площадь локальных геохимических аномалий составляет единицы и десятки километров. Характерна техногенная геохимическая аномалия, образовавшаяся в результате длительных аэральные выбросов Череповецкого металлургического комбината (Водяницкий и др., 1995). Особую группу аномалий формируют почвы пойм промышленно загрязненных рек (Водяницкий и др., 2004).

Мощная медно-никелевая аномалия возникла вблизи Норильска под влиянием аэральные выбросов комбината «Норникель» (Водяницкий, Плеханова и др., 2011). Безжизненная зона (за счет мышьяка, меди, бария и других опасных элементов) образовалась около г. Ревда, где давно действует Среднеуральский медеплавильный завод (Водяницкий, Плеханова и др., 2011).

Аэральные загрязненные почвы сохранились не только в России, но и в Европейском Союзе, США, Канаде, Австралии. В последние годы стремительно увеличивается загрязнение почв в Китае. Вблизи одного сталелитейного завода Китая в почвах содержание меди и свинца в почвах возросло в 3.6 раз, мышьяка – в 16 раз (Pan, 1984).

В настоящее время в России ведутся работы по очистке воздушных выбросов стационарных источников. Заменяется устаревшая пирометаллургическая технология, устанавливаются современные фильтры. Как следствие за последние годы резко снизились аэральные выбросы. Например, если в 1980 г. Среднеуральский медеплавильный завод выбрасывал 205 тыс. т, то в 1989 г. – 141 тыс. т, а в 2004 – только 25 тыс. т (Кайгородова, Смирнов, 2007). За 26 лет аэральные выбросы от Курского аккумуляторного завода сократились настолько, что количество техногенного никеля уменьшилось в 23 раза,

кадмия – в 180 раз (Кайданова, Борисочкина, 2007). За счет реконструкции сократились аэральные выбросы комбината Североникель (Опекунова, Елсукова, 2007). Таким образом, за исключением некоторых объектов, загрязняющих до сих пор почву воздушным путем, площади вокруг многих заводов были загрязнены в прошлые годы. Это касается России и в еще большей мере стран ЕС, США, Канады. Но в азиатских промышленных странах аэральные выбросы по-прежнему остаются высокими: это в полной мере относится к Казахстану (Аханов, Томина, 2004; Панин, 2006) и Китаю (Wang et al., 2001). В восточном Казахстане, в зоне влияния Усть-Каменогорского и Иртышского промышленных центров в таких культурах, как морковь, баклажаны, свекла, картофель, содержание Cd, Cu, Zn, превышает ПДК в 5–10 раз (Панин, 2006).

Гидрогенное загрязнение. Борьба с этим загрязнением сложнее и дороже. Так, в 2007 г. Иркутской области 95% аэральные поллютантов задержано на фильтрах, а в поверхностные воды сброшено свыше 1 млрд. м³ сточных вод, из них 78% очищены не полностью (Государственный доклад..., 2008). Среди гидрогенных поллютантов преобладали опасные соединения меди и ртути. Такое соотношение в степени очистки воздушных и водных отходов характерно и для других регионов России, хотя в последние годы затраты на очистку сточных вод в двое превышают затраты на очистку воздуха (Шоба и др., 2010). В отличие от аэральное, гидрогенное загрязнение почв и осадков – современное и наиболее активное. Во многом это касается почв сельскохозяйственного назначения.

В ряде работ установлено, что гидрогенное загрязнение аллювиальных почв неочищенными стоками может быть очень интенсивным (Варава, 2010; Водяницкий, Васильев и др., 2010). Осадки и аллювиальные почвы становятся источником длительного загрязнения воды даже после того, как сброс в реки неочищенных сточных вод прекращается.

Неочищенные сточные воды, используемые для орошения в засушливых странах, сильно загрязняют почву (Al-Nakshabandi et al., 1997). Это загрязнение приобрело большие размеры в ходе индустриализации Китая. Тяжелые металлы (особенно Cd и Hg) загрязнили почвы во многих провинциях востока страны (Xu et al., 1988). Более 10 тыс. га пахотных земель загрязнены кадмием, на которых выращивается до 50 тыс. т риса. За 20 лет с 1960 по 1980 гг. с земель, загрязненных Hg (более 32 тыс. га), произведено ~195 тыс. т загрязненного риса ежегодно (Wang, Li, 1999). Кроме того, из-за снижения урожайности на этих площадях ежегодно недополучается более 12 млн. т зерна.

В Китае ухудшилось качество почв из-за бесконтрольности полива сточными рудничными водами (Wang, Li, 1999). В пахотной почве, орошаемой такой водой увеличилось содержание ряда опасных тяжелых металлов. Количество меди выросло с 31 до 133 мг/кг, кадмия – 0.37 до 12.1 мг/кг (Wang et al., 2001; Wang, Li, 1999). Особенно тяжелая обстановка сложилась близ г. Шеньян, где 2500 га пахотных земель орошаются сточными водами. За счет этого содержание Cd в почве увеличилось с 0.2 до 1.0–4.1 мг/кг, Hg – с 0.05 до 1.4–1.7 мг/кг (Wang et al., 2001). В этих местах с пищей люди потребляют ежедневно 558 мг Cd, против 17.6 мг Cd в других, чистых районах страны (Wang et al., 2001). Содержание кадмия в мясе свиней, из-за потребления ими загрязненной пищи, выше контроля в 8–460 раз (Zhou, 1987).

Актуальна эта проблема и для сельскохозяйственных аллювиальных почв европейской части России (Мажайский и др., 2008). Сброс неполно очищенных промышленных и коммунальных сточных вод, поступление дренажного стока с сельскохозяйственных угодий привели к загрязнению рек, водоемов и орошаемых земель. Повышение содержания никеля и мышьяка в пахотном горизонте орошаемых полей в Саратовской области объясняется грязной водой вблизи городов с развитой промышленностью (Пронько и др., 2007).

Загрязнение воды отражается на составе речного ила. Очень сильно загрязнены илы на дне р. Пахра ниже г. Подольска, крупного промышленного центра Подмосковья: в илах содержание Hg и Cd достигает 3.7–3.9 мг/кг (Ахтямова, Янин, 2006). Загрязнение затронуло и очень крупные реки. Воды Оби распространяют загрязнение на обширные территории с пойменными почвами (Нечаева, 2007).

Из-за попадания промышленных стоков в малые реки, протекающие по г. Пермь, аллювиальные почвы сильно загрязнены. Содержание хрома в почве поймы р. Егошиха составляет 400–500 мг/кг, а р. Данилиха – достигает 600–1400 мг/кг, в то время как в почве поймы более чистой р. Ива содержится ~200 мг Cr /кг, а в дерново-подзолистых почвах в 30 км к северо-западу от г. Пермь в среднем 80 мг Cr /кг (Водяницкий, Васильев, Власов, 2008). Особенно значительно накапливаются тяжелые металлы/металлоиды в Fe-Mn ортштейнах и Fe-роренштейнах. В роренштейнах содержание никеля достигает 440 мг/кг, меди 230 мг/кг, хрома 600 мг/кг, мышьяка 43 мг/кг; а в ортштейнах бария содержится 2800 мг/кг (Водяницкий, Васильев, Власов, 2008). Эти конкреции нельзя рассматривать как надежные депозитарии поллютантов – при смене редокс режима они растворяются. Гидрогенным путем аллювиальные почвы загрязняются тяжелыми элементами локально, но само загрязнение может достигать высокого уровня.

В результате мощного гидрогенного загрязнения почв кислыми дренажными водами из рудников р. Рудная на юге Дальнего Востока на большой площади образовались хемоземы с новой морфологией, загрязненные сульфидами Pb, Zn, Cd, Cu, Fe. Без активной ремедиации хемоземы могут сохраниться в течение десятков и сотен лет (Аржанова и др., 2004).

Осадки сточных вод. В городскую канализацию поступает огромное количество переработанного органического вещества, которое собирает на очистных сооружениях в виде осадка сточных вод (**ОСВ**). Объем этих городских отходов

увеличивается по мере развития урбанизации, их складирование и хранение – это новая проблема. Наиболее перспективно использование осадков сточных вод для удобрения сельскохозяйственных и лесных почв, как источник органического вещества, азота и фосфора. В России таким образом утилизируется 4–6% осадков, тогда как в ЕС и США в среднем 40% (Козлов и др., 2008; Чемерис, Кусакина, 2007). Ежегодно на московских станциях образуется 120 тыс. т осадка. Он представляет собой сброженную в термофильных условиях (53°C) и обезвоженную до 70% влажности органоминеральную массу, содержащую 69% органического вещества, 3–6% N и 1–3% P (Козлов и др., 2008). В силу загрязненности тяжелыми металлами осадки компостируют с грунтом и применяют в дозах, не допускающих превышение ПДК металлами в удобряемых почвах. Эти почвогрунты целесообразно использовать для покрытия полигонов твердых бытовых отходов, техногенных пустошей, в питомниках для выращивания деревьев (Кураев и др., 2008; Щеголькова, Ванюшина, 2010).

При внесении ОСВ в почву необходим экологический контроль, в том числе за содержанием опасных тяжелых металлов, состав которых индивидуален и зависит от доли промышленных стоков. Так, в Москве содержание тяжелых металлов значительно ниже в ОСВ района Южного Бутово, чем в районе Курьяново, где велика доля промышленных сточных вод (Пахненко и др., 2010). В малых городах с неразвитой промышленностью накапливаются ОСВ с низким содержанием тяжелых металлов, их вносят в почву без дополнительной обработки (Каверина, 2007).

Высоко содержание хрома в осадках сточных вод некоторых городов. В Новосибирске именно хром лимитирует дозу внесения в почву осадка сточных вод, за ним идут медь, кадмий (Черемис, Кусакина, 2007). В промышленных центрах России сильнее всего загрязнены почвы в промзонах, где расположены отвалы, включая осадки промышленных сточ-

ных вод. В Нижнем Новгороде содержание кадмия в ОСВ достигает 1.3 мг/кг при фоне 0.33 мг/кг, меди – 120–310 мг/кг при фоне 4 мг/кг (Дабахов, 2007).

При бесконтрольном длительном внесении осадков сточных вод в одном из пригородов в Китае содержание в почвах меди возросло в 3–4, хрома, никеля, мышьяка – в 2, кадмия – в 10, ртути – в 125 раз (Wang, Li, 1999).

Таким же путем загрязнены 1200 га вблизи Парижа, накопление осадков продолжалось в течение всего XX века (Kirpichtchikova et al., 2006). В результате почва до плужной подошвы насыщена тяжелыми металлами. В первую очередь цинком (150–3100 мг/кг), свинцом (80–670 мг/кг) и медью (50–390 мг/кг). В конце 90-х годов из-за недопустимо высокого содержания металлов в растительной продукции, власти запретили ее продажу.

Отвалы золы, шлака, руд, шламов служат причиной загрязнения почв и почвенно-грунтовых вод. Содержание тяжелых металлов/металлоидов в отвалах может быть очень высоким. Так, хром поступает в почву и воды из рудных отвалов, феррохромового шлака, металлического лома. В осадках очистных сооружений гальванических производств содержание хрома может достигать 150000 мг/кг (Перельман, Касимов, 1999), а Ni до 6000 мг/кг, Cu до 11000 мг/кг и Cd до 1600 мг/кг (Алтухова, 2010). Почвы вблизи таких отвалов сильно загрязнены. Никель, медь, ртуть, мышьяк, ванадий, селен, хром попадают в почву из золоотвалов (Иванов, 1994–1997).

Высоко содержание тяжелых металлов в металлургических шлаках. Содержание меди в шлаке старых отвалов Среднеуральского медеплавильного завода в г. Ревда достигает 3000–10000 мг/кг (Иванов, 1994–1997). В прошлом шлаками засыпали низкие места в малых городах, формируя таким образом техноземы. В техноземах г. Чусовой содержится 1000 мг Ва/кг и 2000 мг Ст/кг (Водяницкий, Васильев и др., 2010). В московском техноземе содержание хрома дос-

тигает 570, никеля – 70, мышьяка – 18, кадмия – 20 мг/кг (Ладонин, Кебадзе, 2007).

Очень серьезная проблема возникла при попадании Cr, Cu и Ni из отвалов золы ТЭЦ и металлургических шламов в водохранилище питьевой воды г. Ижевска (Стурман, Габдуллин, 2006). В части донных отложений концентрация этих металлов в десятки раз превышает фон.

Ртуть содержится в местах захоронения отходов золоторудных и ртутных рудников, металлургических и химических производств (Gray at al., 2000; Kim at al., 2000; Munthe at al., 2001; Rytuba, 2000; Sladek at al., 2003).

Основной источник техногенного мышьяка – отвалы рудников олова и других цветных металлов, особенно золота, они содержат до 900 мг As/кг (Иванов, 1994–1997; Paktung at al., 2003). В отвалах урановых рудников мышьяк находится в форме неустойчивого в окислительных условиях (арсено)пирита.

Большую опасность представляют хвостохранилища фабрик по обогащению золотосодержащих руд (Артамонова, 2004). Содержание таллия в них достигает 1.1–1.5, сурьмы – 15–17, мышьяка – 55–96 мг/кг. Применяемое на обогатительных фабриках цианирование способствует высокой подвижности этих опасных поллютантов и распространению их на значительное расстояние.

Острая экологическая ситуация сложилась на Алтае, где сконцентрированы богатые полиметаллические месторождения. Добыча руды здесь ведется с XVIII века. В заброшенных выработках и отвалах накопилось огромное количество тяжелых металлов. За годы работы Алтайского горнообогатительного комбината вблизи г. Горняк образовались два больших хвостохранилища общей площадью 1 км² и объемом 11 млн. м³. Одно из них – хвостохранилище Змеинойгорской фабрики по обогащению золота в надпойменной террасе р. Корболиха – в половодье размывается, и отходы поступают в водохранилище. Между тем, эти отходы очень

опасные: в подножии отвала хвостов содержание Hg достигает 1.7 мг/кг (при фоне 0.05 мг/кг), Cd – 8.9 мг/кг (при фоне 0.2 мг/кг), Cu – 400 мг/кг (при фоне 26 мг/кг) (Бабошкина и др., 2004). Представляют опасность отвалы некондиционных руд на месте выработанного Акташского месторождения ртути на Алтае. Вблизи отвалов в почве содержится в среднем 65 мг Hg/кг (на фоне 0.42 мг Hg/кг) и 152 мг Cr/кг (на фоне 36 мг Cr/кг). В донных отложениях фоновое содержание ртути превышено в 10 тыс. раз (Архипов и др., 2004).

Разливы нефти и солевых растворов в местах нефтедобычи. Этот вид загрязнения будет подробно описан ниже, в главе 8. Здесь мы только скажем, что попутное поступление в почву тяжелых металлов, усугубляет загрязнение почвы углеводородами и минеральными солями, тормозя процесс естественного восстановления почвы.

Природные источники загрязнения почв тяжелыми металлами и металлоидами

Природное загрязнение – это загрязнение почв литогенными тяжелыми металлами и металлоидами. Возможны три варианта загрязнения. Во-первых, прямое обогащение почвы тяжелыми элементами. Например, почвы на Алтае обогащены мышьяком; его содержание достигает 100–150 мг/кг в местных черноземах (Матвеев, Авдонькин, 2007).

Во-вторых, для растений и животных опасность представляет нарушение баланса между химическими элементами. Например, в Забайкалье, на территории, обогащенной стронцием и барием и с дефицитом кальция, распространена урвская болезнь. Другой пример – страны Южной Азии, где сложилась катастрофическая ситуация с природным загрязнением мышьяком питьевой воды. При норме 10 мкг/л содержание As в воде превышает 200 мкг/л в Бангладеш, Восточной Бенгалии (Индия), Вьетнаме, Монголии (Anawar et al., 2002; Mandal, Suzuki, 2002; Smedley, Kinninburg, 2002; Smedley et al., 2003). В Бангладеш до 30–35 млн. человек потребляют воду, загрязненную мышьяком. Основная причи-

на – в водонасыщенных осадках благодаря присутствию пирита образуется восстановительная среда, и (гидр)оксиды железа, как главная фаза-носитель As, редуцируются (Pedersen et al., 2006; Nickson et al., 2000; McArthur et al., 2001; Tareq et al., 2003). В результате почвы и породы не выполняют своей буферной роли. Это пример нарушения оптимального отношения As: Fe.

В-третьих, в почвах возможна активизация литогенных тяжелых элементов. Такая ситуация сложилась в почвах западной части США, где в месторождениях Se-фосфоритов и сопряженных с ними углистоглинистых сланцев содержание Se достигает 700 мг/кг (Иванов, 1996). Для почв США кларк селена оценивается в 0.4 мг/кг, в земной коре его кларк еще ниже – 0.05 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Когда эти почвы на сланцах орошаются для нужд сельского хозяйства, литогенный селен становится подвижным и транспортируется с дренажной водой в водоемы, где концентрируется в животных и влаголюбивых растениях, достигая уровня 3000 мг/кг. Гибель домашнего скота в зоне Западной фосфатной залежи в штатах Айдахо, Юта и Вайоминг, США связывают с высоким уровнем содержания Se в воде и растениях (Ryser et al., 2006). Эта проблема стоит в девяти западных штатах США на площади 1.5 млн. акров (Brown et al., 1999).

Данные примеры показывают острую ситуацию с природным загрязнением почв опасными тяжелыми металлами Sr и Ba и металлоидами As и Se. Очевидно, игнорировать положительные природные геохимические аномалии, которые являются опасными для человека и животных, почвоведы не вправе. Это требует распространения понятия «загрязнения» на природные источники.

ГЛАВА 2. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ

Валовое содержание тяжелых металлов до настоящего времени остается одним из основных показателей химического состава почв, а также является отправной точкой для определения степени ее загрязнения, как для сравнения с фоновыми уровнями содержания элементов или ПДК, так и для определения доли каких-либо форм соединений металлов.

Методы мониторинга тяжелых металлов можно разделить на физические и химические (рис. 4). При современных физических методах (рентгенофлуоресцентном анализе, методе нейтронной активации) образцы почвы не требуют предварительного разложения. Такие методы, как атомная абсорбционная спектроскопия (ААС) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в такой пробоподготовке нуждаются. Большие объемы работ по оценке загряз-



Рис. 4. Подходы к изучению тяжелых металлов в почвах.

нения почв, а также развитие в последние два десятилетия новых физических методов привели к тому, что использование классических, «мокрых» химических приемов для определения валового содержания тяжелых металлов перестает удовлетворять почвоведов. Причина этого – низкая производительность аналитических работ, дороговизна и существенные аналитические ошибки вследствие потери элементов в ходе анализа или возникновения матричного эффекта.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) разработан в конце 70-х годов XX века, когда источник ионов – плазменная горелка, опробованная первоначально в атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС-ИСП), была соединена с квадрупольным масс-фильтром. Первый коммерческий плазменный масс-спектрометр был выпущен в 1983 г. В последующие годы были созданы более совершенные приборы и разработаны новые методы анализа. В середине 90-х годов XX в. стало возможным использовать метод ИСП-МС для повседневного анализа почв. В настоящее время идет усовершенствование оборудования и методик анализа, а также накопление экспериментального материала.

Предпосылками использования ИСП-МС для изучения и контроля загрязнения почв тяжелыми металлами являются: возможность определения ранее недоступных элементов с низким уровнем содержания в почве или трудноопределяемых другими методами – традиционно при контроле химического загрязнения почв тяжелыми металлами определяют только лишь Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb; уменьшение парка приборов, автоматизация анализа, сокращение времени выполнения анализа, уменьшение стоимости аналитических работ при увеличении производительности лабораторий (Wilbur, 2005).

Метод ИСП-МС, созданный первоначально для анализа микропримесей в особо чистых веществах, ранее считался малопригодным для анализа природных объектов с различными соединениями практически всех химических элементов. Усовершенствование оборудования долгое время было направлено на достижение рекордных пределов обнаружения (например, для нужд полупроводниковой промышленности), что не всегда имеет решающее значение для анализа почв, загрязненных тяжелыми металлами. При анализе вытяжек из почв или продуктов их разложения анализ усложняется высокой концентрацией солей, кислот и других соединений, используемых для их получения. Таким образом, состав матрицы при анализе почв складывается как из компонентов экстрагирующих растворов, так и из макрокомпонентов пробы, он меняется от пробы к пробе и представляет собой главную причину возникновения ошибок при использовании данного метода.

Для качественного анализа растворов со сложной матрицей необходимо сочетание специально созданного для этих целей оборудования и особых приемов его настройки. Основной целью оптимизации масс-спектрометра является создание условий для 1) эффективного разрушения матричных компонентов; 2) как можно более полной ионизации атомов анализируемых элементов; 3) обеспечения стабильной работы прибора в течение всего времени проведения анализа.

Влияние матричного состава пробы проявляется в возникновении интерференционных помех, один из источников – образование в плазме полиатомных ионов из компонентов пробы и плазмообразующего газа, имеющих такое же, как у определяемых элементов, отношение массы к заряду (M/Z). Кроме того, ионизация определяемых элементов подавляется из-за перегрузки плазмы матричными компонентами. В обоих случаях снижается чувствительность, правильность и воспроизводимость анализа.

Влияние матричных компонентов, в первую очередь, легкоионизируемых щелочных и щелочноземельных элементов, а также анионов минеральных и органических кислот проявляется в расходовании на их разрушение и ионизацию части энергии плазмы. Насыщение плазмы дополнительными электронами подавляет ионизацию элементов с более высокими потенциалами ионизации. Чувствительность их определения не только существенно снижается, но также становится зависимой от состава матрицы, что ведет к ошибкам при анализе проб заранее неизвестного состава. Такое часто случается при изучении техногенного загрязнения почв.

Устранить влияние таких помех возможно двумя основными путями (McCurdy, 2000; McCurdy, Potter, 2001). Первый из них основан на подборе оптимальных условий подачи пробы и работы плазменной горелки. Для максимального разрушения матричных компонентов необходимо, чтобы время пребывания аэрозоля пробы в высокотемпературной зоне плазмы было максимальным. Это достигается подбором плазменной горелки с увеличенным диаметром канала подачи пробы (до 2,5 мм), снижением потока газа-носителя (до 0,8–1,0 л/мин) и расхода пробы на анализ (0,25–0,40 мл/мин). В отличие от многих других инструментальных методов, где увеличение подачи пробы в прибор приводит к росту чувствительности, в методе ИСП-МС снижение этого параметра до приведенных выше значений уменьшает влияние матрицы и тем самым способствует увеличению чувствительности и правильности анализа.

Настройка параметров плазмы для снижения матричного эффекта при анализе природных объектов также может контролироваться по оксидному тесту. Для достижения наилучших показателей мощность плазмы должна быть на 250–350 Вт больше, чем при анализе простых проб, т.е. составлять 1500–1550 Вт.

Второй путь снижения матричного эффекта заключается в дополнительном разбавлении анализируемых растворов для

снижения суммарного количества растворенных компонентов. Это существенно уменьшает влияние матрицы, но в данном случае концентрации анализируемых элементов могут оказаться ниже пределов обнаружения.

В присутствии легкоразрушающегося в плазме соединения (например, азотной кислоты) значимых изменений измеряемой концентрации металлов не происходит. Но трудноразрушаемые соединения (такие, как серная кислота) и легкоионизируемые металлы (соли кальция) существенно уменьшают ионизацию определяемых элементов и снижают истинную концентрацию тяжелых металлов.

Повысить правильность анализа почвенных вытяжек и других природных высокоматричных объектов можно с помощью внутренних стандартов – элементов, концентрация которых во всех анализируемых и стандартных растворах постоянна. По изменению аналитического сигнала, полученного для этих элементов, с помощью программного обеспечения масс-спектрометра проводится коррекция аналитических сигналов определяемых элементов. На рис. 5 приведены результаты исследования ряда элементов в водном растворе и в ацетатно-аммонийной матрице без коррекции, и аналогичные данные с коррекцией по внутренним стандартам (средние значения из 31-й повторности и 95% доверительные интервалы). По уменьшению разброса значений видно, что коррекция по внутренним стандартам не только ликвидирует статистически значимые различия в определяемой концентрации, связанной с влиянием матрицы, но и повышает временную стабильность при выполнении анализов в течение длительного времени.

Влияние внутренних стандартов на временную стабильность показано на рис. 6. Концентрация элементов – 10 мг/л, количество повторностей – 30, время работы прибора – 2,5 ч. Видно, что полностью компенсированный внутренним стандартом дрейф концентраций за это время составил 60–80%.

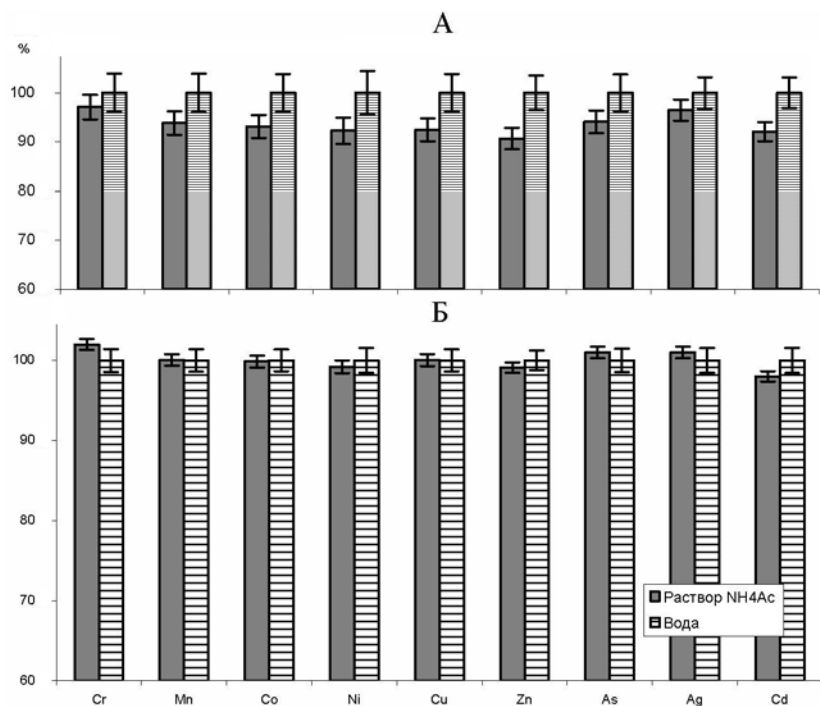


Рис. 5. Концентрации металлов на фоне дистиллированной воды и 1 М ацетата аммония без (А) и с коррекцией по внутренним стандартам (Б).

В качестве внутренних стандартов используются элементы, во-первых, отсутствующие в существенных количествах в анализируемых пробах и, во-вторых, имеющие потенциалы ионизации и отношения массы к заряду M/Z , близкие к потенциалам ионизации определяемых элементов. При анализе почв, особенно при определении валового содержания или содержания кислоторастворимых соединений тяжелых металлов, выполнить первое условие достаточно сложно, так как концентрация элемента как внутреннего стандарта в пробе должна быть низкой, чтобы не создавать дополнительного матричного эффекта.

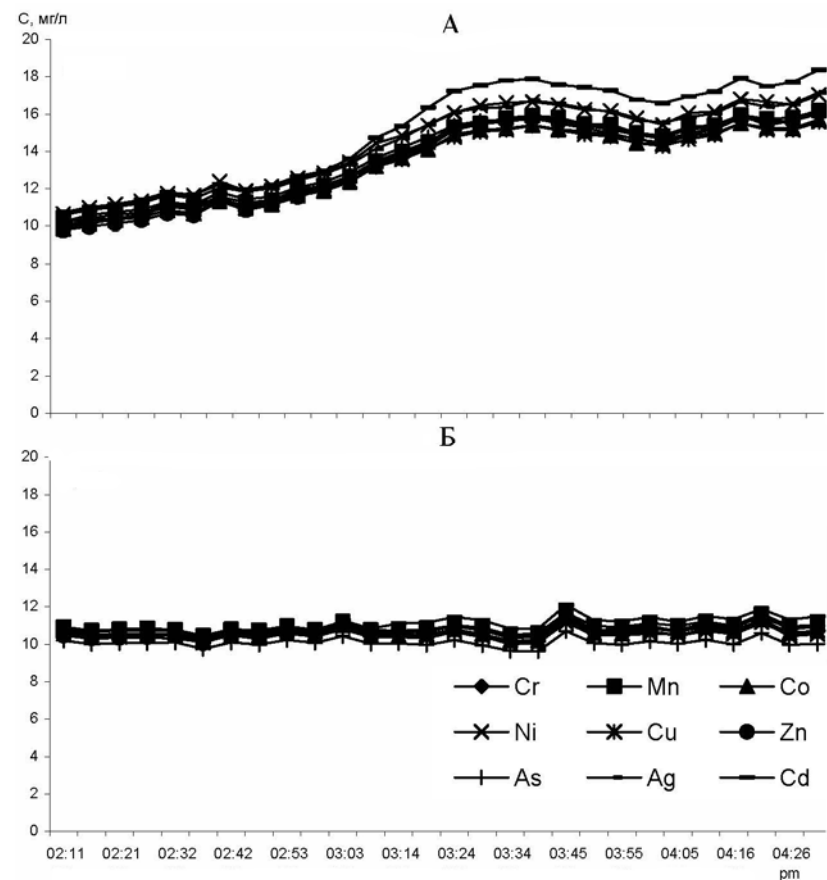


Рис. 6. Дрейф концентрации во времени без (А) и с коррекцией по внутренним стандартам (Б).

В качестве внутренних стандартов для анализа почв можно рекомендовать ${}^6\text{Li}$, Ge, In, Tb, Bi. Данные элементы имеют низкое содержание в почве и покрывают весь диапазон атомных масс.

В заключение необходимо отметить, что, несмотря на наличие перечисленных проблем, ИСП-МС должен занять достойное место среди методов анализа, используемых в почвенно-химических исследованиях. Этому должны способст-

вывать как его очевидные достоинства и преимущества (скорость, чувствительность, универсальность), так и знание его слабых мест и возможных проблем, возникающих при анализе почв.

Подготовка проб почвы для определения содержания тяжелых металлов и металлоидов. До сих пор во многих лабораториях применяют методы сплавления и спекания почв со щелочными реагентами (Теория и практика..., 2006). Разрушение таких химически устойчивых компонентов, как кварц и алюмосиликаты, привело к необходимости очень жесткого воздействия, связанного с термической обработкой. Это имело негативные последствия: потеря летучих соединений тяжелых металлов, а добавление в систему большого количества реагентов – невозможность определения ряда элементов.

Кроме того, растворы, полученные в результате сплавления или спекания, обладают огромной суммарной концентрацией матричных компонентов, включающих в себя как перешедшие в раствор макроэлементы пробы (Si, Al, Fe, Ca, Mg), так и элементы, поступившие в раствор из состава добавляемых к почве реагентов (Na, K, Ca, Li, Sr). Если при последующем определении в полученных растворах макроэлементов (а именно для этого методы первоначально и были созданы) классическими методами анализа проблем не возникает, то при использовании инструментальных методов (оптических спектральных и масс-спектрометрических) возможны ошибки вследствие воздействия матричных компонентов. Попытки снижения содержания матрицы, например, путем осаждения кремнезема, могут приводить к соосаждению или вторичному поглощению им различных элементов, что также создает опасность ошибок и может свести на нет усилия, потраченные на полное разложение почвы.

Описанные проблемы привели к развитию и широкому использованию в почвоведении *методов кислотного разложения* почв. Эти методы давно известны в геологии и гео-

химии, где используются для быстрой оценки содержания в породах многих микроэлементов. Мы обратим особое внимание на методы неполного кислотного разложения, не затрагивающие полностью алюмосиликатную основу почвы. Среди них: метод использования 5 М HNO₃ или HNO₃, разбавленной водой в соотношении 1:1. Эффективность разложения повышается при использовании обычных и особенно микроволновых автоклавов.

Для обоснования правомерности использования методов неполного кислотного разложения почв при определении валового содержания тяжелых металлов необходимо четко знать условия, в которых возможно применение этих методов. Это допустимо при воздействии на почвы, сформированные на осадочных породах и содержащих небольшое количество устойчивых к кислотному воздействию первичных минералов. Растворы сильных кислот, проявляющих свойства окислителей (азотная и хлорная кислоты), либо смеси кислот с сильным окислителем (азотная кислота с перекисью водорода), при нагревании разрушают почвенные компоненты, и в осадке остается в основном только кремний и часть алюминия в виде оксидов. Если не нужно определять их содержание, это является преимуществом метода, так как суммарная концентрация матричных компонентов в растворе оказывается во много раз меньшей, чем при разложении почвы сплавлением или спеканием. Кроме того, при использовании азотной кислоты и перекиси водорода можно полностью исключить загрязнение проб посторонними веществами. При воздействии на почву сильного окислителя в кислой среде при нагревании происходит окисление органического вещества, разрушение кристаллических решеток минералов, куда входят элементы с переменной валентностью (в первую очередь, железо), а также растворение большинства труднорастворимых соединений тяжелых металлов. Ионы большинства металлов переходят в раствор, где затем можно определить их концентрацию. Сильнокислая реакция среды

препятствует вторичному осаждению и сорбции металлов оставшимися в системе твердофазными компонентами и позволяет хранить полученные растворы перед анализом продолжительное время.

Часть тяжелых металлов, оставшаяся неизвлеченной в раствор, представлена наиболее устойчивыми соединениями в составе первичных минералов. Эти соединения ни при каких условиях не могут участвовать в почвенных, геохимических и биологических процессах (кроме механического перемещения почвенных частиц) и, таким образом, могут не учитываться при оценке степени загрязнения почв тяжелыми металлами, а также при изучении их потенциальной токсичности и миграционной способности. Как правило, устойчивые к кислотному разложению соединения унаследованы почвой от материнских пород и не поступают в почву при техногенном загрязнении (за исключением районов добычи металлических руд). Количество этих минералов в почвах, развитых на осадочных породах (в том числе в почвах Русской равнины), невелико и может не приниматься во внимание при изучении загрязнения, когда вклад техногенной составляющей в валовое содержание тяжелых металлов во много раз превышает фоновое содержание. Это дает нам основание в данных условиях считать содержание тяжелых металлов, полученное при неполном кислотном разложении почв, приближенно равным валовому количеству.

Результаты определения содержания тяжелых металлов и металлоидов, полученные с помощью разных методов, не одинаковы. Нельзя однозначно выделить один универсальный метод, который был бы прост в использовании и позволял получать наиболее точные результаты для всех элементов. Полное разложение почв (сплавление) не всегда гарантирует переведение в раствор 100% химического элемента из-за потерь вследствие улетучивания (As) или соосаждения с кремнекислотой (Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Большое количество выполняемых операций и длительность анализа приводят к

накоплению значительной ошибки. Все это делает сплавление неэффективным и нежелательным для определения тяжелых металлов.

Эффективность методов кислотного разложения по степени воздействия на почву возрастает в следующем порядке: разложение кипячением в открытой посуде → разложение в автоклаве → разложение в микроволновой печи.

При разложении кипячением в смеси кислот в открытой посуде заниженное по сравнению с аттестованным содержание элементов, помимо недостаточно жесткого воздействия на почву, может быть следствием потерь элементов из-за улетучивания, а также из-за вторичного их поглощения нерастворимым остатком почвы, содержащим большое количество реакционноспособных по отношению к тяжелым металлам гидроксидов железа. Преимущество метода – относительная простота выполнения и отсутствие какого-либо сложного и дорогостоящего оборудования или посуды. Его можно рекомендовать для определения содержания в почве Cu, Zn, Cd и Pb.

Разложение в автоклавах снижает потери от улетучивания и повышает степень разложения (особенно при использовании микроволновой печи). Эти методы можно рекомендовать для определения большого количества элементов.

Использование изотопных отношений свинца

Свинец имеет четыре стабильных изотопа с массовыми числами 204, 206, 207 и 208, средняя распространенность которых в земной коре приведена в табл. 1. Из четырех изотопов три (^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb) являются радиогенными, т.е. представляют собой конечные продукты распада соответственно ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . Так как у урана, тория и свинца разная геохимия, свое время жизни, они встречаются в земной коре в различных отношениях, изотопный состав свинца природных объектов может существенно различаться. Влияет возраст объектов и место происхождения (табл. 2) (Фор,

1989; Bernat, Church, 1989). Этот факт отличает свинец от большинства других тяжелых металлов, либо моноизотопных, либо имеющих независимый от происхождения постоянный изотопный состав.

Изучение изотопного состава свинца широко используется в последние годы в геологии и геохимии для выявления различий в происхождении пород и определения их возраста. Неодинаковый изотопный состав природных объектов обусловлен различным содержанием радиогенного свинца в акцессорных минералах и техногенных выбросах, а также малой геохимической подвижностью свинца (Фор, 1989; Kendall, Caldwell, 1998). В отличие от стабильных изотопов легких элементов (С, Н, N, O, S) разделения изотопов свинца в ходе биологических или промышленных процессов нет (Ault et al., 1970).

По соотношению изотопов различают свинец природного происхождения и техногенных соединений из различных источников и определяют долю последних в общем содержании свинца.

Таблица 1. Стабильные изотопы свинца

| Изотоп | Происхождение | Средняя относительная распространенность в земной коре, % |
|-------------------|-----------------------------------|---|
| ²⁰⁴ Pb | Первичный нерадиогенный элемент | 1,4 |
| ²⁰⁶ Pb | Продукт распада ²³⁸ U | 24,1 |
| ²⁰⁷ Pb | Продукт распада ²³⁵ U | 22,1 |
| ²⁰⁸ Pb | Продукт распада ²³² Th | 52,4 |

Таблица 2. Изотопные отношения свинца, интервалы значений для природных объектов

| Отношение | Интервал значений |
|--------------------------------------|-------------------|
| ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb | 14,0–30,0 |
| ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb | 15,0–17,0 |
| ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb | 35,0–50,0 |

Работ, посвященных изотопному составу свинца в почвах и изучению загрязнения почв свинцом по его изотопному составу, не много. Это связано как с тем, что до сих пор надежные методы определения изотопного состава свинца не всегда доступны для почвоведов, так и со сложностью почвы.

Изотопный состав почвенного свинца, унаследованного от материнских пород, и техногенного свинца различного происхождения не всегда существенно отличается. При низких уровнях загрязнения природное варьирование изотопного состава свинца в почвах может превысить его изменения, вызванные техногенными соединениями. Если присутствуют несколько источников загрязнения, выделить вклад каждого из них в общее содержание свинца в почве становится намного сложнее.

Несмотря на указанные сложности, использование данных по изотопному составу свинца для выявления источников загрязнения все же возможно. В большинстве работ, опубликованных по результатам исследований, проведенных в Западной Европе, подчеркивается, что по анализу изотопных отношений основными источниками поступления свинца в почву являются металлургические предприятия и тепловые электростанции, тогда как количество свинца, поступившего в почву в результате использования этилированного бензина, было невелико (Bacon, Dinev, 2005; Naack et al., 2005). Вместе с тем, влияние автотранспорта четко фиксировалось по уменьшению отношения ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, составляющего в среднем 1,16–1,19 в незагрязненных почвах и в пыли почвенного происхождения и уменьшающегося до 1,12–1,14 в атмосферных выбросах автотранспорта в годы использования этилированного бензина (Bacon, Dinev, 2005; Bacon et al., 2006; Gulson et al., 1995; Naack et al., 2005; Wilcke et al., 2001). Совместное использование изотопного анализа и фракционирования соединений свинца в почвах показало, что техногенные соединения свинца накапливаются в верх-

ней части почвенного профиля, и проникновение их вглубь профиля затруднено (Bacon, Hewitt, 2005).

В городах без предприятий цветной металлургии изотопный состав свинца в почвах хоть и имеет тренд в сторону изотопного состава атмосферных выпадений, но никогда его не достигает. Следовательно, свинец техногенного происхождения в этих городах часто составляет лишь небольшую часть от общего содержания элемента в почве (Weiss et al., 1999; Bacon et al., 1996).

В последнее время показано (Encinar et al., 2001; Ладонин, Пляскина, 2009), что при работе на соответствующим образом настроенных квадрупольных плазменных масс-спектрометрах последних поколений можно определять изотопные отношения свинца с погрешностью менее 1%. Во многих случаях, особенно, при техногенном загрязнении почв свинцом, этого достаточно, чтобы оценить тенденции изменения изотопного состава.

С целью выявления возможных источников загрязнения почв г. Москвы свинцом, определили изотопные отношения свинца в почвах и других объектах, связанных с почвой потоками вещества. Представленные данные (рис. 7) свидетельствуют о сложной и неоднозначной картине загрязнения свинцом в городе. Суммарный изотопный состав почвенного свинца формируется под влиянием трех основных факторов: наследованием от почвообразующих пород, выбросов ТЭЦ и продуктов сгорания этилированного бензина.

Изотопный состав свинца, извлеченного из почв ацетатно-аммонийным буфером существенно отличается от изотопного состава валового почвенного свинца и приближается к изотопному составу свинца из золы ТЭЦ. Скорее всего, свинец из золы ТЭЦ представлен менее устойчивыми к воздействию использованных нами экстрагирующих растворов соединениями, чем «бензиновый» свинец. Это может также быть связано с тем, что свинец из золы ТЭЦ в составе современных атмосферных выпадений не успевает трансформи-

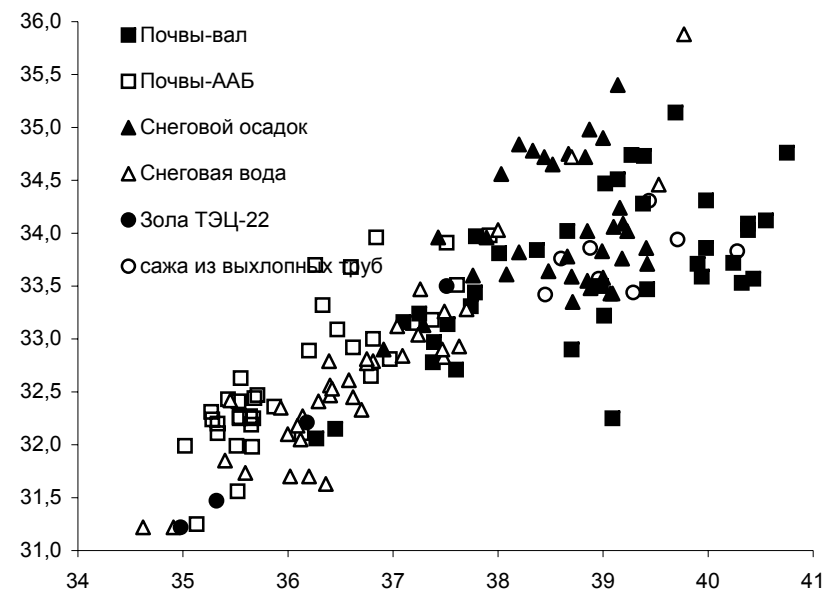


Рис. 7. Изотопные отношения свинца в различных объектах ЮВАО, г. Москва.

роваться в соединения, характерные для почв, тогда как Pb из этилированного бензина за годы, прошедшие после прекращения его использования, успел трансформироваться.

Анализ изотопного состава свинца снега показал существенные различия между снеговой водой и нерастворимым остатком. Изотопный состав свинца снеговой воды из всех исследованных объектов ближе всего к изотопному составу элемента из золы ТЭЦ. Таким образом, в зимний период, когда выбросы ТЭЦ максимальны, они являются основным источником современного поступления свинца на исследованную территорию. Анализ уличной пыли показал, что и в остальные периоды года ситуация качественно не меняется. Изотопный состав свинца нерастворимого снегового остатка приближается к составу валового почвенного свинца и свинца из состава автомобильных выбросов.

Рентгенофлуоресцентный анализ

При облучении атома излучением рентгеновской трубки рентгеновский квант способен выбить электрон с какой-нибудь электронной оболочки атома (K , L , M , ...), когда энергия кванта превышает энергию связи электрона. При этом на соответствующей электронной оболочке образуется вакансия, которая заполняется при переходе электрона с более высокой энергетической оболочки на вакантное место, что сопровождается излучением характеристического рентгеновского кванта. В соответствии с названием вакантной оболочкой возникают K , L , M , ...-серии характеристических линий. Преимущество рентгеновских спектров по сравнению с оптическими – простота и независимость энергий линий от состояния атома: нейтрален он или ионизован (Пуховский, Пуховская, 2010).

Классический рентгенофлуоресцентный анализ. Проблемы, решаемые при определении макроэлементов и тяжелых редких металлов/металлоидов, существенно различны. Проблема определения макроэлементов заключается в зависимости аналитического сигнала от минерального и гранулометрического составов пробы. В настоящее время рекомендуют готовить пробу для анализа макроэлементов путем сплавления ее с флюсом, когда получается твердый раствор, лишенный особенностей минерального состава (Борходоев, 1999; Ревенко, 1994). Для увеличения точности измерения интенсивностей спектральных линий макроэлементов используют анализаторы с волновым разрешением. При соблюдении этих условий погрешность анализа макроэлементов оказывается на уровне III категории точности по требованиям Научного совета по аналитическим методам.

У энергодисперсионных анализаторов в области энергий линий макроэлементов (1–6.5 кэВ) разрешающая способность на порядок хуже (Савичев, 2007). Трудности возникают особенно при анализе порошковых проб. Наилучшие по-

казатели разрешающей способности энергодисперсионных детекторов рентгеновского излучения составляют 120–140 эВ.

Для тяжелых элементов вследствие высоких энергий их характеристических линий (>7 кэВ) отсутствует зависимость аналитического сигнала от минерального и гранулометрического составов пробы. Это было показано при анализе тяжелых элементов на анализаторах с волновым разрешением (Айсуева и др., 2003; Борходоев, 1996; Ревенко и др., 2006). Поэтому достаточно простейшей пробоподготовки – порошок пробы массой ~ 3 г насыпается в кювету с полистироловым дном толщиной ~ 5 мкм. В отличие от анализа легких элементов рабочий объем не требует вакуумирования. Как и при нейтронно-активационном анализе, нет потерь элементов и привнесения посторонних.

Сравнение волновых и энергодисперсионных анализаторов в зависимости от энергии характеристических линий анализируемых элементов показало следующее (Potts и др., 1985). Если в области энергий 1–5 кэВ разрешающая способность волновых анализаторов на порядок лучше энергодисперсионных, то в диапазоне 5–8 кэВ это отношение близко к трем, а начиная с 8–10 кэВ разрешающие способности волновых и энергодисперсионных анализаторов практически одинаковы, и условия анализа редких тяжелых металлов почти равны на анализаторах обоих типов (Савичев и др., 1988, 2000; Potts et al., 1984).

Верхняя граница диагностируемых тяжелых металлов по K -линиям определяется материалом анода рентгеновской трубки и напряжением источника ее питания. Для обычных используемых материалов анода ситуация такая. Для молибдена при напряжении 30 кВ последний анализируемый элемент – Zr (Савичев и др., 1988). Для родия и серебра при напряжении 35 кВ последний элемент Nb (Савичев и др., 2000). K -линии более тяжелых элементов при данных материалах анода эффективно возбуждаться не могут.

Предел обнаружения большинства тяжелых металлов по *K*-линиям в почвах при времени накопления спектра в течении 100–200 с составляет ~ 10 мг/кг, и он снижается пропорционально корню квадратному от времени (Margolin и др., 1985). Дальнейшее улучшение предела обнаружения связано с применением поляризованного излучения в качестве возбуждающего (Ревенко и др., 2002), синхротронного излучения (Phedogin и др., 2000; Philippot и др., 1998) и анализаторов с полным внешним отражением (Ревенко, 2008), что приводит к существенному удорожанию как анализатора, так и самого анализа.

Для построения уравнений связи интенсивности спектральной линии от концентрации анализируемого элемента применяют два подхода: способ фундаментальных параметров (Большаков и др., 1982) и способ стандарта-фона (Савичев и др., 1988, 2000). В первом способе аналитическим параметром является интенсивность спектральной линии, исправленная на ее полное поглощение в пробе. Существенный недостаток такого подхода – необходимость знания макросостава пробы. В способе стандарта-фона аналитическим параметром является отношение интенсивности спектральной линии к интенсивности некогерентно рассеянного возбуждающего излучения. Такой подход не требует предварительного знания макросостава образца.

Таким образом, по характеристическим *K*-линиям при возбуждении образца излучением рентгеновской трубки возможна диагностика редких тяжелых металлов: Ga, Y, Zr, Nb. Из тяжелых металлоидов определяют содержание As. Определение Ge, Se, Mo (хотя *K*-линии этих элементов попадают в область эффективного возбуждения) ограничено из-за их низкого кларка в почвах. Расширение списка редких тяжелых металлов при традиционном способе возбуждения возможно при использовании *L*-линий в качестве аналитических. Однако интенсивность их существенно ниже, чем *K*-линий, и более слабые *L*-линии перекрываются с яркими *K*-

линиями других элементов. Традиционно диагностируемый элемент по *L*-линиям – Pb (Савичев и др., 1988, 2000). Диагностику Pb ведут по *L_β*-линии из-за практически полного совпадения энергий линий свинца *L_α* и мышьяка *K_α*.

В почвах положительных геохимических аномалий оказывается возможной диагностика элементов по *L_α*-линиям ряда редких тяжелых металлов: Hf, Ta, Th, U (Водяницкий и др., 2010а, 2011б). Их определение стало доступным после решения двух проблем. Фактор наложения спектральных линий решается процедурой деконволюции спектра. Отсутствие эталонных образцов с концентрациями диагностируемых элементов в нужном диапазоне в некоторых случаях преодолено поиском соответствия коэффициентов связи между интенсивностью спектральной линии и концентрацией для элементов, *K*- и *L*-линии которых близки по энергиям. При этом диагностика Hf, Ta, Th, U ограничивается, с одной стороны, малым кларком этих тяжелых металлов, а с другой, мешающим наложением линий других элементов: Cu, Rb, Sr.

Рентгенорадиометрический анализ. Существенно расширить список диагностируемых редких тяжелых металлов по *K*-линиям можно за счет разновидности рентгенофлуоресцентного анализа – рентгенорадиометрического, когда спектр образца возбуждается излучением радиоизотопного источника (Плотников и др., 1973). Основных радиоизотопных источников для рентгенорадиометрического анализа четыре: 1) ⁵⁵Fe – энергия линии излучения 5.95 кэВ, период полураспада 2.74 года, 2) ²³⁸Pu – 13.61 кэВ, период полураспада 87.74 года, 3) ¹⁰⁹Cd – 22.10 кэВ, период полураспада 1.27 года, 4) ²⁴¹Am – 59.48 кэВ, период полураспада 432.5 года. Возбуждение образца первыми тремя источниками по энергии излучаемых ими линий соответствует возбуждению трубками с Mn-, Rb- и Ag-анодами и не позволяет расширить список диагностируемых редких тяжелых металлов.

Несомненный интерес представляет применение ²⁴¹Am-источника, благодаря высокой энергии излучаемой им линии

и возможности повысить энергетический диапазон линий. В этой связи масса анализируемой пробы должна быть увеличена до ~ 8 г. Преимущества изотопного источника ^{241}Am по сравнению с рентгеновской трубкой: большая энергия излучения, почти не доступная рентгеновским трубкам; высокая монохроматичность излучения, т.е. большое отношение интенсивности линии излучения к континууму; высокая стабильность излучения (большой период полураспада) и малые геометрические размеры. К недостаткам изотопных источников можно отнести: малую интенсивность излучения – стандартная интенсивность источника – $1\text{Ки} = 3.7 \cdot 10^{10}\text{с}^{-1}$; излучение источника невозможно «выключить» как рентгеновскую трубку, его можно только экранировать.

Одна из первых работ по использованию с Am -источника посвящена определению Ce в фосфатных рудах при высоком содержании церия – несколько десятых долей процента (Боярко, 2003). В дальнейшем список определяемых элементов в почвах расширился до La и Ce , а предел обнаружения снизился до 8–10 мг/кг, что потребовало увеличить время накопления спектра до 15–20 мин (Лозовицкий и др., 2002; Savichev, Vodyanitskii, 2009). Нами применен рентгенорадиометрический анализ для диагностики легких лантанидов в фоновых почвах подзолистого ряда (Водяницкий и др., 2011а), почвах положительных геохимических аномалий (Водяницкий и др., 2010а, 2011б), техногенно загрязненных почвах (Водяницкий и др., 2010б, 2011в).

Диагностика редкоземельных тяжелых металлов La и Ce в почвах рентгенорадиометрическим способом облегчается за счет ряда факторов: отсутствует наложение мешающих компонентов линий других элементов; имеется достаточное количество эталонных образцов на эти элементы – ими могут служить стандартные образцы почв и горных пород. Кларки самых легких лантанидов La и Ce в почвах достаточно велики: 26 и 49 мг/кг, поэтому их диагностика может вестись на уровне кларка и ниже.

Однако ситуация ухудшается при анализе более тяжелых лантанидов: Pr , Nd , Sm . Во-первых, на их аналитические линии налагаются β -компоненты линий самых легких лантанидов, а также бария. Неучет наложения линий мешающих элементов приводит к ошибке: завышенному содержанию Nd в почве (Лозовицкий и др., 2002). Во-вторых, количество эталонных образцов Pr , Nd , Sm совершенно недостаточно для построения надежных градуировочных кривых. Недавно эти проблемы нами решены (Савичев, Водяницкий, 2010, 2011). Проблема наложения спектральных линий не может быть полностью преодолена процедурой деконволюции спектра, так как отношение α - и β -компонентов оказалось не постоянным, а подверженным матричному эффекту. Вследствие этого подбор отношения проводился отдельно для каждого образца. Недостаточное количество эталонных образцов преодолено применением обобщенной градуировочной кривой, так как доказано, что градуировочная кривая практически одинакова для целой группы элементов: La , Ce , Pr , Nd , Sm . Кроме физического обоснования эта гипотеза подтверждена на эталонных образцах. Почвенные кларки для этой группы элементов существенно ниже (мг/кг): 7.6 (Pr), 19 (Nd), 4.8 (Sm). Чтобы диагностировать Pr и Sm при их содержании в почвах хотя бы на уровне кларка необходимо увеличивать время набора спектра до 1.5–2 ч.

Для диагностики тяжелых лантанидов Eu , Gd , Tb , Dy потребовалось решить две проблемы – перекрытие линий и отсутствие эталонных образцов. Для решения этих проблем нами разработана методика рентгенорадиометрического анализа тяжелых лантанидов иттриевой группы Eu , Gd , Tb , Dy в почвах при их содержании выше кларкового (Савичев, Водяницкий, 2011). В ходе разработки методики были созданы искусственные эталонные образцы, содержащие Eu , Gd и Dy , необходимые для построения градуировочных графиков. Итоговые спектры почв расшифровывались путем деконволюции для получения истинных интенсивностей линий. Эта

методика позволила достичь высокой точности измерений: предел обнаружения данных тяжелых лантанидов – 5 мг/кг. Методика пригодна для определения повышенного содержания лантанидов в почвах и железо-марганцевых конкрециях, обогащенных ими. С помощью этой методики можно выявлять особенности распределения тяжелых лантанидов в зависимости от литогенных и антропогенных факторов, а также выявлять их положительные природные и техногенные аномалии.

Таким образом, рентгенофлуоресцентный и рентгенорадиометрический методы анализа тяжелых металлов и металлоидов, несмотря на невысокую чувствительность, позволяют решать целый ряд задач по изучению их содержания в различных объектах: от золы торфа до почв в природных и техногенных геохимических аномалиях (Водяницкий, Горячкин и др., 2011; Водяницкий, Косарева и др., 2010а; Водяницкий, Савичев, 2011в; Водяницкий, Савичев, Трофимов и др., 2011; Пуховский, Пуховская. 2010; Савичев, Водяницкий, 2010; Савичев, Водяницкий, 2011; Савичев, Сорокин, 2000; Savichev, Vodyanitskii, 2009).

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ

Методы определения валового содержания тяжелых металлов

Валовое содержание тяжелых металлов является одним из основных показателей химического состава, используемых при экологическом мониторинге почв. Валовое содержание используют при определении степени загрязнения почв как для сравнения с фоновыми уровнями или ПДК, так и для определения доли каких-либо форм соединений тяжелых металлов. Использование классических приемов разложения почв для дальнейшего определения валового содержания тяжелых металлов сейчас уже является тормозом. Оно либо не обеспечивает высокой производительности аналитических работ, либо ведет к существенным аналитическим ошибкам вследствие потери элементов в ходе анализа или возникновения матричного эффекта. Почти полное отсутствие в России общепринятых и доступных аттестованных методик, позволяющих в высокой воспроизводимостью провести эффективное разложение почвенных проб для последующего валового анализа, приводит к получению результатов, не вполне соответствующих реальности, к неверной оценке степени загрязнения почв.

Правило аналитической химии, гласящее, что «определение валового содержания элемента требует его полного перевода в раствор» на протяжении многих десятилетий являлось руководством к действию почвоведов-химиков и привело к адаптации для использования в почвоведении методов, разработанных первоначально для других объектов (например, геологических). До сих пор во многих лабораториях применяются методы сплавления почв со щелочными реа-

гентами. Их описания традиционно приводятся почти во всех руководствах по химическому анализу почв, в том числе самых последних. Необходимость разрушения таких химически устойчивых компонентов, как кварц и алюмосиликаты, требует применения к пробам очень жесткого воздействия, связанного с термической обработкой (при этом возможны потери летучих соединений тяжелых металлов) и к добавлению в систему большого количества реагентов, способствующих разложению почвы, но делающих невозможным определение ряда элементов. В связи с этим получило распространение неполное кислотное разложение почв.

Рассмотрим различия в извлечении тяжелых металлов из почвы при неполном кислотном разложении с использованием микроволнового разложения в автоклавах среднего давления (до 30 атм.) и при кипячении в открытой посуде. Полученные для дерново-подзолистой почвы, чернозема выщелоченного и сильно загрязненного тяжелыми металлами индустризема результаты приведены в табл. 3 (определения выполнены в десятикратной повторности).

Результаты показывают значительно большее извлечение ряда элементов при использовании лабораторной микроволновой печи. В первую очередь это связано с более жестким воздействием на почву при использовании автоклавов (из-за повышенного давления температура внутри автоклавов поднимается выше обычной температуры кипения кислот, микроволновое излучение свободно проникает через материал автоклава и воздействует непосредственно на пробу). При разложении кипячением в смеси кислот в открытой посуде занижение результатов может происходить как из-за потерь элементов при улетучивании (например, As), так и вследствие вторичного поглощения таких металлов, как Cr, Mn, Fe, Co, Ni, нерастворимым остатком почвы, содержащим большое количество активных частиц (гидр)гидроксидов железа.

Таблица 3. Извлечение тяжелых металлов из почв при разных способах неполного кислотного разложения (над чертой – среднее, мг/кг, под чертой – 95% доверительный интервал)

| Разложение | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | As | Cd | Pb |
|---|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Дерново-подзолистая почва | | | | | | | | | | |
| 1:1 HNO ₃ в микроволновой печи | 11.98 | 836.0 | 11999 | 6.37 | 7.62 | 8.40 | 38.82 | 1.89 | 0.22 | 14.84 |
| Кипячением со смесью 3:1 HNO ₃ и HClO ₄ | 0.92 | 67.4 | 859 | 0.43 | 0.44 | 0.60 | 2.60 | 0.12 | 0.01 | 1.24 |
| 1:1 HNO ₃ в микроволновой печи | 2.35 | 101.0 | 3493 | 1.35 | 5.68 | 8.89 | 38.87 | 0.45 | 0.22 | 15.97 |
| Кипячением со смесью 3:1 HNO ₃ и HClO ₄ | 0.16 | 16.5 | 765 | 0.20 | 0.38 | 0.45 | 3.17 | 0.07 | 0.02 | 0.40 |
| Чернозем выщелоченный | | | | | | | | | | |
| 1:1 HNO ₃ в микроволновой печи | 37.81 | 863.9 | 22803 | 9.57 | 25.16 | 21.65 | 50.19 | 4.47 | 0.12 | 12.15 |
| Кипячением со смесью 3:1 HNO ₃ и HClO ₄ | 2.97 | 16.5 | 863 | 0.23 | 0.60 | 0.35 | 1.36 | 0.16 | 0.01 | 0.44 |
| 1:1 HNO ₃ в микроволновой печи | 5.14 | 73.7 | 4583 | 1.37 | 9.86 | 22.47 | 50.56 | 0.81 | 0.22 | 12.26 |
| Кипячением со смесью 3:1 HNO ₃ и HClO ₄ | 0.34 | 7.68 | 539 | 0.17 | 0.69 | 1.52 | 6.37 | 0.11 | 0.03 | 0.90 |
| Индустризем | | | | | | | | | | |
| 1:1 HNO ₃ в микроволновой печи | 566.2 | 235.5 | 12780 | 6.48 | 69.76 | 245.0 | 1075 | 17.65 | 19.77 | 99.53 |
| Кипячением со смесью 3:1 HNO ₃ и HClO ₄ | 20.3 | 8.1 | 401 | 0.21 | 2.43 | 8.3 | 36 | 0.54 | 0.54 | 1.99 |
| 1:1 HNO ₃ в микроволновой печи | 286.0 | 136.6 | 10761 | 5.33 | 67.08 | 254.6 | 1047 | 12.24 | 17.78 | 102.8 |
| Кипячением со смесью 3:1 HNO ₃ и HClO ₄ | 44.4 | 26.3 | 1557 | 0.72 | 6.23 | 14.3 | 19.74 | 1.73 | 0.77 | 2.0 |

Наши исследования показали, что тяжелые металлы по своей извлекаемости из почвы при кислотном разложении делятся на несколько групп в зависимости от своих химических свойств и форм нахождения в почве.

В табл. 4 приведены результаты определения методом ИСП-МС содержания тяжелых металлов в аттестованных стандартных образцах почв СП-1 (чернозем), СП-2 (дерново-подзолистая почва) и СП-3 (светло-каштановая почва) после кислотного разложения 1:1 HNO₃, 1:3 HNO₃ + HCl (царская водка, ЦВ) и HF + ЦВ в микроволновой печи в двадцатикратной повторности. Было проведено определение 53-х элементов (скандия, титана, тяжелых металлов и металлоидов). В таблице приведены данные только по тем из них, чье содержание в стандартных образцах известно. Сравнивая полученные результаты (средние значения и их 95% доверительные интервалы) с аттестованным содержанием элементов, можно выявить следующие закономерности.

Такие элементы, как V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb, Hg, Th, U (а также As, Se, Cd, содержание которых в исследованных стандартных образцах почв не аттестовано), одинаково хорошо переходят в раствор при всех вариантах кислотного разложения. Эти элементы (за исключением V, Se, Th и U) наиболее хорошо изучены. Их содержание в почве при оценке химического загрязнения контролируется наиболее часто. Для оптимизации выполнения анализа и минимизации возможных погрешностей, связанных с избыточным воздействием на почву, при определении валового содержания этих элементов в аналогичных почвах можно рекомендовать их микроволновое разложение 1:1 азотной кислотой. Остальные химические элементы из группы тяжелых металлов при данном варианте неполного кислотного разложения извлекаются из почвы не полностью (например, Sr, Ba, Mo, Sb, лантаниды), либо не извлекаются вообще (например, элементы платиновой группы).

Таблица 4. Содержание элементов в стандартных образцах почвы после микроволнового кислотного разложения (над чертой – среднее, мг/кг, под чертой – 95% доверительный интервал)

| Элемент | Аттестовано | 1:1 HNO ₃ | ЦВ | HF+ЦВ |
|----------------------------------|-------------|----------------------|-------------------|--------------------|
| СП-1 (чернозем) | | | | |
| Sc | 12/1 | 8.36/0.21 | 9.49/0.93 | 10.15/0.84 |
| Ti | 4493/120 | 411.2/37.9 | 1771/104 | 4755/722 |
| V | 77/8 | 78.13/2.98 | 67.1/2.88 | 76.0/2.1 |
| Cr | 82/5 | 76.78/0.86 | 78.0/4.27 | 90.7/9.6 |
| Mn | 596.0/15.5 | 600.4/47.4 | 576.8/14.3 | 544.2/34.1 |
| Fe | 34290/450 | 32340/1072 | 33418/667 | 34513/646 |
| Co | 10/1 | 11.68/0.53 | 9.65/0.26 | 11.21/1.92 |
| Ni | 33/3 | 34.70/1.41 | 28.23/2.63 | 30.59/2.81 |
| Cu | 22/1 | 20.92/0.78 | 20.80/0.86 | 22.65/0.10 |
| Zn | 52/2 | 55.58/2.60 | 56.23/2.94 | 55.48/2.35 |
| Ge* | 1/– | 0.44/0.05 | 0.81/0.07 | 0.97/0.27 |
| Sr | 130/20 | 64.58/2.35 | 59.7/1.49 | 98.45/20.30 |
| Y* | 39/– | 17.09/0.35 | 18.8/0.99 | 19.28/1.26 |
| Zr | 450/50 | 21.29/0.74 | 40.5/5.55 | 428.2/94.4 |
| Mo | 1/0.1 | 0.41/0.02 | 0.60/0.04 | 1.33/0.75 |
| Ag* | 0.4/– | 0.37/0.03 | 0.26/0.06 | 0.42/0.07 |
| Ba | 430/70 | 253.4/9.9 | 190.5/5.6 | 377.4/96.5 |
| La* | 38/3 | 28.78/0.66 | 35.80/0.72 | 35.80/0.72 |
| Ce** | 90(60)/– | 58.98/0.68 | 66.90/1.19 | 65.69/1.31 |
| Nd* | 40/– | 27.10/0.39 | 30.74/0.38 | 30.70/0.29 |
| Sm* | 10/– | 5.29/0.10 | 6.08/0.13 | 5.99/0.14 |
| Eu* | 2/– | 0.88/0.02 | 1.68/0.13 | 1.71/0.20 |
| Yb | 4.0/0.9 | 1.12/0.05 | 4.71/0.54 | 3.79/0.51 |
| Lu* | 0.8/– | 0.13/0.01 | 0.66/0.11 | 0.72/0.13 |
| Ta** | 1(5)/– | 0.01/0.00 | 0.01/0.00 | 2.52/0.59 |
| Hg* | 0.1/– | 0.14/0.02 | 0.15/0.08 | 0.16/0.04 |
| Pb | 16/3 | 18.38/0.63 | 14.60/0.31 | 17.15/0.30 |
| Th** | 10(20)/– | 10.44/0.46 | 10.63/0.31 | 12.50/0.76 |
| U* | 3/– | 2.64/0.06 | 2.37/0.58 | 2.94/0.09 |
| СП-2 (дерново-подзолистая почва) | | | | |
| Sc | 9.4/1.4 | 6.38/0.54 | 9.35/0.71 | 9.64/0.85 |
| Ti | 5031/180 | 376.0/12.5 | 2037/188 | 5099/611 |

| Элемент | Аттестовано | 1:1 HNO ₃ | ЦВ | HF+ЦВ |
|--------------------------------|-------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| V | 64/7 | 63.96 /2.37 | 60.90 /2.06 | 65.7 /1.7 |
| Cr | 84/8 | 80.74 /1.37 | 77.04 /2.90 | 82.0 /5.3 |
| Mn | 542/15 | 528.3 /26.2 | 515.5 /15.1 | 515.9 /20.1 |
| Fe | 26820/450 | 28758 /788 | 27894 /553 | 26205 /484 |
| Co | 10/1 | 9.37 /0.38 | 9.22 /0.31 | 10.31 /0.40 |
| Ni | 25/2 | 22.34 /0.68 | 23.51 /0.46 | 23.45 /0.42 |
| Cu | 17/1 | 15.84 /0.74 | 15.86 /0.33 | 17.73 /0.70 |
| Zn | 45/6 | 46.35 /2.46 | 42.54 /1.29 | 46.96 /3.93 |
| Ge* | 1/– | 0.37/0.04 | 0.82 /0.05 | 0.84 /0.21 |
| Sr | 120/20 | 68.11/2.85 | 79.13/1.08 | 111.5 /8.9 |
| Y* | 27/3 | 12.11/0.76 | 14.25/1.02 | 12.80/0.68 |
| Zr | 540/70 | 34.40/1.28 | 51.40/8.08 | 489.7 /107.6 |
| Mo | 1/0.2 | 0.07/0.03 | 0.43/0.02 | 1.17 /0.21 |
| Ag* | 0.5/– | 0.40 /0.08 | 0.39 /0.14 | 0.49 /0.18 |
| Ba | 530/90 | 95.10/21.60 | 119.26/5.73 | 391.48 /97.5 |
| La* | 33/– | 27.18/0.71 | 30.45 /0.90 | 32.39 /1.13 |
| Ce** | 90(60)/– | 58.46 /1.32 | 62.11 /2.20 | 62.03 /1.18 |
| Nd* | 30/– | 24.15 /0.46 | 26.54 /0.75 | 26.95 /0.81 |
| Sm* | 8/– | 5.36 /0.08 | 7.00 /0.16 | 7.01 /0.13 |
| Eu* | 4/– | 1.61 /0.02 | 2.78 /0.25 | 2.81 /0.16 |
| Yb | 3.1/0.1 | 0.80/0.09 | 2.91 /0.11 | 2.95 /0.16 |
| Lu* | 0.5/– | 0.08/0.01 | 0.38 /0.02 | 0.46 /0.04 |
| Ta | 1(9)/– | 0.02/0.00 | 0.09/0.10 | 2.65 /0.11 |
| Hg* | 0.09/– | 0.09 /0.05 | 0.10 /0.02 | 0.14 /0.02 |
| Pb | 14/1 | 12.87 /0.45 | 12.49 /0.80 | 15.64 /0.88 |
| Th** | 5(20)/– | 8.32 /0.36 | 11.54 /0.33 | 10.12 /0.49 |
| U* | 5/– | 4.76 /0.09 | 4.56 /0.06 | 4.20 /0.06 |
| СП-3 (светло-каштановая почва) | | | | |
| Sc | 14/2 | 11.92 /0.51 | 10.91 /0.63 | 12.46 /0.54 |
| Ti | 4372.759.9 | 441.5/54.3 | 1795/108.2 | 4440 /49.35 |
| V | 110/10 | 109.4 /3.4 | 98.99 /3.40 | 106.8 /4.2 |
| Cr | 140/10 | 145.23 /2.60 | 130.7 /3.16 | 127.0 /19.6 |
| Mn | 712/155 | 761.0 /21.4 | 672.7 /17.45 | 657.4 /55.3 |
| Fe | 44190/360 | 43009 /976 | 44231 /768.7 | 44865 /1950 |
| Co | 14/1 | 13.32 /0.38 | 13.90 /0.33 | 14.97 /0.42 |
| Ni | 56/4 | 53.78 /1.82 | 56.39 /1.16 | 52.94 /0.98 |
| Cu | 30/1 | 28.64 /0.76 | 29.21 /0.69 | 31.74 /0.78 |

| Элемент | Аттестовано | 1:1 HNO ₃ | ЦВ | HF+ЦВ |
|---------|-------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| Zn | 73/2 | 75.84 /2.32 | 74.06 /3.24 | 75.91 /4.90 |
| Ge* | 1/– | 0.39/0.02 | 0.92 /0.60 | 0.91 /0.12 |
| Sr | 160/30 | 80.20/3.13 | 78.06/1.87 | 165.2 /26.2 |
| Y | 28/2 | 17.32/0.55 | 17.27/0.59 | 17.52/0.74 |
| Zr | 300/20 | 31.68/0.62 | 33.95/3.06 | 281.8 /74.7 |
| Mo | 1.1/0.2 | 0.33/0.03 | 0.57/0.04 | 1.05 /0.05 |
| Ag* | 0.5/– | 0.46/0.06 | 0.48 /0.10 | 0.53 /0.03 |
| Ba | 470/60 | 185.7/13.7 | 203.5/8.20 | 354.2 /68.9 |
| La* | 37/– | 25.91/0.74 | 34.74 /2.53 | 33.16 /2.76 |
| Ce** | 90(50)/– | 52.89 /1.26 | 57.81 /2.20 | 66.59 /1.97 |
| Nd* | 30/– | 24.38/0.46 | 26.49 /0.81 | 27.24 /0.93 |
| Sm* | 10/– | 4.77/0.10 | 5.20 /0.17 | 5.26 /0.19 |
| Eu* | 30/– | 0.92/0.02 | 1.10 /0.04 | 1.10 /0.05 |
| Yb | 3.2/0.4 | 1.09/0.05 | 2.61 /0.26 | 2.71 /0.19 |
| Lu* | 0.4/– | 0.27/0.01 | 0.29 /0.09 | 0.29 /0.11 |
| Ta** | 0.7(4) | 0.01/0.00 | 0.02/0.01 | 2.81 /0.09 |
| Hg* | 0.07/– | 0.11 /0.04 | 0.11 /0.06 | 0.07 /0.04 |
| Pb | 16/3 | 15.78 /0.70 | 15.81 /0.43 | 16.10 /0.42 |
| Th** | 9(20)/– | 8.25 /0.33 | 10.62 /0.36 | 9.04 /0.21 |
| U* | 2/– | 1.83 /0.08 | 1.84 /0.05 | 1.87 /0.08 |

* Приведены ориентировочные значения.

** Приведены ориентировочные значения, полученные разными методами.

Примечание. Прочерк – данные отсутствуют; жирным шрифтом выделены элементы, содержание которых соответствует аттестованному для данного стандартного образца.

Металлы Sc, Y, Sn, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu (а также Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, содержание которых в стандартных образцах не аттестовано) удовлетворительно извлекаются из почвы при микроволновом разложении царской водкой.

Наконец, в третью группу элементов попадают Ti, Ge, Sr, Zr, Mo, Ba, Ta, W, а также Nb, Ru, Rh, Pd, Sb, Te, Hf, Re, Ir, Pt, Au. Причины трудного извлечения из почв данных элементов различны. Ti, Ge, Zr, Ta, W, Re находятся в ней преимущественно в составе устойчивых минералов, не разла-

гаемых царской водкой или азотной кислотой. Для их извлечения из почвы обязательно использование фтористоводородной кислоты. Для извлечения из почвы платиноидов Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, а также Hf, помимо необходимости полного разрушения силикатной матрицы, нужно обязательное использование царской водки для образования хлоридных комплексов, удерживающих эти элементы в растворе.

Таким образом, результаты определения содержания тяжелых металлов и металлоидов, полученные с помощью разных методов, не одинаковы. Нельзя однозначно выделить один универсальный метод, который был бы прост в использовании и позволял получать наиболее точные результаты для всех элементов. Полное разложение почв при сплавлении не всегда гарантирует полный перевод в раствор химического элемента из-за потерь вследствие улетучивания (As) или соосаждения с кремнекислотой (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) при удалении матрицы. Большое количество выполняемых операций и большая длительность анализа приводят к накоплению значительной ошибки. Все это делает сплавление неэффективным и нежелательным для определения тяжелых металлов.

Использование различных вариантов микроволнового кислотного разложения почв должно выполняться в зависимости от набора изучаемых элементов. Неполное кислотное разложение, в случае анализа ограниченного набора тяжелых металлов, позволяет упростить процедуру разложения, сократить общее время выполнения анализа, отказаться от использования вредных химических реагентов без ущерба качеству получаемых результатов.

Методы последовательных селективных вытяжек

Эти методы часто называют также методами фракционирования соединений тяжелых металлов в почве. Используют экстрагирующие реактивы, растворяющие отдельный почвенный компонент, либо разрушающих определенный тип

связи ионов металлов с фазами-носителями. В результате обработки почвы в растворы переходят ионы и соединения тяжелых металлов, которые, как предполагается, можно объединить в одну совокупность, называемую фракцией или группой соединений тяжелых металлов.

Данные, полученные в ходе фракционирования, позволяют:

- 1) оценить и разделить антропогенное и естественное содержание тяжелых металлов в почве;
- 2) оценить подвижность тяжелых металлов и способность их закрепления в почве;
- 3) прогнозировать способность почвы закреплять дополнительное количество тяжелых металлов в условиях возрастающей антропогенной нагрузки.

Обычно тяжелые металлы фракционируют путем последовательного извлечения фракций из одной навески почвы, отделяя жидкую фазу от осадка почвы центрифугированием. При этом начинают с наиболее «слабого» экстрагирующего раствора и заканчивают наиболее «сильным». Так как почва содержит разные соединения тяжелых металлов, то с помощью последовательных вытяжек невозможно добиться 100%-ной селективности фракционирования. В каждую из вытяжек неизбежно переходит часть соединений тяжелых металлов из других фракций.

Одними из первых были предложены методики McLaren, Crawford (1973) и Tessier et al. (1979). В последние годы предпочтение большинства ученых отдается методике фракционирования, разработанной в Бюро эталонов Европейского Союза (методика BCR) (Ma, Uren, 1993). Помимо этого, на сегодняшний день существуют десятки других методов фракционирования, обычно представляющих собой варианты и комбинации трех перечисленных выше (Filgueiras et al., 2002; Gleyzes et al., 2002).

Все существующие методы фракционирования основаны на предположении, что в почвах присутствуют следующие группы соединений или фракции тяжелых металлов:

- 1) водорастворимые соединения тяжелых металлов;
- 2) обменные катионы тяжелых металлов;
- 3) катионы тяжелых металлов, специфически сорбированные различными почвенными компонентами;
- 4) тяжелые металлы, связанные с органическими соединениями;
- 5) тяжелые металлы, связанные с оксидами/гидроксидами железа и марганца;
- б) тяжелые металлы, прочно связанные в структуре устойчивых минералов (остаточная фракция).

При перемещении по этому списку сверху вниз происходит как увеличение прочности связи фракции тяжелых металлов с почвой, так и уменьшение подвижности элементов, входящих в состав этих фракций.

Водорастворимая и обменная фракции представляют собой наиболее подвижные и биологически доступные формы соединений тяжелых металлов в почвах. Специфически сорбированная фракция занимает промежуточное положение. Фракции тяжелых металлов, связанных с органическим веществом и оксидами/гидроксидами железа и марганца, включают в себя металлы, прочно связанные со своими фазами-носителями, не участвующие в миграции и биологическом поглощении без сильного воздействия на них или их полного разрушения. Металлы, составляющие остаточную фракцию, связаны настолько прочно, что не могут принимать участие в большинстве почвенных процессов.

Необходимо обратить внимание, что в приведенном выше перечне фракций тяжелых металлов отсутствуют такие группы соединений, как индивидуальные минералы тяжелых металлов, которые могут быть унаследованы от почвообразующих пород (например, карбонаты), а также соединения техногенного происхождения (например, оксиды, сульфиды).

Отсутствие отдельной фракции, куда попадали бы при фракционировании соединения тяжелых металлов техногенного происхождения, является недостатком всех существующих химических методов фракционирования. Это снижает информативность и усложняет интерпретацию результатов анализа загрязненных тяжелыми металлами почв. Однако этот недостаток не является критическим.

Экстрагирующие растворы, используемые в основных методах фракционирования и порядок извлечения фракций, приведены в табл. 5.

Рассмотрим последовательно особенности извлечения из почв фракций тяжелых металлов, обращая особое внимание на возможные источники ошибок как при проведении анализа, так и при интерпретации получаемых результатов.

Водорастворимая фракция тяжелых металлов. Выделение данной фракции является целесообразным только в почвах, испытывающих очень сильное техногенное воздействие. Во фракцию входят три основные группы соединений: 1) легкорастворимые соединения тяжелых металлов; 2) растворимые в воде комплексные соединения тяжелых металлов с различными органическими и неорганическими лигандами; 3) труднорастворимые соединения тяжелых металлов, растворяющиеся в воде в соответствии со своими произведениями растворимости.

После извлечения из почвы первых групп соединений концентрация тяжелых металлов в последующих водных вытяжках быстро снижается, но не падает до нуля, что связано с существованием равновесия между тяжелыми металлами в растворе и в составе твердых фракций (рис. 8). Выделение тяжелых металлов, переходящих в водную вытяжку, путем многократной последовательной обработки почвы водой может приводить вследствие этого к получению завышенных результатов, не имеющих ничего общего с содержанием в почве собственно легкорастворимых соединений.

Таблица 5. Экстрагирующие растворы, используемые при последовательном фракционировании

| № | Название фракции | Метод McLaren & Crawford с изменениями (Ладонин, 1995) | Метод Tessier et al. (1979) | Метод BCR (Ma, Uren, 1995) |
|---|---|---|--|---|
| 1 | Водорастворимая | H ₂ O | Не выделяется | |
| 2 | Обменная | 0.05 М Ca(NO ₃) ₂ | 1 М MgCl ₂ | 0.11 М CH ₃ COOH, pH 3 |
| 3 | Специфически сорбированная | 2.5% CH ₃ COOH | 1 М CH ₃ COONa + CH ₃ COOH, pH 5 | |
| 4 | Связанная с органическим веществом | K ₄ P ₂ O ₇ , pH 11 | 30% H ₂ O ₂ + 0.02 М HNO ₃ затем 3.2 М CH ₃ COONH ₄ | 27% H ₂ O ₂ + 1М CH ₃ COONH ₄ |
| 5 | Связанная с оксидами и гидроксидами Fe и Mn | Реактив Тамма при облучении ультрафиолетом | 0.04 М NH ₂ OH-HCl в 25% CH ₃ COOH | 0.1 М NH ₂ OH-HCl в 25% CH ₃ COOH |
| 6 | Остаточная | Кислотное разложение остатка после предыдущих обработок | | |

Порядок выделения фракций:

Метод McLaren & Crawford: 1 → 2 → 3 → 4 → 5 → 6;

Метод Tessier: 2 → 3 → 5 → 4 → 6;

Метод BCR: (2+3) → 5 → 4 → 6.

Фракция обменных катионов тяжелых металлов. Обменными называются катионы, удерживаемые почвой за счет электростатических сил и которые могут быть замещены эквивалентным количеством катионов из растворов нейтральных солей. Обычно содержание металлов этой фракции

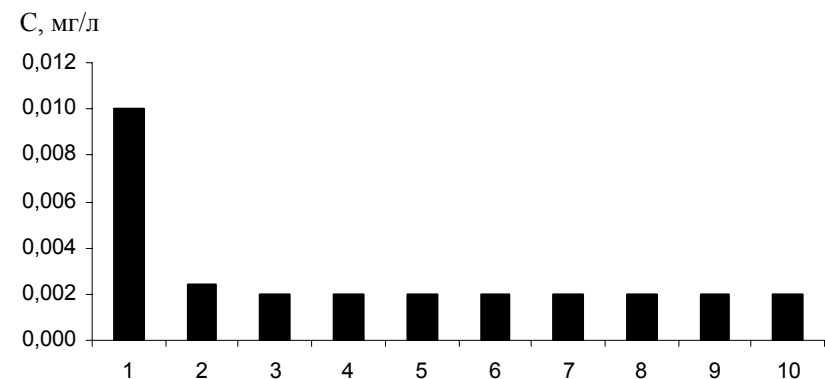


Рис. 8. Концентрация меди в последовательных водных вытяжках из гор. А загрязненной дерново-подзолистой почвы, мг/л.

составляет менее 2% от суммы всех фракций (Filgueiras et al., 2002). Катион вытесняющей соли должен отвечать следующим требованиям: а) иметь высокую энергию вытеснения; б) не взаимодействовать специфически с почвенными компонентами, не образовывать с ними осадки или/и комплексные соединения; в) его ионный радиус должен быть близок к радиусу вытесняемого катиона; г) он не должен создавать помех при анализе (Горбатов, Зырин, 1987).

Условия (б) и (г) относятся и к аниону вытесняющей соли. Строгое выполнение всех этих условий затруднительно. Поэтому на практике в разных методиках применяются различные экстрагенты (MgCl₂, CaCl₂, NaNO₃, Mg(NO₃)₂, BaCl₂, KNO₃, Ca(NO₃)₂, NH₄Ac, Sr(NO₃)₂), что мешает сопоставлению результатов исследований (Filgueiras et al., 2002). Соли нитратов более благоприятны для использования при анализе обменной фракции, т.к. не образуют, в отличие от хлорид- и ацетат-ионов устойчивых комплексных соединений с катионами тяжелых металлов, и поэтому ионный обмен является единственным механизмом при взаимодействии нитратов с почвой. В случае использования хлоридов и ацетатов происходит не только смещение ионообменного равновесия

в сторону вытеснения ионов тяжелых металлов в раствор, но и извлечение из почвы дополнительного количества тяжелых металлов за счет комплексообразующей способности этих анионов.

Использование хлоридов (особенно $MgCl_2$) приводит к их отложению на элементах систем ввода пробы приборов, используемых для измерения концентрации тяжелых металлов в полученных вытяжках. Это происходит вне зависимости от используемого метода (ААС, ИСП-ОЭС или ИСП-МС). В случае анализа растворов, имеющих высокую концентрацию хлорид-ионов, изменение аналитического сигнала в ходе анализа может являться причиной аналитических ошибок.

Концентрация раствора соли для извлечения обменных ионов тяжелых металлов должна быть подобрана так, чтобы она оказалась достаточной для вытеснения ионов из ППК, но не избыточной, т.к. ионная сила раствора способна оказывать влияние не только на обменные катионы тяжелых металлов, но и другие их соединения в почвах (Ладонин, 1995). Поскольку количество обменных катионов тяжелых металлов в почве во много раз меньше количества обменных катионов макроэлементов, нет необходимости использовать для их вытеснения высокие концентрации солей. Большинство исследователей рекомендуют растворы с концентрацией солей от 0,05 до 1 М. На наш взгляд, наиболее обоснованным выбором экстрагирующего раствора для выделения обменных катионов тяжелых металлов является 0,05 М раствор $Ca(NO_3)_2$.

Как правило, для достижения полного извлечения ионов тяжелых металлов из ППК используют многократные последовательные обработки одной навески почвы. При этом в каждой последующей вытяжке происходит постепенное снижение концентрации вытесняемых тяжелых металлов (рис. 9). Количество последовательных солевых вытяжек, необходимых для правильного извлечения из почв обменных катионов тяжелых металлов, определяют экспериментально.

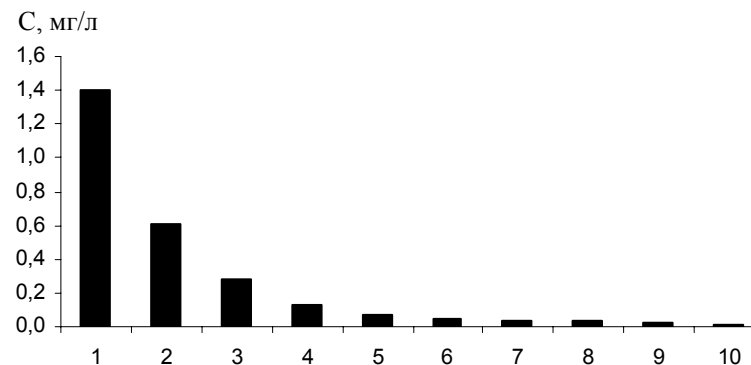


Рис. 9. Концентрация цинка в последовательных $Ca(NO_3)_2$ – вытяжках из гор. А загрязненной дерново-подзолистой почвы, мг/л.

В большинстве случаев достаточно двух–трех вытяжек, так как концентрация тяжелых металлов в последующих обычно оказывается ниже чувствительности методов измерения.

Постепенное извлечение обменных катионов тяжелых металлов является следствием существования в почве равновесия между катионами тяжелых металлов в составе ППК и в составе других почвенных компонентов.

Фракция специфически сорбированных катионов тяжелых металлов. Под специфически сорбированными ионами тяжелых металлов, входящими в состав различных твердофазных соединений, нужно понимать всю их совокупность, удерживаемую почвенными компонентами за счет связей, отличных от ионной, т.е. необменно. Это ионы тяжелых металлов, входящие в состав поверхностных комплексов, поверхностных осадков, закрепленные на дефектах кристаллических решеток и так далее. На практике под специфически сорбированными часто понимают лишь некоторую наименее прочно связанную с почвой часть таких ионов, которая может быть извлечена в раствор при последовательном фрак-

ционировании после вытеснения обменных катионов (Ладонин, 2002).

Для извлечения специфически сорбированных ионов тяжелых металлов применяют экстрагирующие растворы разного состава. Чаще всего используют слабокислые буферные растворы или растворы слабых органических кислот, например, ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4.8 (ААБ) или раствор уксусной кислоты. Обработка почвы такими растворами приводит к частичной десорбции ионов тяжелых металлов с наиболее слабых сорбционных центров и к разрушению некоторых комплексов тяжелых металлов из-за комплексообразующей способности ацетат-иона.

В карбонатных почвах применение подобных экстрагирующих растворов приводит к попутному растворению карбонатов и к переводу в раствор тяжелых металлов, связанных с карбонатами, и некоторых малорастворимых соединений тяжелых металлов. Вследствие этого некоторые исследователи вместо фракции специфически сорбированных ионов тяжелых металлов выделяют с помощью тех же самых растворов фракцию, связанную с карбонатами (Tessier et al., 1979, Filgueiras et al., 2002). Это не совсем верно, особенно при переносе методов, разработанных для карбонатных почв, на бескарбонатные почвы.

При последовательном фракционировании предпочтение следует отдавать использованию раствора уксусной кислоты. ААБ обладает большей реакционной способностью и, вследствие этого, менее селективен по отношению к собственно непрочно закрепленным почвой специфически сорбированным ионам тяжелых металлов.

Фракция тяжелых металлов, связанных с органическим веществом. Соединения тяжелых металлов с почвенным органическим веществом можно разделить на несколько групп, различающихся по методам их выделения и определения. Тяжелые металлы, связанные с низкомолекулярными органическими веществами в растворимые комплексы, переходят

в водную вытяжку. Катионы тяжелых металлов, удерживаемые гумусом с помощью ионных связей, отделяются вместе с остальными обменными катионами тяжелых металлов. Часть тяжелых металлов, удерживаемых органическим веществом наименее прочно, определяется в составе специфически сорбированной фракции. Наибольший интерес для химии почв представляют прочные комплексные соединения ионов тяжелых металлов с гумусовыми веществами, так как их образование является одним из важнейших механизмов закрепления в почве тяжелых металлов техногенного происхождения. Методы определения тяжелых металлов, связанных в нерастворимые комплексные соединения с высокомолекулярными органическими соединениями, предполагают либо перевод гуминовых кислот в раствор, либо их минерализацию.

В первом случае используют обработку почвы щелочными растворами (растворы NaOH или пирофосфата калия или натрия). Величина рН экстрагирующих растворов обычно составляет 10–11. Для того, чтобы перевести в раствор большую часть почвенного гумуса, однократной обработки часто недостаточно. Наилучшие результаты достигаются после четырех или пятикратной последовательной обработки одной навески почвы. При обработке почвы щелочным экстрагирующим раствором растворяются органические соединения, и тяжелые металлы, связанные с ними, переходят в раствор.

Использование пирофосфатов имеет преимущество перед гидроксидом натрия. Оно связано с образованием устойчивых пирофосфатных комплексов (табл. 6), что способствует переходу тяжелых металлов в раствор и препятствует их осаждению или вторичному поглощению минеральными почвенными компонентами.

У щелочных экстрагирующих растворов есть несколько недостатков. Первый из них связан с тем, что эти реагенты затрагивают также и минеральные почвенные компоненты (в

Таблица 6. Устойчивость комплексных соединений тяжелых металлов (Лурье, 1971; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989)

| Катион | pK CH ₃ COO ⁻ | pK P ₂ O ₇ ⁴⁺ | pK (COO) ₂ ²⁻ | pK ГК, pH 5 | pK ФК, pH 5 |
|------------------|--|--|--|----------------|----------------|
| Cu ²⁺ | 2.24 | 5.20 | 6.7 | 8.7–12.6 | 4.0–8.7 |
| Zn ²⁺ | 1.57 | 8.7 | 5.0 | 7.2 | 2.3–3.6 |
| Pb ²⁺ | 2.52 | 11.24 | 4.9 | 8.3 | 4.0–6.2 |
| Ni ²⁺ | 1.12 | 5.82 | 5.3 | 7.6 | 4.1 |

первую очередь железистые минералы, которые могут частично растворяться в сильнощелочной среде), что может привести к завышению результатов определения рассматриваемой фракции тяжелых металлов в почвах, содержащих мало гумуса, но много несиликатных соединений железа, например, в почвах подзолистого ряда. Считается, что K₄P₂O₇, в отличие от Na₄P₂O₇, меньше растворяет несиликатные формы железа и тем самым меньше завышает результаты (Зонн, 1982). По нашим данным, при использовании K₄P₂O₇ количество железа, переходящего в пирофосфатные вытяжки, невелико по сравнению с количеством железа, извлекаемого из почвы реактивом Тамма при определении фракции тяжелых металлов, связанной с оксидами/гидроксидами Fe и Mn (табл. 7). Учитывая достаточно большое сродство железа к почвенному органическому веществу, можно предположить, что существенная часть железа, извлекаемого пирофосфатной вытяжкой, может входить в состав не железистых минералов, а железо-гумусовых комплексов.

Для того, чтобы перевести в раствор большую часть гуминовых кислот, однократной обработки почвы пирофосфатом недостаточно. На рис. 10 показано извлечение в раствор цинка и органического углерода при многократной последовательной обработке загрязненной дерново-подзолистой почвы раствором пирофосфата калия. Видно, что уменьшение концентрации цинка в растворе происходит быстрее па-

Таблица 7. Содержание железа в последовательных вытяжках из почв, ммоль/л

| Почва | Вытяжка K ₄ P ₂ O ₇ | Вытяжка Тамма |
|-----------------------|--|---------------|
| Дерново-подзолистая | 4.5 | 34.1 |
| Чернозем выщелоченный | 3.1 | 22.3 |

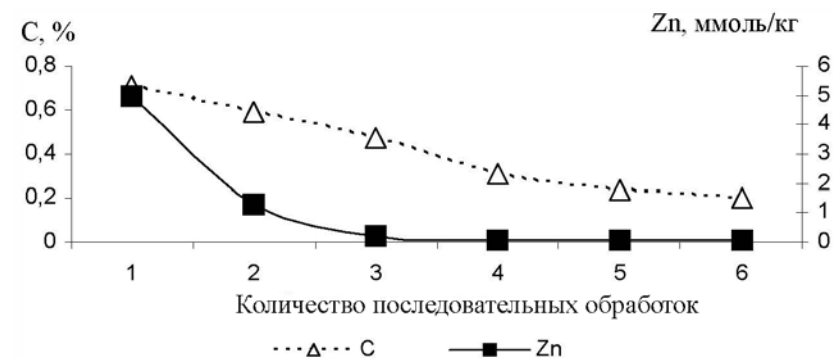


Рис. 10. Выделение в раствор углерода и цинка при многократной обработке почвы K₄P₂O₇.

дения концентрации органического углерода. Можно предположить, что тяжелые металлы, поступившие в почву при загрязнении, в первую очередь взаимодействуют с наиболее легко извлекаемыми соединениями почвенного гумуса, либо с периферическими частями молекул гуминовых кислот. Поэтому, не смотря на недоизвлечение из почвы органических соединений, пирофосфатные вытяжки в целом справляются с извлечением из почвы фракции тяжелых металлов, связанной с органическим веществом.

Как и в случае специфически сорбированной фракцией тяжелых металлов, количество вытяжек для извлечения фракции, связанной с органическим веществом должно определяться экспериментально, так как оно зависит и от содержания и свойств гумуса исследуемых почв, так и от содержания определяемых в них тяжелых металлов. В боль-

шинстве случаев достаточно 3–5-кратной последовательной обработки почвы раствором $K_4P_2O_7$.

Недостатком применения щелочных экстрагирующих растворов является то, что интенсивно окрашенные щелочные вытяжки из почв трудно анализировать на содержание тяжелых металлов большинством современных методов измерения. Это связано с возможными спектральными помехами, трудностями с получением адекватной градуировочной характеристики из-за другой вязкости этих растворов по сравнению с градуировочными стандартами, обычноготавливаемыми на основе раствора азотной кислоты. Из-за высокой суммарной концентрации матричных компонентов возможно проявление матричного эффекта. Для устранения этих проблем необходимо или тщательно подбирать условия выполнения измерения, либо проводить дополнительную пробоподготовку пиррофосфатных растворов. Обычно она заключается в добавлении к пиррофосфатным вытяжкам пероксида водорода и азотной кислоты, окислении органических соединений при выпаривании досуха и в последующем растворении остатка разбавленной азотной кислотой.

Другая группа методов определения тяжелых металлов, связанных с органическим веществом, основана на его полном окислении. Для этого чаще всего применяют раствор пероксида водорода в кислой среде. Обработку почвы ведут при нагревании. При этом тяжелые металлы, которые были связаны с органическими соединениями, переходят в раствор вследствие разрушения органического вещества перекисью водорода. Так же, как при использовании щелочных экстрагирующих растворов, окисление пероксидом водорода не позволяет полностью селективно извлечь из почвы тяжелые металлы, связанные с органическим веществом. В отличие от щелочных растворов, это обусловлено другими причинами. Резкая смена окислительно-восстановительных и кислотно-основных условий приводит к изменениям в кристаллических решетках некоторых алюмосиликатов, особен-

но содержащих двухвалентное железо, что ведет к их частичному разрушению и дополнительному переводу в раствор тяжелых металлов, не связанных с органическим веществом.

На практике чаще наблюдаться обратная картина – количество металлов, извлекаемых из почвы после обработки пероксидом водорода, оказывается меньшим, чем после извлечения пиррофосфатом калия. Причиной этого является вторичное поглощение металлов, перешедших в раствор после разрушения комплексов с органическим веществом, остающимися в системе минеральными почвенными компонентами – железистыми и глинистыми минералами. Снятие гумусовых пленок с поверхности минеральных почвенных частиц открывает ранее не задействованные реакционные центры на их поверхности и делает возможным поглощение из раствора большого количества тяжелых металлов, которых от этого поглощения нечем удержать. В отличие от пиррофосфатных вытяжек, содержащих сильный комплексообразователь – ионы $P_2O_7^{4-}$ (табл. 6), добавление эффективного комплексообразователя в систему, содержащую кислый раствор пероксида водорода, невозможно из-за его окисления, протонирования и потери своих свойств. Добавка ацетата аммония уже после завершения окисления органического вещества, предусмотренная методами Tessier et al. и BCR, не эффективна, так как устойчивость ацетатных комплексов тяжелых металлов невелика (табл. 6), а добавка производится после того, как вторичное поглощение уже произошло. Для минимизации вторичного поглощения тяжелых металлов в методах Tessier et al. и BCR выделению фракции тяжелых металлов, связанной с органическим веществом, предшествует извлечение фракции тяжелых металлов, связанных с оксидами/гидроксидами Fe и Mn. Это теоретически должно уменьшить количество доступных для вторичного поглощения тяжелых металлов сорбционных центров, но не в состоянии коренным образом решить проблему занижения результатов

определения содержания фракции тяжелых металлов, связанной с органическим веществом.

Таким образом, изучение процессов, происходящих при извлечении фракции, приводит нас к выводу, о предпочтительном использовании щелочных экстракций раствором пиррофосфата калия по сравнению с окислением органического вещества пероксидом водорода.

Фракция тяжелых металлов, связанных с оксидами и гидроксидами железа и марганца. В данную фракцию попадают тяжелые металлы, адсорбированные гидратированными оксидами железа и марганца. Для этого применяют те же методы, что и при изучении состояния в почве железа и марганца: тяжелые металлы переводят в раствор, разрушая минералы растворами сильных восстановителей. Данную фракцию можно разбить на три подфракции: связанные с оксидами марганца; связанные с плохо окристаллизованными гидратированными оксидами железа и с хорошо окристаллизованными оксидами железа. Подобное разделение применяется в ряде методик фракционирования (Filgueiras et al., 2002). В последнее время многие исследователи в большинстве случаев ограничиваются выделением лишь одной (суммарной) фракции, без деления на подфракции.

Чаще всего для выделения фракции тяжелых металлов, связанной с оксидами/гидроксидами Fe и Mn, используют обработку почвы слабокислым буферным раствором на основе щавелевой кислоты и щавелевокислого аммония по Тамму или раствором солянокислого гидроксиламина с различными уровнями кислотности. Оба эти метода не лишены недостатков: применяемые экстрагирующие растворы могут затрагивать и другие почвенные компоненты.

Извлечение из почвы фракции тяжелых металлов, связанной с оксидами/гидроксидами Fe и Mn, с помощью реактива Тамма основано на восстановлении и последующем растворении соединений, содержащих Fe(III) и Mn(IV), удержании катионов металлов в растворе за счет образования устойчи-

вых оксалатных комплексов (табл. 6). Для более полного растворения несиликатных соединений железа обработку почвы реактивом Тамма ведут при облучении почвы ультрафиолетовым светом (De Endredy, 1963). Швертман (Schwertman, 1964, цит. по Водяницкий, Добровольский, 1998), исследуя механизм растворения соединений железа, выделил фотохимическую стадию, в ходе которой происходит восстановление Fe³⁺ до Fe²⁺, что способствует растворению в реактиве Тамма не только слабокристаллизованных и аморфных, но и хорошо окристаллизованных соединений железа.

Действие солянокислого гидроксиламина основано на его восстановительной способности. Для отдельного определения тяжелых металлов, связанных с оксидами марганца, можно использовать обработку почвы раствором солянокислого гидроксиламина при pH 6 (Chao, 1972). При сильнокислой реакции среды происходит растворение и железистых минералов.

На примере дерново-подзолистой почвы нами показано, что по извлечению из почвы железа и марганца реактив Тамма без ультрафиолета уступает кислому раствору солянокислого гидроксиламина. Воздействие ультрафиолета приводит к превышению извлечения железа и марганца реактивом Тамма по сравнению с гидроксиламином (рис. 11А). Извлечение тяжелых металлов данными экстрагирующими растворами подчиняется той же закономерности (рис. 11Б).

Меньшее извлечение тяжелых металлов при обработке почвы раствором солянокислого гидроксиламина по сравнению с обработкой реактивом Тамма с ультрафиолетом может быть связано со вторичным поглощением тяжелых металлов остающимися в составе почвы алюмосиликатами. По сравнению с обработкой почвы реактивом Тамма, где вторичное поглощение ограничивается образованием достаточно устойчивых оксалатных комплексов тяжелых металлов (табл. 6), в этом случае эффективные комплексообразователи в системе отсутствуют. Из рис. 12 видно, что вторичное погло-

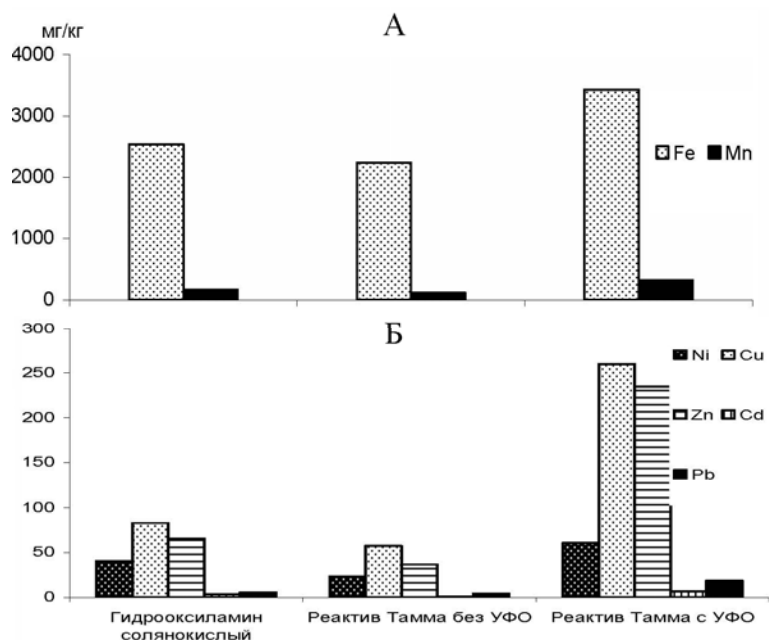


Рис. 11. Извлечение элементов из гор. А дерново-подзолистой почвы различными экстрагирующими растворами после экстракции фракции, связанной с органическим веществом.

Извлечение тяжелых металлов из гидроксиламиновых растворов (А) значительно превышает таковое из оксалатных (Б). Для достижения максимальной селективности фракционирования, если выделение фракции тяжелых металлов, связанной с органическим веществом проводили с помощью пероксида водорода, то выделение фракции тяжелых металлов, связанных с оксидами/гидроксидами Fe и Mn, должно ей предшествовать. Если используется пирофосфатная вытяжка, то выделение тяжелых металлов, связанных с оксидами/гидроксидами Fe и Mn, должно производиться после нее (Miller, Martens, Zelazny, 1986). При такой последовательности извлечения фракций влияние вторичного поглощения будет сведено к минимуму.

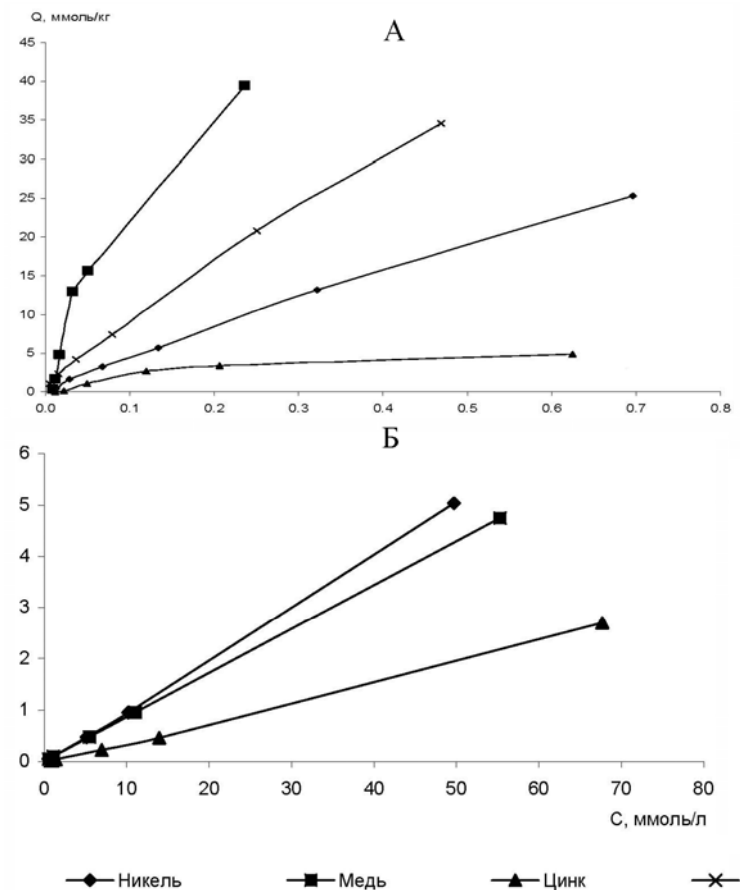


Рис. 12. Изотермы адсорбции тяжелых металлов при выделении фракции тяжелых металлов, связанной с оксидами/гидроксидами Fe и Mn, из гор. В подзолистой почвы. А – адсорбция из раствора гидроксиламина солянокислого. Б – адсорбция из раствора Тамма.

Остаточная фракция тяжелых металлов. После химических обработок в почве остается некоторое количество тяжелых металлов. Они представлены ионами металлов, прочно закрепленных в кристаллических решетках алюмосиликатов, и имеют, как правило, унаследованное от материнской поро-

ды происхождения. Кроме того, в остаточную фракцию переходят тяжелые металлы, оставшиеся в почве от неполного извлечения предыдущих фракций, в том числе и продукты вторичного поглощения. В загрязненных почвах в состав остаточной фракции может входить часть наиболее устойчивых и трудноизвлекаемых соединений тяжелых металлов техногенного происхождения. Для определения остаточной фракции тяжелых металлов остаток почвы после фракционирования подвергают разложению одним из принятых методов (кислотное разложение, сплавление), либо используют прямое определение, например, методом РФА.

При использовании методов последовательного фракционирования для изучения загрязнения почв тяжелыми металлами необходимо помнить, что эти методы не предназначены для выделения собственно техногенных соединений. Действительно, ни один из методов последовательного фракционирования не предполагает извлечения какой-либо техногенной фракции тяжелых металлов. Это связано как с многообразием форм поступления техногенных соединений тяжелых металлов в почву. В загрязненных почвах техногенные соединения «размываются» по всем фракциям в соответствии с их растворимостью в применяемых экстрагирующих растворах. Продукты их трансформации также определяются в составе всех выделяемых фракций тяжелых металлов.

В связи с этим, об особенностях загрязнения почв тяжелыми металлами судят не по содержанию какой-либо одной фракции, а по соотношению всех фракций между собой. Такой подход позволяет не только выявить закономерности трансформации техногенных соединений тяжелых металлов, но и оценить вклад различных почвенных компонентов в этот процесс, а также проследить за изменением потенциальной подвижности соединений тяжелых металлов в почве при загрязнении, что является одной из важнейших задач при изучении загрязнения почв.

Во многих случаях, при аэротехногенном загрязнении почв, особенно в районах воздействия выбросов заводов цветной металлургии, ТЭЦ и других предприятий, сжигающих твердое топливо, в почву попадают соединения тяжелых металлов, термодинамически менее устойчивые, чем соединения тяжелых металлов, унаследованные от почвообразующих пород. Благодаря своей высокой реакционной способности, они легко переходят в экстрагирующие растворы. То же касается и продуктов их трансформации, так как ионы тяжелых металлов, адсорбированные на поверхности почвенных компонентов, можно извлечь в раствор гораздо легче, нежели тяжелые металлы, прочно связанные в кристаллических решетках алюмосиликатов. Отсюда вытекает правило: при техногенном загрязнении почв тяжелыми металлами часто увеличивается доля непрочно связанных с почвой фракций тяжелых металлов при одновременном снижении доли прочно связанных фракций. Рис. 13, где показано изменение фракционного состава цинка в дерново-подзолистой почве по мере увеличения техногенной нагрузки, иллюстрирует это правило.

Дерново-подзолистую легкосуглинистую почву в модельном эксперименте подвергали загрязнению, внося в нее материал, отобранный на выходе из дымовой трубы металлургического завода. Количество поступающих в почву тяжелых металлов соответствует реальному поступлению загрязняющих веществ на поверхность почвы с газопылевыми выбросами данного предприятия за десятилетний период. При отсутствии загрязнения фракционный состав цинка обусловлен исключительно природными факторами – содержанием его в материнских породах и участием элемента в почвообразовании и биологическом круговороте вещества. В данном случае мы видим, что основной вклад в закрепление цинка вносят оксиды и гидроксиды железа и марганца, затем – органическое вещество и алюмосиликаты в составе остаточной фракции. В сумме доля трех соответствующих фракций, обеспечивающих прочное закрепление цинка, достигает 90% от общего содержания элемента.

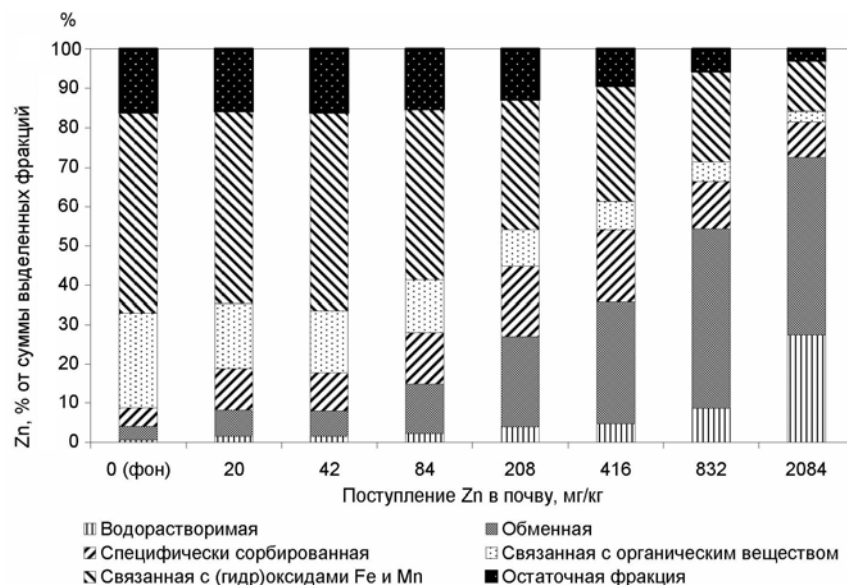


Рис. 13. Фракционный состав соединений Zn в горизонте А дерново-подзолистой почвы при разных уровнях поступления в Zn почву при техногенном загрязнении.

Даже при низком уровне техногенного загрязнения мы наблюдаем увеличение доли наиболее подвижных и наименее прочно связанных с почвой фракций цинка – водорастворимой и обменной. Тем не менее, резкого их увеличения пока не происходит, так как почва обладает определенной, но ограниченной способностью к поглощению и прочному закреплению в ней тяжелых металлов. Это видно по лишь незначительному снижению доли трех фракций: остаточной, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца и с органическим веществом. Начиная со среднего уровня загрязнения (вариант с внесением 84 мг/кг), способность почвы к прочному закреплению цинка почти исчерпывается, что отражается в существенном снижении доли соответствующих фракций, обеспечивающих это закрепление. Однако некоторое увеличение доли специфически сорбированной фракции растет вследствие того, что почва остается способ-

ной к менее прочному удержанию дополнительных количеств цинка. Наконец, в варианте с максимальным уровнем техногенной нагрузки почва теряет способность поглощать такое большое количество тяжелого металла, что выражается в резком увеличении доли водорастворимой фракции, то есть значительная часть цинка в этом варианте эксперимента осталось вообще не поглощенной.

Существуют, однако ситуации, когда описанные выше закономерности изменения фракционного состава соединений тяжелых металлов в зависимости от степени техногенного загрязнения не наблюдаются. Это может происходить, например, в зоне воздействия предприятий черной металлургии. Вблизи таких источников загрязнения выпадают крупные частицы, представляющие собой либо неизменные частицы руды, либо промежуточные продукты ее переработки. В этом случае тяжелые металлы в их составе могут быть представлены вполне устойчивыми соединениями, трансформация которых в почве может происходить крайне медленно. Прежде всего, это касается оксидов тяжелых металлов.

Частицы выбросов, имеющих малые размеры, выпадают на значительном расстоянии от источника загрязнения. Тяжелые металлы в этих частицах представляют собой продукты глубокой переработки исходных металлических руд и обычно действительно быстро взаимодействуют с почвенными компонентами, приводя к описанным выше изменениям фракционного состава тяжелых металлов.

Как уже отмечалось, ни одна из существующих методик фракционирования тяжелых металлов не способна к растворению отдельной фракции техногенных соединений. В случае наличия в почве большого количества труднорастворимых оксидов тяжелых металлов они, скорее всего, попадут при фракционировании в остаточную фракцию, и снижения доли остаточной фракции в зависимости от степени техногенного воздействия не будет.

В соответствии с вышесказанным, необходимо обозначить границы применимости методов последовательного фракционирования. В этих методах используются экстрагирующие растворы, направленные на извлечение металлов из таких почвенных компонентов, как органическое вещество и железистые минералы. В случае незагрязненных почв селективность их воздействия на почву зависит от содержания, свойств и соотношения между этими компонентами. В некоторых случаях возможно либо недоизвлечение тяжелых металлов при выделении какой-либо фракции, либо снижение селективности фракционирования за счет побочных реакций. Поэтому методы последовательного фракционирования, разработанные для почв с минеральной алюмосиликатной основой и гумифицированным органическим веществом, не должны использоваться для изучения органогенных почв и горизонтов, горизонтов с преобладанием карбоната кальция и т.д. без изменения принципов интерпретации полученных результатов.

При изучении почв, загрязненных тяжелыми металлами, необходимо помнить, что последовательное фракционирование не всегда может обеспечить полное выделение из почвы техногенных соединений тяжелых металлов. В случае загрязнения почв техногенными оксидами тяжелых металлов, как будет показано далее, дополнительная информация может быть получена при совместном использовании методов последовательного фракционирования и традиционных неселективных экстрагирующих растворов, таких, как 1 н. HNO_3 и ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4.8 (ААБ).

Из всего многообразия методов последовательного фракционирования, существующих на сегодняшний день, предпочтение следует отдавать методу, обеспечивающему наилучшую селективность выделения тяжелых металлов из почв и их наименьшее вторичное поглощение. Таким методом может служить модифицированный метод McLaren & Crawford (McLaren, Crawford, 1973; Ладонин, 2002).

Растворение тяжелых металлов традиционными вытяжками

Извлечение тяжелых металлов из почв 1 н. азотнокислой вытяжкой. 1 н. HNO_3 – вытяжка была первоначально рекомендована Я.В. Пейве и Г.Я. Ринькисом для извлечения из некарбонатных и малокарбонатных почв Нечерноземной зоны России «подвижных» форм соединений кобальта, а 1 н. HCl – меди (Практикум по агрохимии, 1987). Дальнейшие исследования показали, что обе вытяжки не только практически равноценны по степени извлечения из почвы кобальта и меди, но и подходят для экстракции большого набора элементов (Методические рекомендации..., 1983). Использование азотной кислоты предпочтительнее при спектральных и особенно масс-спектрометрических методах измерения концентрации тяжелых металлов, так как в этом случае возникает гораздо меньше помех и мешающих влияний.

1 н. раствор азотной кислоты является экстрагирующим раствором комбинированного действия. Он интенсивно реагирует с почвой, переводя и удерживая в растворе ионы металлов, которые входили в почвенный поглощающий комплекс в виде обменных катионов, были сорбированы минеральными почвенными компонентами, входили в состав комплексных соединений с почвенным органическим веществом. Кроме этого, кислота способствует растворению карбонатов и других малорастворимых соединений тяжелых металлов.

В условиях техногенного загрязнения азотная кислота растворяет оксиды и сульфиды тяжелых металлов, являющиеся основными компонентами техногенных выбросов. По этой причине 1 н. HNO_3 часто применяют для диагностики степени загрязнения почв тяжелыми металлами.

На рис. 14 показано извлечение меди из гор. А и Е дерново-подзолистых почв разной степени загрязнения, расположенных в зоне воздействия газо-пылевых выбросов меде-

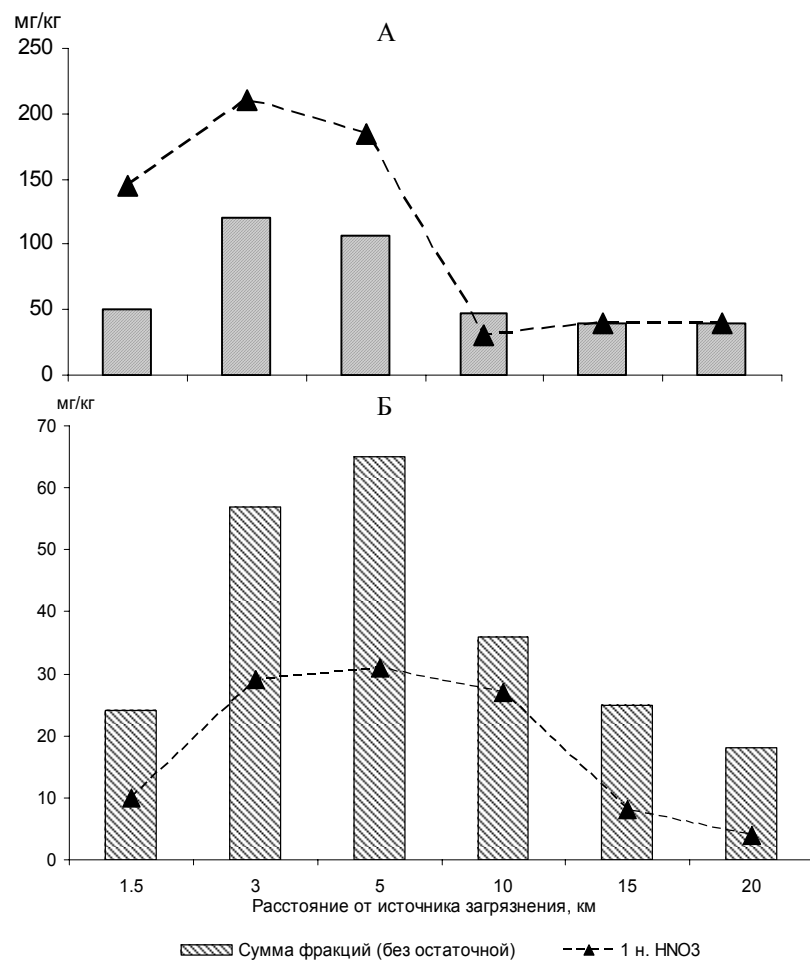


Рис. 14. Содержание меди, извлекаемой из дерново-подзолистой почвы при последовательном фракционировании и с помощью 1 н. HNO_3 в зависимости от удаления от источника загрязнения. А – гор. А, Б – гор. Е.

плавильного завода (Свердловская обл.). Видно, что вблизи источника загрязнения суммарное извлечение меди из гор. А 1 н. раствором азотной кислоты существенно превышает

суммарное извлечение меди при последовательном фракционировании. По мере удаления от источника и уменьшения степени загрязнения почв это превышение исчезает. В гор. Е подобной картины не наблюдается.

В поверхностном гор. А почв, находящихся вблизи источника загрязнения, могут находиться поступившие туда с техногенными выбросами частицы, содержащие растворимые в азотной кислоте оксиды и сульфиды тяжелых металлов, которые отсутствуют в почвах вдали от источника загрязнения. По мере удаления от источника и уменьшения степени загрязнения почв это превышение исчезает. В гор. Е ситуация иная. Проникновение техногенных частиц вглубь почвенного профиля с механическим переносом затруднено, поэтому в этом горизонте нет превышения количества кислоторастворимого меди над суммой фракций этого элемента.

Следовательно, при загрязнении почв сульфидами тяжелых металлов использование сильноокислого экстрагирующего раствора, отсутствующего в методах последовательного фракционирования, позволяет извлекать из почв либо их самих, либо продукты их трансформации, чего невозможно достичь только методами последовательного фракционирования.

На рис. 15 приведены усредненные данные по превышению количества металлов, извлекаемых 1 н. азотной кислотой, над суммой фракций (без остаточной) при последовательном фракционировании для 36-и проб почв и пространственно связанных с ними 36-и проб уличной пыли г. Москвы. Это превышение для Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni наблюдается во всех пробах и свидетельствует о загрязнении почв Москвы кислоторастворимыми соединениями тяжелых металлов техногенного происхождения.

Если такие соединения тяжелых металлов, как сульфиды и легко растворимые соли (нитраты, сульфаты и хлориды) легко извлекаются из почв 1 н. HNO_3 , то извлечение оксидов требует особого рассмотрения.

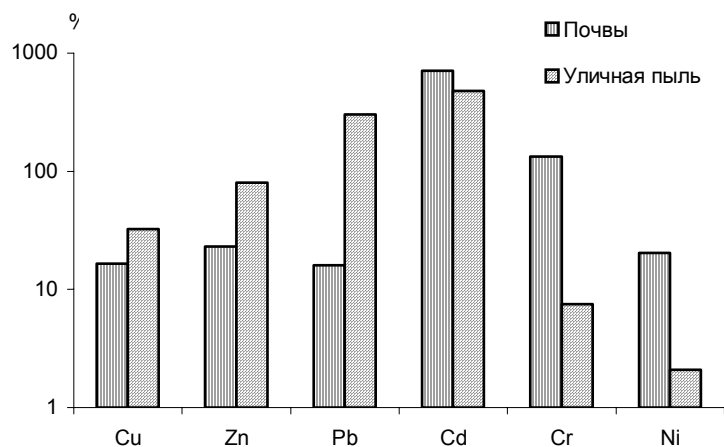


Рис. 15. Среднее превышение содержания тяжелых металлов в 1 н. HNO₃ вытяжке над суммой фракций (без остаточной фракции) в почвах и уличной пыли г. Москвы.

В условиях модельного эксперимента дерново-подзолистую почву и чернозем выщелоченный загрязняли оксидами и нитратами Ni, Cu, Zn и Pb в разных дозах. Оксиды меди, цинка и никеля представлены частицами размером менее 5 мкм, а оксид свинца – частицами размером 5–10 мкм (по данным микроскопического исследования). После шестимесячного взаимодействия оксидов и нитратов с почвами в условиях периодического увлажнения определяли содержание кислоторастворимых форм тяжелых металлов. Полученные данные приведены в табл. 8.

Извлечение из почвы тяжелых металлов, внесенных в виде легкорастворимых солей, зависит прежде всего от особенностей взаимодействия катионов металлов с почвенными компонентами, определяющих прочность их закрепления.

В случае загрязнения оксидами необходимо учитывать также растворимость в кислоте оксидов и продуктов их трансформации в почве. Видно, что для цинка и свинца форма поступления загрязняющих веществ не оказывает замет-

Таблица 8. Доля тяжелых металлов, извлеченных 1 н. HNO₃, % от внесенного в почву количества

| Элемент | Дерново-подзолистая почва | | | | | | Чернозем выщелоченный | | | | | |
|---------|---------------------------------|-----|------|------------|------------|------------|-----------------------|-----|------|------------|------------|------------|
| | форма внесения тяжелых металлов | | | | | | | | | | | |
| | нитрат | | | оксид | | | нитрат | | | оксид | | |
| | внесено, мг/кг | | | | | | | | | | | |
| | 40 | 400 | 4000 | 40 | 400 | 4000 | 40 | 400 | 4000 | 40 | 400 | 4000 |
| Цинк | 34 | 53 | 86 | 31 | 53 | 71 | 44 | 68 | 95 | 42 | 60 | 93 |
| Свинец | 100 | 97 | 100 | 89 | 86 | 99 | 89 | 88 | 94 | 98 | 90 | 96 |
| Медь | 64 | 61 | 61 | 17* | 22 | 15 | 50 | 59 | 59 | 26 | 31 | 19 |
| Никель | 93 | 100 | 100 | 2.6 | 0.9 | 0.4 | 100 | 100 | 100 | 2.7 | 3.5 | 0.5 |

* Жирным шрифтом выделены варианты с внесением оксидов тяжелых металлов, существенно отличающиеся по степени извлечения от вариантов с внесением нитратов тяжелых металлов.

ного влияния на количество металлов, переходящих в азотнокислую вытяжку. В отличие от них, медь и никель ведут себя существенно иначе. При загрязнении почв оксидами извлечение этих элементов 1 н. азотной кислотой происходит в значительно меньших количествах, нежели при загрязнении нитратами. Это связано как с низкой растворимостью оксидов (в случае никеля), так и с прочным закреплением почвой продуктов их трансформации (в случае меди).

По результатам, полученным в ходе эксперимента, можно сделать вывод, что 1 н. азотнокислая вытяжка не всегда справляется с извлечением техногенных соединений тяжелых металлов, поступивших в почву в виде оксидов. Вытяжка имеет ограничения при анализе техногенного загрязнения почв медью и никелем. Не принимая во внимание различную растворимость техногенных оксидов тяжелых металлов азотной кислотой, можно получить неправильные представления о степени техногенного загрязнения почв. Результаты, полученные с использованием 1 н. азотнокислой вытяжки, необходимо проверять, проводя изучение валового содержа-

ния тяжелых металлов и форм их соединений методами последовательного фракционирования.

Извлечение тяжелых металлов из почв ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4.8. ААБ является экстрагирующим раствором комбинированного действия, способным к различным видам воздействия на почву. Ионы аммония и водорода вытесняют ионы тяжелых металлов из ППК, кислая реакция среды способствует растворению некоторых труднорастворимых соединений и десорбции ионов тяжелых металлов с поверхности минеральных почвенных компонентов. Переходу металлов в раствор и их удержанию там способствует образование устойчивых ацетатных комплексов металлов.

По количеству подвижных соединений металлов в ацетатно-аммонийных вытяжках традиционно оценивают количество доступных для растений микроэлементов, а также – экологическое состояние загрязненных почв. Содержание в почве подвижных форм Cr (III), Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb нормируется ПДК, установленными ГН 2.1.7.2041-06.

К сожалению, особенности влияния ААБ на различные химические элементы, определяющие их извлечение из почвы, существенно различаются, что затрудняет сравнение подвижности тяжелых металлов в почвах. Основные механизмы воздействия ААБ на почву – комплексообразование и ионный обмен. Для того, чтобы оценить вклад этих процессов в извлечение тяжелых металлов, было проведено специальное исследование. Из 36-и проб почв г. Москвы извлекали тяжелые металлы с помощью ААБ, а также 1 М NH_4Cl и CH_3COOH , моделируя тем самым отдельно обменное и комплексообразующее воздействие компонентов ААБ на почву.

Результаты приведены на рис. 16, где показаны доли тяжелых металлов, извлеченных за счет ионного обмена и комплексообразования, от их суммы.

Вклад реакций ионного обмена в извлечение тяжелых металлов ААБ сильно варьирует в зависимости от элемента и

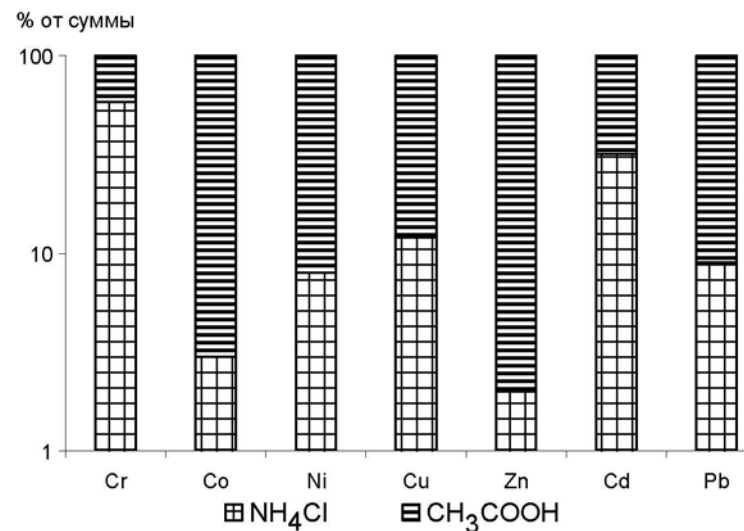


Рис. 16. Извлечение тяжелых металлов 1 М NH_4Cl и CH_3COOH .

максимален для Cr, Cd, Cu. Вклад реакций комплексообразования в целом ниже, чем ионообменных, и максимален для Co и Zn.

Однако приведенные выше данные нельзя однозначно рассматривать как доказательство преобладания ионного обмена над комплексообразованием при взаимодействии почвы с ААБ. По сравнению с раствором уксусной кислоты, в растворе ацетата аммония с рН 4.8 степень диссоциации ацетат-ионов значительно выше. Это облегчает образование ацетатных комплексов тяжелых металлов и способствует извлечению ионов тяжелых металлов из почвы раствором ААБ по сравнению с суммарным последовательным воздействием на почву раствора соли и уксусной кислоты. Эту особенность иллюстрирует табл. 9, где приведены сравнительные данные о превышении извлечения тяжелых металлов ААБ и суммы обменной и специфически сорбированной фракций при фракционировании по McLaren & Crawford, а также рК ацетатных комплексов тяжелых металлов. Чем более устойчи

Таблица 9. Влияние комплексообразования на извлечение тяжелых металлов из почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8

| Показатель | Pb | Cu | Ni | Zn |
|--|------|------|------|------|
| Превышение количества тяжелых металлов, извлекаемых ААБ по сравнению с суммой обменной и специфически сорбированной фракций по McLagen & Crawford, % | 189 | 171 | 149 | 128 |
| рК ацетатных комплексов | 2.52 | 2.24 | 1.57 | 1.12 |

вые ацетатные комплексы образует металл, тем больше вклад комплексообразования в его извлечение из почвы ААБ. Данная особенность может приводить к тому, что при обработке ААБ реально из почвы будут извлекаться не только собственно подвижные соединения (в общепринятом смысле), но и достаточно прочно закрепленные.

Таким образом, ААБ обладает избыточной экстрагирующей способностью по отношению к тяжелым металлам, склонным к образованию устойчивых ацетатных комплексов. Тяжелые металлы, извлекаемые ААБ из почв, не вполне соответствуют понятию «подвижные». Не смотря на упомянутые выше нормативы, использовать данные по содержанию в почве тяжелых металлов, извлекаемых ААБ, для оценки собственно подвижности соединений тяжелых металлов в почвах, нужно с осторожностью.

Различный характер извлечения из почвы тяжелых металлов можно наблюдать, обрабатывая почву растворами ААБ разной концентрации. На рис. 17 приведены данные по извлечению из загрязненной дерново-подзолистой почвы тяжелых металлов растворами ААБ с концентрацией (по уксусной кислоте) 0.1; 0.5; 1.0 и 1.5 М. Для меди и свинца, образующих наиболее прочные ацетатные комплексы, наблюдается линейная зависимость между их извлечением и концентрацией ААБ. Для цинка и никеля, образующих менее

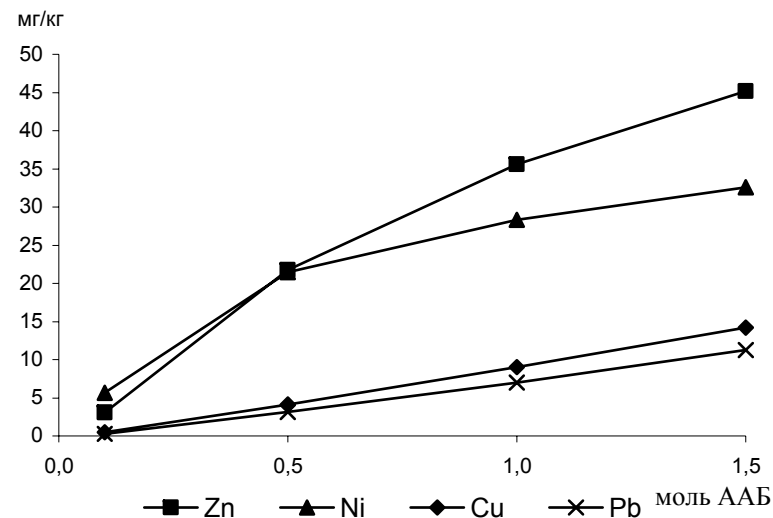


Рис. 17. Извлечение из загрязненной дерново-подзолистой почвы тяжелых металлов растворами ААБ разной концентрации.

прочные комплексы, на графиках заметен перегиб, свидетельствующий о смене преимущественных механизмов их извлечения из почвы.

Таким образом, различные механизмы извлечения тяжелых металлов из почв ААБ затрудняют сравнение результатов, полученных для разных химических элементов, между собой и требуют проведения дополнительных исследований, в том числе определения фракционного состава соединений тяжелых металлов методами последовательного фракционирования. Тяжелые металлы, извлекаемые из почвы ААБ, не вполне соответствуют понятию «подвижные соединения», так как этот экстрагирующий раствор затрагивает и достаточно прочно связанные соединения.

ГЛАВА 4. МЕТОДЫ СИНХРОТРОННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Эта глава написана целиком на основании иностранных источников. К сожалению, в России синхротронная рентгеновская абсорбция для анализа почв практически не используется, хотя именно она позволила достичь впечатляющих успехов в выявлении степени окисленности тяжелых элементов и их фаз-носителей как в составе контаминантов, так и загрязненных почв. Особенно эта информация полезна при изучении дисперсных, рентгеноаморфных частиц.

Методы синхротронной радиации, основанные на использовании ускорителей, сообщающих заряженным частицам огромную энергию, сейчас используются в различных отраслях науки, в том числе в почвоведении. Начиная с 1994 г., выпускается «Журнал синхротронной радиации». В 1999 г. опубликован солидный сборник «Методы синхротронной радиации при изучении глин» (Sutton, Rivers, 1999).

При изучении рентгеновской абсорбции изменяют энергию источника рентгеновского излучения. Когда эта энергия сравняется с энергией связи $1s$ элемента, он отрывается от данного атома. Соответствующий спектр рентгеновской абсорбции дает острый пик, именуемый «границей полосы поглощения». Точное положение границы поглощения на энергетической шкале определяется не только самим элементом, но его окислительным состоянием. Последующее взаимодействие электрона с окружающими атомами фиксируется по характеру осцилляций спектра за полосой поглощения. По этим осцилляциям судят об октаэдрической или тетраэдрической координации изучаемого элемента, координационном числе, составе окружающих атомов и расстоянии между ними и изучаемом атоме (D'Amore et al., 2005).

В почвоведении синхротронную технику применяют для количественного минералогического анализа в микромасштабе в ненарушенных объектах, оценки состояния окисления элементов, распределения тяжелых металлов и металлоидов в ненарушенных почвенных образцах и выявления характера их связи с фазами-носителями. Синхротронная техника включает использование следующих методов: микрофлуоресценцию, микродифракцию, а также рентгеновскую абсорбционную спектроскопию. Спектроскопия делится на два вида анализа: «X-ray absorption near-edge structure» (XANES) – анализ спектров вблизи полосы поглощения, и «extended X-ray absorption fine structure» (EXAFS). Второй вид анализа до сих пор переводится на русский язык по-разному. В книге (Возможности современных... 2000, с. 19) EXAFS-спектроскопия переведена как «растянутая тонкоструктурная спектроскопия с поглощением рентгеновских лучей», в Химии элементов (Гринвуд, Эрншо, 2008, т. 2, с. 367) термин переведен как «анализ дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения». В некоторых физических работах в том же сочетании слова «дальней тонкой структуры» заменяется на «протяженной тонкой структуры». Мы будем расшифровывать понятие «EXAFS-спектроскопия» согласно учебнику «Химия элементов».

Оба анализа основаны на сканировании сигнала в ходе абсорбции с очень малым шагом 0.1 эВ. В результате выявляется степень окисленности элемента (XANES) и тонкие особенности структуры соединения (EXAFS), включая рентгеноаморфные, не доступные рентгендифрактометрии.

Синхротронный рентгеновский анализ имеет необходимую специализацию: чувствительность к слабоупорядоченным частицам и очень низкий предел обнаружения элементов: для большинства тяжелых металлов при их содержании свыше 100 мг/кг, что отвечает их количеству в загрязненных почвах. Особенно рентгеновская абсорбционная спектроскопия эффективна при изучении слабо упорядоченных соеди-

нений (Cotter-Howells et al., 1996; Jain, Loeppert, 2004; Manceau et al., 1996; Manceau et al., 2000; Manceau et al., 2002). Другое важное преимущество – возможность изучения образцов при их естественной влажности (Bargar et al., 2000).

Значительный прогресс достигнут в изучении оксидов марганца, которые обычно гидратированы и очень чувствительны к редокс условиям; в результате при высушивании образца Mn^{2+} окисляется до Mn^{3+} и Mn^{4+} (Schulze et al., 1995).

Определение окислительного статуса особенно важно для многих опасных тяжелых элементов. Их закрепление на природных и искусственных геохимических барьерах зависит от состояния их окисленности.

Метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии успешно используют для изучения сорбции тяжелых элементов (Co, Se, Pb) гидроксидами железа и алюминия (Hayes et al., 1987; Roe et al., 1991). Изучают особенности образования (гидр)оксидов железа (Combes et al., 1986; 1989; 1990). EXAFS-спектроскопия успешно различает процессы адсорбции от осаждения в объеме или на поверхности минеральной фазы (Scheidegger 1997; Scheckel et al., 2000).

Как и у любого метода, у рентгеновской абсорбционной спектроскопии есть свои слабые места. Это трудность диагностики соединений элемента в многокомпонентных смесях: эффективность метода при стандартной деконволюции спектра ограничивается идентификацией не более четырех, главных соединений. Впрочем, современные статистические методы (например, метод главных компонент) позволяют расширить набор соединений (Isaure et al., 2002; Scheinost et al., 2002). В настоящее время как метод индикации форм соединений и их структуры рентгеновская абсорбционная спектроскопия по своим возможностям на порядок превосходит другие спектроскопические методы: рентгендифрактометрию, ядерный магнитный резонанс, инфракрасную и рама-

новскую спектроскопию, фотоэлектронную спектроскопию (D'Amore et al., 2005).

Особенности двух видов синхротронного исследования: анализа спектров вблизи края полосы поглощения рентгеновских лучей и расширенного анализа тонкой структуры спектров поглощения рассмотрим на примере железа (La Force, Fendorf, 2000). На первой производной полного спектра выделена пунктиром полоса поглощения рентгеновского излучения для Fe (рис. 18).

Основной пик XANES-спектра лежит в пределах полосы поглощения, а два дополнительных – до и после этой полосы. Предкраевой сигнал отражает электронные переходы $1s \rightarrow 3d$ и характеризует окружение атомов Fe. Так, у тетраэдрически координированного Fe в составе магнетита предкраевой сигнал больше, чем у октаэдрически координированного Fe. Основной сигнал отражает электронное состояние элемента,

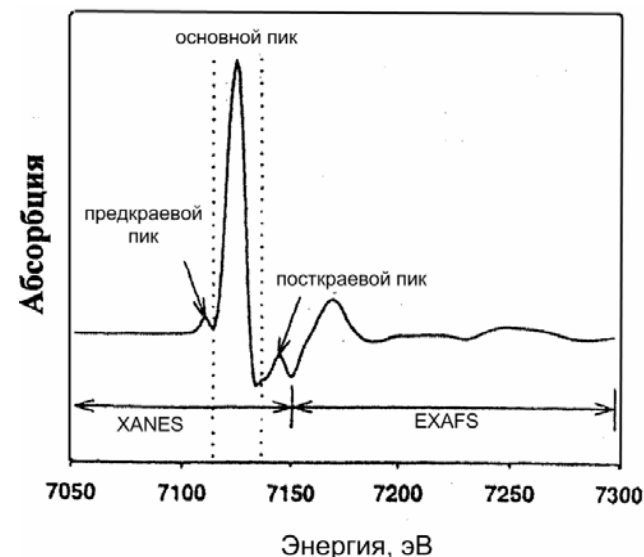


Рис. 18. Первая производная XANES- и EXAFS-спектров Fe-содержащего образца. Полоса рентгеновского поглощения выделена пунктиром. Из (La Force, Fendorf, 2000).

а посткраевой используется для определения форм элемента. Гидроксиды и оксиды железа (III): ферригидрит $\text{FeOOH} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, лепидокрокит γFeOOH , гетит αFeOOH , гематит $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ на первой производной XANES-спектра образуют три пика. Предкраевой пик фиксируется при энергии 7111 эВ, основной пик – при 7124 эВ, а посткраевой – при 7145 эВ. У Fe(II)-минералов: сидерита FeCO_3 , пирротина FeS и биотита положение основного сигнала на 2-3 эВ ниже, чем у (гидр)оксидов железа (III). Таким образом, исходя из положения пика на энергетической шкале, в почве можно отличать Fe(II)-соединения от (гидр)оксидов железа (III). Состояние окисления элементов предварительно устанавливается на моделях. Затем экспериментальные спектры путем компьютерной деконволюции разлагают на составляющие согласно эталонам, находящимся в базе данных.

Анализ дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения очень эффективен при изучении плохо окристаллизованных минералов. Физические основы метода построены на следующих предпосылках (Тео, 1986). Известно, что при прохождении пучка рентгеновских лучей через образец интенсивность пучка I ослабевает за счет влияния двух различных процессов: изменения первоначального направления фотонов (рассеяния) и поглощения (абсорбции) фотонов. Именно последний процесс и изучается в ходе анализа EXAFS. Исчезновение фотонов в процессе поглощения происходит вследствие ионизации атома, когда энергия кванта тратится на удаление электрона с внутренних орбит атома. Возбужденный атом возвращается в нормальное состояние путем целой серии переходов. Если удастся измерить ослабление интенсивности рентгеновских лучей, прошедших через образец толщиной t , положив, что на поверхности частицы при $t = 0$ и $I = I_0$, то окажется, что $I_t = I_0 \cdot \exp(-\lambda\mu)$, где μ – коэффициент ослабления первичного потока рентгеновских лучей, а λ – длина волны. Анализ дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения основан на изучении из-

менения коэффициента поглощения μ для химического элемента в зависимости от длины волны λ . Установлено, что с уменьшением λ вначале происходит монотонное сокращение поглощения до критической длины волны $\lambda_{\text{кр}}$, при которой μ возрастает скачком. Дальнейшее снижение длины волны λ приводит к уменьшению коэффициента поглощения μ .

Этот участок кривой зависимости $\mu(\lambda)$ и анализируется методом EXAFS. На этом участке кривой $\mu(\lambda)$ значения μ осциллируют. Если бы атомы элемента были изолированы, кривая $\mu(\lambda)$ не имела бы осцилляций. При анализе дальней тонкой структуры спектров поглощения анализируется только осциллирующая часть абсорбционного коэффициента $\Delta\mu$, нормированного на коэффициент поглощения μ_0 атома, т.е. $\chi(k) = (\mu - \mu_0) / \mu_0$, где k – вектор фотоэлектронной функции. Фурье-преобразование функции $\chi(k)$ приводит к функции радиального распределения $F(R)$, пики которой содержат информацию о расстояниях от центрального до соседних атомов, которые составляют первую, вторую и третью координационные сферы.

Определение фаз-носителей тяжелых металлов

Рентгеновская микрофлуоресценция. Этот метод был первой реализацией техники синхротронной излучения (Manceau et al., 2002). В нем используются преимущества резкого увеличения интенсивности рентгеновского излучения и улучшения фокусирующей аппаратуры. Это дает возможность достичь разрешения в несколько квадратных микрометров.

Первый шаг, направленный к выявлению фаз-носителей, состоит в составлении карт распределения химических элементов в пределах гетерогенного почвенного образца, второй шаг – это корреляция между распределением микро- и макроэлементов. Например, прямые и обратные корреляции микроэлементов с Fe, Mn, P и S позволяют отнести тот или

иной тяжелый металл к (гидр)оксидам Fe или Mn, слоистым силикатам, фосфатам и/или сульфидам. При этом получают большой массив данных, который важно адекватно обработать. Наиболее часто при картировании используют цветовые тона для каждого элемента, после чего карты сравнивают (Manseau et al., 2002).

В качестве примера рассмотрим распределение химических элементов в бурой лесной почве из района Монте де Норд, Франция (Manseau et al., 2003). На верхней части рис. 19 в глинистой матрице различаются две области связи цинка с железом. У большинства точек интенсивность отражения Fe и Zn низкая, тогда как у небольшого числа точек – высокая. Первая группа точек отвечает глинистой матрице (где железа сравнительно мало), а вторая – тонким ожеженным зернам размером 10–20 мкм. Основная доля Zn ассоциирована с марганцем в составе Mn-сферул относительно большого размера ~300 мкм. Для частиц марганца (в отличие от железа) вообще характерны крупные размеры (Водяницкий, 2005). На рис. 19 отражен состав черных Mn-содержащих сферул. Здесь распределение Fe и Mn практически независимо. Связь цинка с железом также слабая; гораздо теснее связь Zn с Mn.

Обратимся к анализу карт рассеяния металлов в более крупных железо-марганцевых ортштейнах. На рис. 20 показано распределение металлов в черных Mn-содержащих сферулах размером ~300 мкм из почвы в районе Монте де Норд, Франция. Сразу видно, что в пределах ортштейна Ca распределен совсем иначе, чем другие металлы. Второе, видно внешнее кольцо, обогащенное Cr, Mn, Ni, Zn и Pb по сравнению с внутренней частью ортштейна. Хорошо согласуются карты распределения As с Fe, а Ni с Mn. В Fe-Mn ортштейнах главную роль в закреплении тяжелых металлов играют гидроксиды железа оксиды и марганца.

Затем карты распределения химических элементов в том же почвенном ортштейне преобразованы в диаграммы связи микроэлементов с макроэлементами (Manseau et al., 2002).

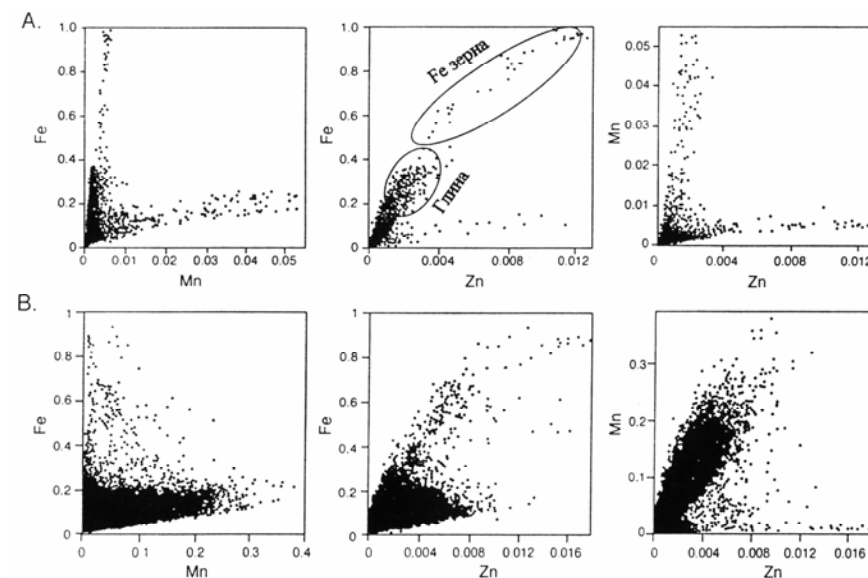


Рис. 19. Диаграммы рассеяния нормализованной интенсивности рентгеновского отражения элементов в бурой лесной почве, район Монте де Норд, Франция. А – глинистая матрица, Б – Fe-Mn-ортштейн. Из (Manseau et al., 2003).

На рис. 21 показаны диаграммы распределения As и Pb относительно Fe и Mn. Выявлены следующие зависимости. Во-первых, мышьяк сильно коррелирует с железом, так что проявляет себя как сидерофил. Во-вторых, хотя свинец сильно коррелирует с марганцем, отношение Pb: Mn не постоянное, а обнаруживается два разных тренда: верхнее облако на диаграмме сформировано материалом оболочки ортштейна, тогда как нижнее облако – его ядром. В-третьих, положительные корреляции $As \sim Fe$ и $Pb \sim Mn$ говорят о том, что каждый из микроэлементов концентрируется в ортштейне в единственной химической фазе-носителе, тогда как роль других минералов-носителей второстепенна.

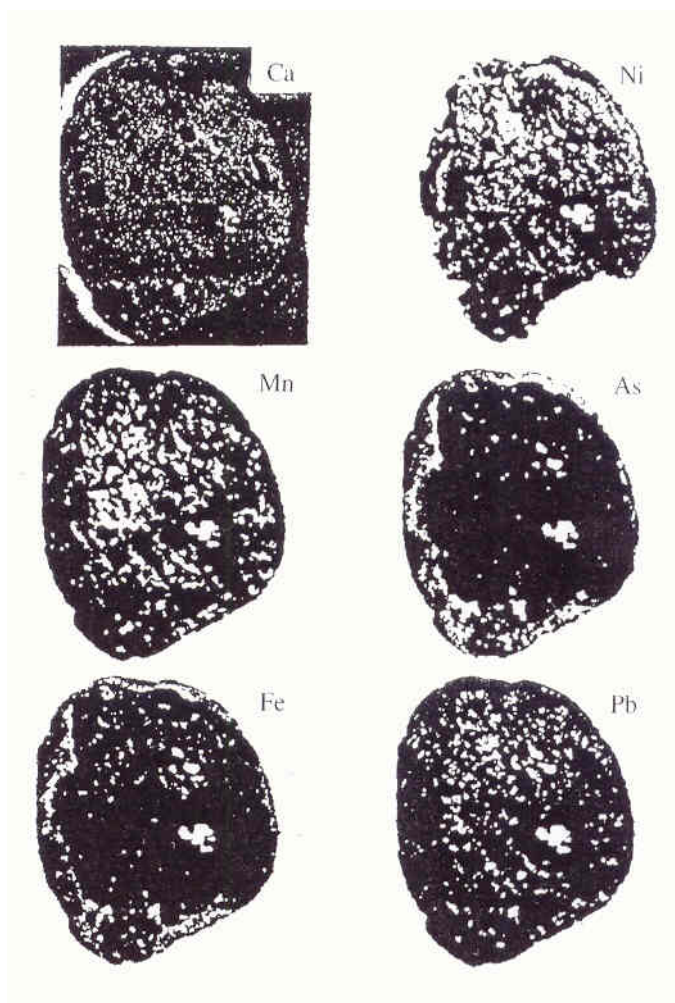


Рис. 20. Карты распределения химических элементов в орштейне почвы из района Морве (Бургундия, Франция), адаптировано из (Manseau et al., 2002). Карта получена с помощью синхротронного микрорентгеновского излучения.

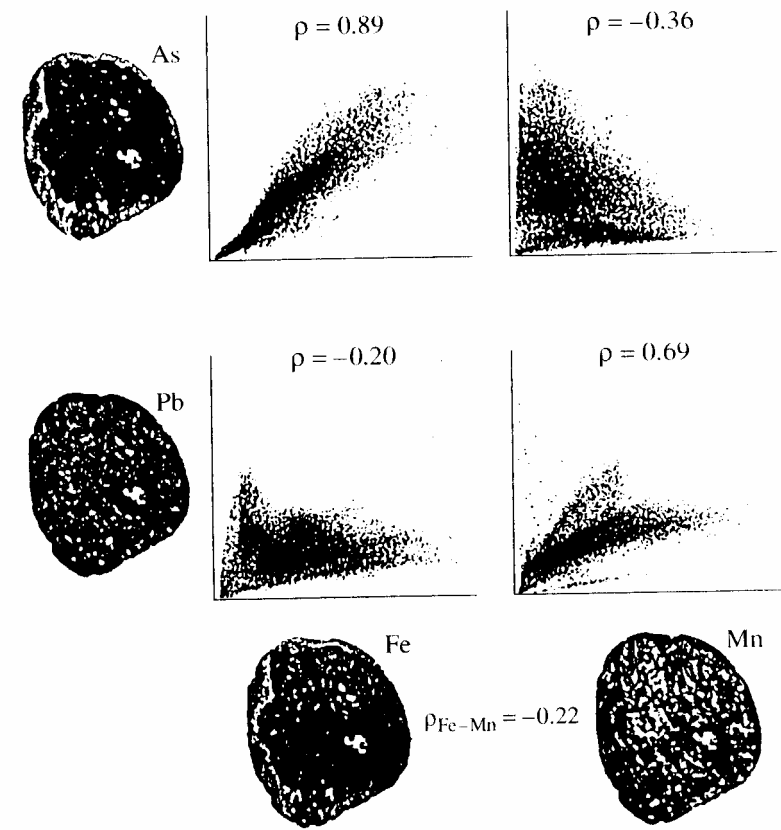


Рис. 21. Диаграммы рассеяния As и Pb относительно Fe и Mn в орштейне почвы из района Морве (Бургундия, Франция), адаптировано из (Manseau et al., 2002).

Таким образом, тяжелые металлы в орштейнах разделяются на сидерофилы (As) и манганофилы (Pb). Более детальное изучение орштейнов в китайских альфисолях (Liu et al., 2003) позволяет расширить ряды сидерофилов – As, Cr и манганофилов – Pb, Co, Cu, Cd. Это следует из величин ко-

эффектов корреляции между тяжелыми металлами и Fe и Mn в ортштейнах.

Здесь следует сделать важное замечание о манганофилах. По своей структуре оксиды марганца делятся на слоистые (филломанганаты) и туннельные (Чухров и др., 1989). Слоистые оксиды марганца включают в структуру Ni и Co. Обычно эти металлы содержатся в бернессите, а также в Ni-асболонах и Co-Ni-асболонах. Оксиды марганца с туннельной структурой включают Ba и Pb. Барий концентрируется в голландите и романешите, а свинец – в редком минерале коронатите. Однако оксидов марганца, включающих в структуру Cd (Liu et al., 2003), неизвестно. Поэтому к данным китайских геохимиков следует относиться осторожно, и пока в состав манганофилов кадмий не включать.

Таким образом, установлены зависимости между содержанием тяжелых металлов и макроэлементами (Fe и Mn), образующими минералы-носители. Высокая корреляция между элементами в пространстве указывает на вероятность закрепления тяжелого металла конкретным минералом-носителем.

Рентгеновская микродифракция. Рентгеновское синхротронное излучение на несколько порядков интенсивнее чем то, которое генерируется трубкой с вращающимся анодом в лабораторном оборудовании. Высокая коллимация и яркость синхротронного излучения обеспечиваются использованием совершенной микрофокусирующей оптики. Это позволяет исследовать структуру кристалла микронного размера. Но почвы – это гетерогенные многофазные системы с нанометровыми размерами частиц, в результате их дифракционные картины часто содержат только один широкий рефлекс. Достоинство синхротронного излучения – получение исключительно тонкого высокоинтенсивного и параллельного пучка рентгеновских лучей. Это уменьшает гетерогенность материала в данной области ортштейна и позволяет собрать

большое количество дифракционных картин (Manceau et al., 2002).

Рентгеновский луч фокусируется до субмикронного размера с использованием пары эллиптических зеркал особой конфигурации. Энергия луча меняется в широком интервале без смещения его фокуса. Максимальное расхождение луча составляет 3.7×1.6 мкрад, что дает инструментальное разрешение $\Delta\theta/\theta$ от $3 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-3}$. Диапазон изменения энергии луча $E = 5.5 - 14$ кэВ, что соответствует длине волны $\lambda = 0.885 - 2.25 \text{ \AA}$. На экспериментальной установке анализируются образцы размером 9×9 см.. Исследование минералов ведется в просвечивающем, а не в отраженном варианте анализа (Manceau et al., 2002).

В почвах фиксируются два основных типа дифракционных картин: острые точечные отражения от микронных и субмикронных кристаллов и дебаевские кольца от нанометровых частиц. На освещаемой площади 14×11 мкм объем дифракции составляет $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ мкм³ ($E = 6$ кэВ). Грубые зерна дают тонкие и прерывистые кольца. Кристаллы кварца, полевых шпатов, карбонатов и оксидов титана формируют точечную дифракционную картину. Слюды и каолинит обычно дают умеренно текстурированную картину. Текстурные эффекты используют для различения минералов в случае наложения рефлексов, например, каолинита и бернессита. Эти два минерала трудно различаются в почвах, так как оба дают интенсивный рефлекс 001 при 7.1 \AA . Когда анализируют образец, обогащенный Mn, то с этим рефлексом связывают присутствие бернессита. Так как кристаллы бернессита очень малы, то они дают сплошные дифракционные кольца, тогда как частицы каолинита достаточно велики и могут давать пятнистые кольца. Так, рентгеновская микродифракция различает эти два типа минералов без разрушения почвенного образца.

Идентификация в ортштейнах минералов сопряжена с рядом трудностей. Традиционная рентгендифрактометрия ока-

зывается бесполезной, так как слабоупорядоченные минералы в них рентгеноаморфны. Изучение этих минералов в настоящее время происходит на основе микродифракции электронов в просвечивающем электронном микроскопе. Именно с ее помощью нами было выявлено различие в проявлении оксидогенеза железа в почвах Русской равнины (Водяницкий, Зайдельман, 2000; Водяницкий, Сивцов, 2004).

Но анализ под электронном микроскопом ведется после разрушения образца и дает информацию о составе ортштейна *in toto*. Между тем о генезисе ортштейнов, их устойчивости и роли минералов-носителей в закреплении тяжелых металлов можно судить только по ненарушенному экземпляру. К неразрушающим относится синхротронный рентгеновский анализ.

Микродифракция позволяет не только идентифицировать отдельные почвенные частицы, но и, что более важно, картировать положение минералов в пределах ортштейна, суммируя всю дифракционную информацию. Основная ценность анализа состоит в сравнении карт распределения элементов и минералов. Если химические элементы и минералы приурочены к одной и той же области, можно считать, что микроэлемент ассоциирован с минералом.

Для примера рассмотрим распределение минералов в ортштейне из рендзины в районе Морве (Бургундия, Франция) по результатам микродифракционного анализа. На рис. 22 приведена карта распределения филлосиликатов, гетита, бернессита (Manceau et al., 2002). Очевидно, что Ni ассоциирован с литиофоритом. Карта распределения Zn более сложная. Минералы-носители Zn – это вернадит δMnO_2 и фероксигит δFeOOH .

Химические элементы Fe, Mn, Ni и Zn неравномерно распределены в ортштейнах. Между Fe и Mn корреляции нет ($\rho_{\text{Fe-Mn}} = -0.02$). Никель и цинк сильно связаны с Mn ($\rho_{\text{Mn-Ni}} = 0.58$ и $\rho_{\text{Mn-Zn}} = 0.86$), а не с Fe. Просмотр контурных карт показывает, что в пределах ортштейна степень корреляции

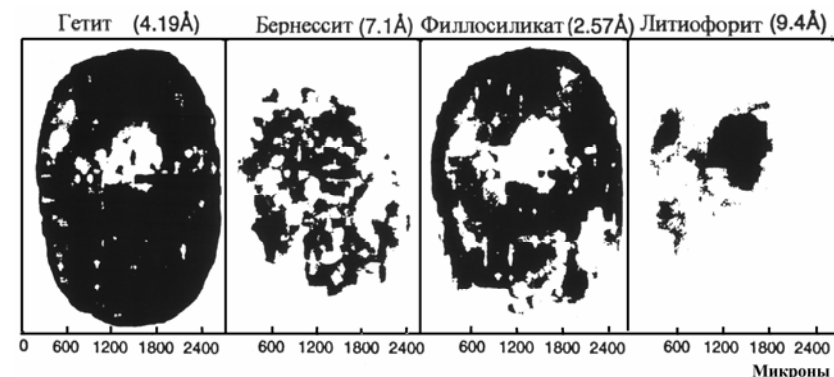


Рис. 22. Карты распределения гетита, бернессита, филлосиликата и литиофорита в Fe-Mn-ортштейне почвы из района Морве (Бургундия, Франция), адаптировано из (Manceau et al., 2002).

варьирует: наивысшее содержание Ni и Zn и отмечено в обогащенном Mn ядре; оболочка ортштейна также содержит значительное количество Mn и Zn, но обеднена Ni.

Согласие в распределении Mn и Ni и частичная ассоциация Ni ~ Mn, указывают, что Mn образует оксиды в (Manceau et al., 2002). Точечная рентгендифракция показывает, что в ядре ортштейна преобладают частицы литиофорита $\text{MnO}_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ и в незначительном количестве содержатся филлосиликаты. Дисперсный гетит, смешанный с филлосиликатами и бернесситом, доминирует в обогащенной Fe оболочке ортштейна. Сравнение карт химического и минералогического составов показывает, что у Ni и литиофорита сходное распределение и, следовательно, Ni связан исключительно с ним.

Карта гетита не согласуется с картами распределения Zn и Fe. Значит, в этих ортштейнах Zn и часть Fe не входят в состав гетита. Но цинк входит в состав окристаллизованных Fe-содержащих фаз, вероятно, фероксигита δFeOOH характерного для почвенных ортштейнов (Водяницкий, 2003; Водяницкий, Горшков, Сивцов, 2002; Водяницкий, Зайдельман, 2000; Водяницкий, Сивцов, 2004).

Рассмотрим состав ортштейнов в поверхностном горизонте кислой бурой лесной почвы в бассейне р. Миссисипи, США (Manseau et al., 2003). Методом рентгенфлуоресцентного анализа установлено, что в ортштейнах концентрация Fe и Mn на 2 порядка выше концентрации Zn и Ni: в мг/кг среднее содержание Fe составляет 57526, Mn – 25592, Zn – 76 и Ni – 67. По степени вариации металлы делятся на слабоварьирующие и менее подвижные Fe и Ni (их коэффициенты вариации в пределах ортштейна $V = 37$ и 31%) и сильноварьирующие, более подвижные Mn и Zn ($V = 69$ и 67%).

В отличие от химического анализа, который дает усредненное значение, карты рентгенфлуоресцентного анализа дают информацию о распределении элементов внутри ортштейна. Оказалось, что все экземпляры ортштейнов высоко гетерогенны в микромасштабе и включают различные зоны концентрации Fe, Mn, Zn и Ni (рис. 23).

В пределах ортштейна I в среднем корреляция между Fe и Mn низкая ($r_{Fe-Mn} = 0.62$). При этом, как показывает просмотр карт (рис. 23), степень корреляции различна в разных частях ортштейна. Наиболее обогащена Fe внешняя оболочка ортштейна, тогда как внутреннее его ядро обогащено и Fe, и Mn. Цинк и особенно Ni проявляют сидерофильность: сильно связаны с распределением Fe: ($r_{Fe-Zn} = 0.84$, $r_{Fe-Ni} = 0.88$), и в меньшей степени они коррелируют с распределением марганца.

Рентгеновская синхротронная микродифракция показала, что ожелезненная оболочка ортштейна содержит высоко диспергированный гетит. С ним в наибольшей степени ассоциированы цинк и никель. Состав железо-марганцевистого ядра иной – в нем содержится преимущественно ферроксигит и немного гетита, а основной оксид марганца – вернадит.

В ортштейне 2 металлы Fe, Mn, Zn и Ni также неравномерно распределены по площади (рис. 23). Средний уровень корреляции между Fe и Mn ($r_{Fe-Mn} = 0.78$). Ядро обогащено

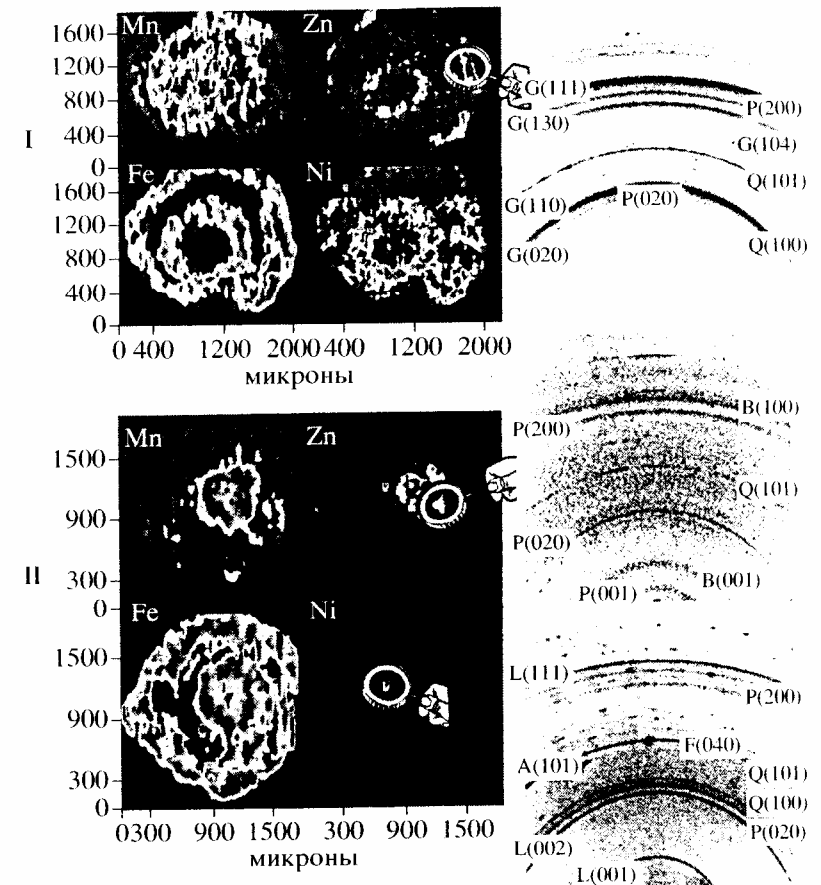


Рис. 23. Карты распределения металлов в двух Fe-Mn-ортштейнах из почвы бассейна Миссисипи, США, полученные при микрорентгеновском флуоресцентном анализе, адаптировано из (Manseau et al., 2003). В – гексагональный бернессит, G – гетит, L – литиофорит, P – филлосиликат, Q – кварц, F – полевошпат, A – анатаз, С – кальцит. В скобках даны отражения (hkl). I – Ni и Zn ассоциированы с гетитом, II – Ni ассоциирован с литиофоритом, а Zn – с литиофоритом и бернесситом.

Fe и Mn, а также – обогащено Zn, но лишено Ni. Оболочка насыщена Fe и обеднена Mn. Как и в первом ортштейне, сложное распределение металлов придает неопределенность корреляции металлов, подсчитанной только на основе валового химического анализа.

Марганец-содержащие частицы представлены литиофоритом: $MnO_2-Al(OH)_3$ – смешанослойным филломанганатом. У литиофорита структура гиббситового типа, что придает ему повышенную стабильность. Литиофорит образуется в присутствии гиббситовых зародышей $Al(OH)_3$. Кроме того, в структуру литиофорита входят Ni и Co (Водяницкий, 2005). На рентгеновской микродифракционной картине рефлексы формируют сплошные дебаевские кольца, характеризуя литиофорит как тонкодисперсный. Вернадит совместно с филлосиликатами концентрируется в центре ортштейна. Напомним, что дефектная структура вернадита и малые размеры частиц литиофорита исключают их идентификацию с помощью обычной рентгендифрактометрии.

В ортштейне 2 обнаружены две Zn-фазы (рис. 23). Первая в ядре ортштейна представлена Zn-литофоритом. Вторая Zn-фаза равномерно рассеяна по всему ортштейну и представляет собой Zn-филлосиликаты: слюды и смектиты.

На основе данных рентгеновской микродифракции ортштейнов установлено, что Zn входит в состав различных минералов: гетита, филлосиликатов, гексагонального бернессита и литиофорита.

Определение окисленности тяжелых металлов (Cr, Mn)

Опасность многих тяжелых металлы/металлоиды в почве зависит от их окислительного статуса. Между тем определение этого показателя представляет известную трудность. Достаточно сказать, что широко распространенные методы химического фракционирования соединений тяжелых металлов/металлоидов такой информации не дают (Ладонин, 2002; Tessier, Campbell, 1979). Проблема решилась благодаря ис-

пользованию методов синхротронной радиации, основанных на использовании ускорителей (Teo, 1986; Koningsberger, Prins, 1988; Manceau et al., 1997, Manning et al., 1998; Brown et al., 1999; Manceau et al., 2002, Jain, Loeppert, 2004).

Анализ спектров вблизи края полосы поглощения рентгеновских лучей очень эффективен при определении степени окисления тяжелых элементов с переменной окисленностью, таких как мышьяк (Morin et al., 2003; Manning et al., 1998; Paktung et al., 2003), сурьма (Mitsunobu et al., 2006; Takahashi et al., 2004), селен (Pickering et al., 1995; Pickering et al., 1999; Tokunaga et al., 1994; Tokunaga et al., 1998; Takaoka et al., 2005), хром (Beauchemin Kwong, 2006; Mullet et al., 2007; Taylor et al., 2000), марганец (Ross et al., 2001a; Ross et al., 2001b). При этом ценность спектров вблизи полосы поглощения (XANES) особенно велика для изучения низкокларковых элементов. Например, в почвах, загрязненных мышьяком, степень окисления можно определить не только с помощью XANES-спектроскопии, но и с помощью анализа дальней тонкой структуры спектров поглощения (EXAFS). Но окислительный статус селена, кларк которого в 36 раз ниже, во многих почвах можно определить только с помощью XANES-спектроскопии.

Хром. Знание окислительного статуса хрома совершенно необходимо для оценки его подвижности и опасности в почве: Cr(VI) высоко подвижен и опасен, тогда как Cr(IV) образует малорастворимые осадки. Изучение частиц хрома в почвах методом рентгеновской абсорбции оказалось очень продуктивным (рис. 24). Были выявлены подвижные Cr(III)-органические соединения, а также минералы с разной окисленностью хрома (Doyle et al., 2004; Charlet, Manceau, 1992; Wilkin et al., 2005; Kendelewicz et al., 2000).

Для создания искусственных геохимических барьеров в почвах, загрязненных хромом, используют различные минеральные редуцтанты (Blowes et al., 1997). Среди них первое место занимает железо, в связи с этим подробно изучают

действие Fe^0 , а также Fe(II)-минералов (пирита FeS_2 и Fe(II)-филлосиликатов) в качестве восстановителей хрома (VI) (Lack et al., 2002).

Как видно из рис. 24, степень окисления Cr четко различается на энергетической шкале спектров вблизи полосы поглощения. Минимальная энергия поглощения Cr(0) составляет 5989 эВ, а максимальная энергия 6003.2-6004.3 эВ – характерна для Cr(III). Четко выделяется также положение Cr(VI) (Wilkin et al., 2005).

Влияние соединений железа на восстановление хрома (VI) изучено в работе (Wilkin et al., 2005). Fe-минералы: элементарное железо, макинавит (никель-содержащий сульфид железа), сидерит $FeCO_3$ и карбонатный грин раст сильно редуцировали Cr(VI) до Cr(IV), что видно по сдвигу максимума в сторону высоких энергий. Fe (III) в составе гетита $\alpha FeOOH$ на XANES-спектр сорбированного не повлияло. Ввиду особой важности, действие различных Fe-минералов на восстановление хрома (VI) изучено многими авторами (Mullet et

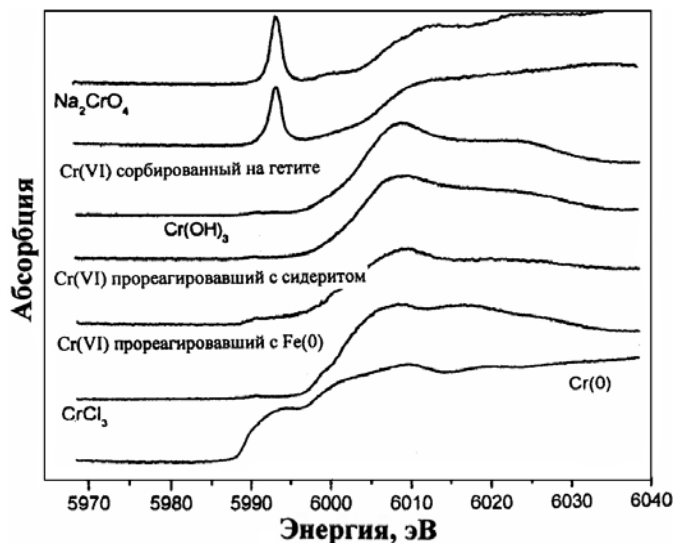


Рис. 24. XANES-спектры Cr-содержащих моделей. Из (Wilkin et al., 2005).

al., 2004; Mullet et al., 2007; Patterson et al., 1997; Peterson et al., 1997a; Peterson et al., 1997b; Zouboulis et al., 1993; Zouboulis et al., 1995; Williams, Scherer, 2001).

На рис. 25 видно, что восстановление Cr(VI) до Cr(IV) сопровождается окислением Fe(II) до Fe(III) в точке, обогащенной хромом. Окисление Fe(II) пирита до Fe(III) следует из сдвига сигнала Fe в сторону высоких энергий (Mullet et al., 2007).

Марганец. Идентификация в почвах минералов марганца сопряжена с рядом трудностей. Традиционная рентгенодифрактометрия оказалась бесполезной, так как слабоупорядоченные оксиды марганца рентгеноаморфны. Более эффективно изучение минералов марганца с помощью микродифракции электронов (Чухров и др., 1989; Водяницкий, 2005), однако оно не позволяет определить окислительный статус элемента. Многие оксиды марганца гидратированы, и высушивание почвенного образца влияет на их структуру.

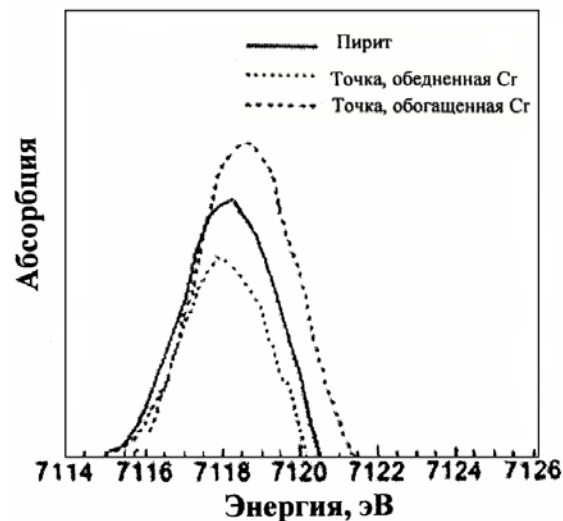


Рис. 25. XANES-спектры Fe в пирите и точках, обогащенных и обедненных сорбированным хромом. Из (Mullet et al., 2007).

Кроме того, при высушивании образца Mn^{2+} окисляется до Mn^{3+} и Mn^{4+} (Ross et al., 2001a; Ross et al., 2001b; Schulze et al., 1995a).

Идентификации оксидов марганца стала возможной с использованием рентгеновской абсорбционной спектроскопии (Friedl et al., 1997; Manceau, Combes, 1988; Manceau et al., 1992; Manceau et al., 2002a; Schulze et al., 1995b). Для агрохимиков особо важное значение приобрела возможность определять окислительный статус марганца в ризосфере растений (Schulze et al., 1995a) и в фотосинтетическом аппарате растений (Yachandra et al., 1986; Powers, 1982; Schiller et al., 1998).

Положение $Mn(0)$ на энергетической шкале вблизи полосы поглощения 6550 эВ, а более высокое состояние окисленности отвечает большей энергии. Исходя из этого в почвах определяют отношение $Mn(II)/Mn(IV)$ (Schulze et al., 1995b). XANES-спектры марганца в составе смеси, содержащей 1000 мг Mn/kg и переменной молярной долей Mn^{2+} 1.0; 0.8; 0.6; 0.4; 0.2 и 0, показаны на рис. 26.

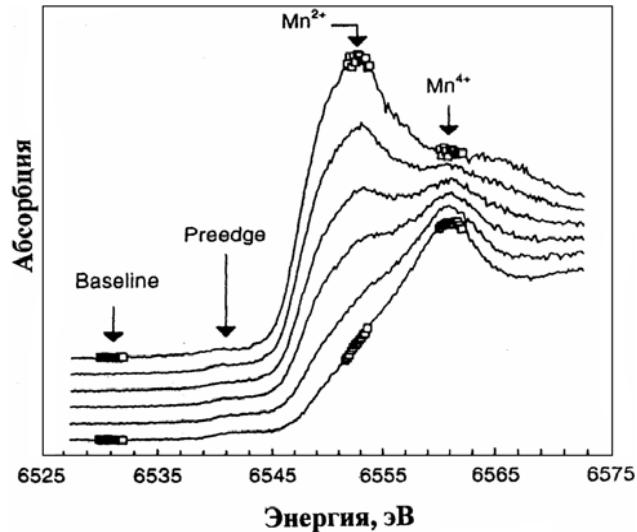


Рис. 26. XANES-спектры Mn в составе смеси, содержащей 1000 мг Mn/kg и переменной молярной долей Mn^{2+} 1.0; 0.8; 0.6; 0.4; 0.2 и 0, показаны сверху вниз. Из (Schulze et al., 1995a).

Оксиды марганца благодаря высокой окислительной способности нейтрализуют многие ароматические соединения, включая амины. Последние поступают в окружающую среду при производстве красителей, пестицидов, гербицидов, газификации угля, добыче нефти (Li et al., 2003). В связи с этим изучали участие (гидр)оксидов марганца в окислении и полимеризации ароматических аминов (анилина, α -нафтиламина и p -метоксианилина), что нейтрализует их опасность. В ходе окисления аминов окислительное состояние марганца в почве заметно изменялось. На рис. 27 показаны XANES-спектры Mn до и после взаимодействия с аминами, в скобках отмечено отношение $Mn^{2+}: Mn^{3+}: Mn^{4+}$ в контрольном и загрязненных образцах почв. Степень восстановления марганца согласовывалась с необратимой сорбцией и образо-

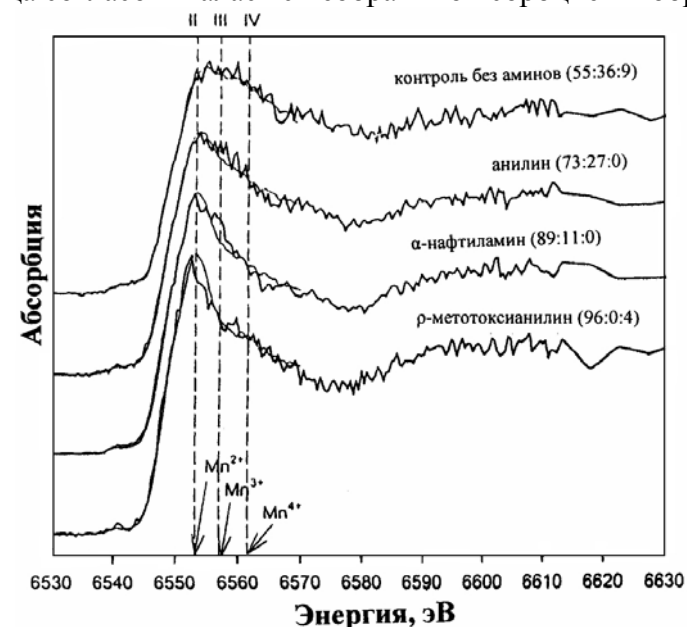


Рис. 27. XANES-спектры Mn в почве с добавкой ароматических аминов и без них. В скобках дано соотношение $Mn^{2+}: Mn^{3+}: Mn^{4+}$ в образце. Из (Li et al., 2003).

ванием больших полимеров из α -нафтиламина и р-метотоксианилина (Li et al., 2003). Определение степени окисленности Mn оказывается важным средством контроля ремедиации почв, загрязненных ароматическими ксенобиотиками.

Определение окисленности тяжелых металлоидов (As, Sb, Se)

Мышьяк. Подвижность и токсичность мышьяка зависят от его окисленности: As(III) более подвижен и токсичен, чем As(V). Наиболее обычные формы окисленности мышьяка: арсенит (III) и арсенат (V) – четко различаются на XANES-спектрах (рис. 28). При этом вид доминирующей формы зависит от pH и E_H . В водной среде при нейтральном pH арсенат представлен в основном как $H_2AsO_4^-$, а арсенит имеет форму H_3AsO_3 (Cullen, Reomer, 1989). В основном контролирует подвижность As-минералов редокс режим. Во время увлажнения почвы восстановительные условия способствуют подвижности As за счет прямой редукции As(V) в As(III) или за счет восстановления его фазы-носителя Fe(III) с последующей редукцией высвободившегося As(V). Редукция As(V) в As(III) превращает металлоид в более токсичную и подвижную форму, сильно ухудшая качество воды (Goldberg, Glaubig, 1988).

На рис. 29 показано окислительное состояние мышьяка в осадке ручья Милл Крик, район Кобальт, Канада по данным XANES-спектроскопии (Beauchemin Kwong, 2006). Здесь же представлены энергетические характеристики мышьяка, в составе стандартных соединений As. В осадке, выдержанном в лаборатории до начала увлажнения (0 сут), у мышьяка была высшая окисленность (V). Это характерно для Са-арсената, скородита, As_2O_5 , а также As(V), адсорбированного на гидроксидах железа. Через 30 сут редукции с участием глюкозы его окисленность уменьшилась до (-I), что отвечает осадку в естественном состоянии, когда As(-I) входит в

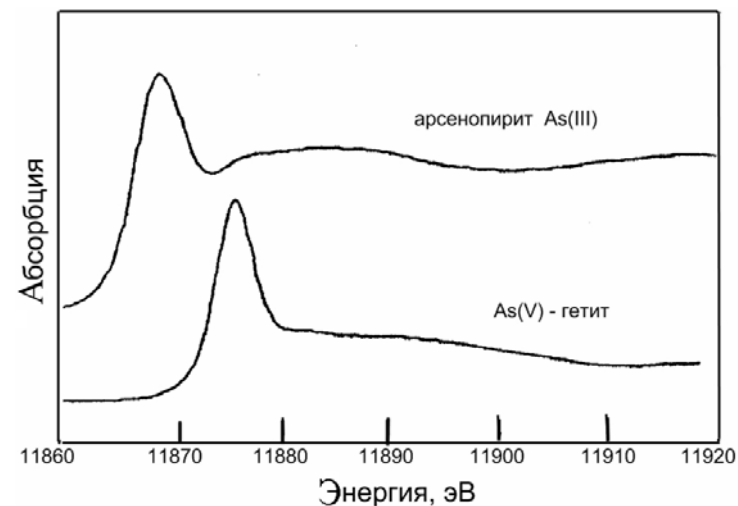


Рис. 28. XANES-спектры поглощения мышьяка в составе As-гетита и арсенипирита. Из (Paktung et al., 2003).

состав саффролита, глаукодота, кобальтита. В реокисленном осадке у мышьяка окисленность (III), что отвечает оксиду As_2O_3 (Beauchemin Kwong, 2006).

Синхротронные исследования вносят большой вклад в развитие теории поведения мышьяка в окружающей среде и находят применение в практике искусственного закрепления мышьяка в загрязненных почвах (Manning et al., 1998; Manning et al., 2002; Brown et al., 1999; Morin et al., 2003; Rochette et al., 2000).

Сурьма. Сурьма Sb, как и мышьяк, относится к металлоидам. Геохимия сурьмы изучена очень слабо, в современном учебнике «Химия почв» об этом элементе в почвах не сказано ничего (Орлов и др., 2005). Не удивительно, что наблюдается разноречивость в оценке ее подвижности. Исходя из общих химических соображений, сурьму относят к слабоподвижным анионогенным водным мигрантам, включая в одну группу с нетоксичными элементами Si, P, Ge, а также с As

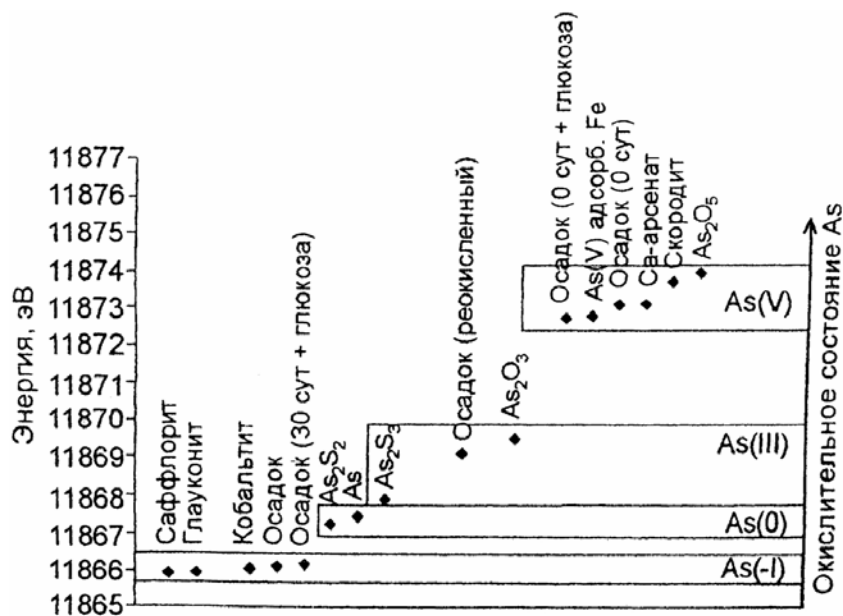


Рис. 29. Окислительное состояние мышьяка в осадке ручья Милл Крик, р-н Кобальт, Канада и в эталонных соединениях As. Из (Beauchemin, Kwong, 2006).

(Перльман, Касимов, 2000). В.В. Добровольский (1983) доказал у Sb очень высокий коэффициент водной миграции $K_v = 41.5$; она попадает в одну группу с высокотоксичными подвижными элементами Hg, Se, Cd. У мышьяка подвижность меньше ($K_v = 9$), и он попадает в одну группу с металлами Mo, Zn, Cu. Все же остается открытым вопрос, почему подвижность сурьмы более, чем в 4 раза выше подвижности мышьяка? Химики, сравнивая два металлоида As и Sb, подчеркивают более сильные металлические свойства сурьмы (Гринвуд, Эрншо, 2008). Различие в степени металличности, вероятно, и определяет различия в геохимии двух металлоидов в зоне гипергенеза. Определение окислительного статуса As и Sb с помощью синхротронного рентгеновского ана-

лиза позволило выявить существенное различие в геохимии этих двух металлоидов.

Токсичность сурьмы зависит от ее подвижности в почве. О ней известно не очень много (Leuz et al., 2006). В окисленных водах Sb(V) формирует катиногенные комплексы $Sb(OH)_6^-$, которые образуют неустойчивые осадки Sb_2O_5 (Filliela et al., 2002b). В сильно восстановительной среде сурьма (III) образует устойчивую гидроокись $Sb(OH)_3$ (Leuz et al., 2006). В высокой подвижности Sb(V) кроется коренное отличие катиногенной сурьмы от аниногенного мышьяка, который подвижен при низшей степени окисленности.

Сурьма может существовать в четырех окислительных состояниях (-III; 0; III и V). Поведение сурьмы в огромной степени зависит от степени ее окисления, что требует определения форм ее окисленности. Окислительный статус Sb определяли в почвах, загрязненных отходами рудника Ичинокава, Япония (Mitsunobu et al., 2006). Кроме того, в лаборатории образцы почв инкубировали с водой при разной влажности, чтобы выявить влияние редокс потенциала E_H на окислительный статус As. Анализ спектров вблизи полосы поглощения (XANES-анализ) позволяет четко различать частицы Sb(III) и Sb(V). Как видно из рис. 30, Sb(V) доминирует в исходных образцах и после увлажнения почвы. Таким образом, подвижная форма Sb(V) устойчива в широком интервале E_H в почвах.

Гидроксиды железа служат сорбентами как мышьяка, так и сурьмы. Но у них проявляется важная особенность: поверхность гидроксидов железа способна катализировать окисление и тем самым мобилизовать Sb. Известно, что поверхность минерала, не только связывает ионы металла, но и ускоряет редокс реакции, такие как окисление Fe(II), Mn(II) и VO^{2+} (Davies et al., 1989; Wehrli, Stumm, 1988; Tamura et al., 1976). Ионы металла связываются через кислород с лигандами на поверхности минерала за счет внутрисферной координации. Это относится и к сурьме, как элементу, проявляю-

щему металлические свойства. Гидролизуемые частицы $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ активно окисляются кислородом и H_2O_2 (Leuz, Johnson, 2005; Quentel et al., 2004), и гидроксиды железа и оксиды марганца ускоряют окисление адсорбированной сурьмы(III) (Belzile et al., 2001). Таким образом, адсорбция (гидр)оксидами Fe и Mn влияет на окисление Sb(III), повышая ее мобильность, особенно в карбонатных почвах (Leuz et al., 2006). Это объясняет повышенную миграционную способность сурьмы по сравнению с мышьяком, выявленную Добровольским (1983).

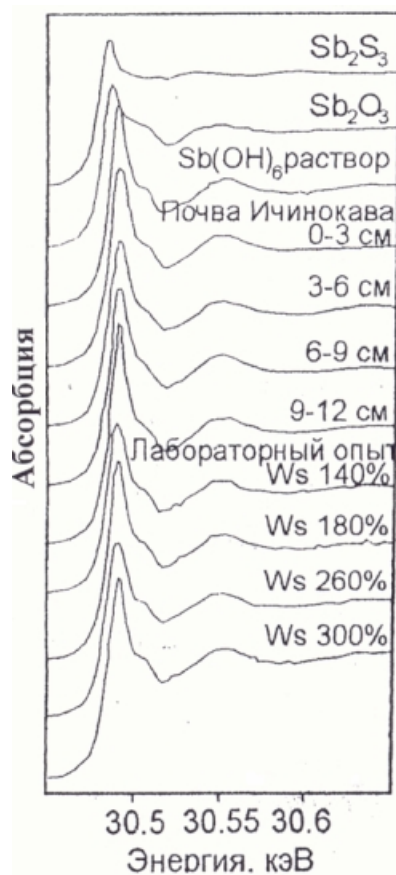


Рис. 30. XANES-спектры Sb-содержащих соединений: эталонные образцы, исходные почвы Ичинокава, Япония, и они же в лабораторном опыте при разной влажности Ws. Из (Mitsunobu et al., 2006).

В почвах, обогащенных (гидр)оксидами железа, окислительное состояние сурьмы изменяется. Обычно доминирует Sb(V), тогда как Sb(III) в окислительных условиях обнаруживается в низких концентрациях (Filliela et al., 2002b). По данным EXAFS-спектроскопии частицы сурьмы в почве не были представлены Sb(III), а только частицами Sb(0) или Sb(V), связанными с гидроксидами железа, преимущественно с гетитом (Scheinost et al., 2006).

Исследования почв, загрязненных Sb и Sb_2O_3 при выбросе плавильных заводов, также показали, что здесь идут окислительные процессы. В них техногенные формы восстановленной сурьмы переходят в самую окисленную и подвижную форму Sb(V) (Такаока et al., 2005). Это затрудняет ремедиацию почв, загрязненных сурьмой.

Селен. Применяемая традиционная последовательная химическая экстракция соединений селена не дает представления о его окислительном статусе в почвах (Wright et al., 2003). Но рентгеновская абсорбционная спектроскопия позволяет идентифицировать частицы Se без разрушения почвы (Pickering et al., 1995; Pickering et al., 1999; Tokunaga et al., 1994; Tokunaga et al., 1998; Strawn et al., 2002; Manceau et al., 2002). На спектрах вблизи полосы поглощения (рис. 31) четко различается селен в разных степенях окисления: Se(-II, 0); Se(IV) и Se(VI) (Ryser et al., 2006), более детальное различие Se(-II) и Se(0), пока не достижимо.

Частицы Se изучали в почве на рекультивированном отвале рудника в районе Западной фосфатной залежи в США. Почва образовалась на сланцах, содержащих сульванит – сульфид меди с высокой концентрацией Se. Использовали микроскопическую разновидность XANES-спектроскопии. Валовое содержание селена в поверхностном слое составляло 14 и 26 мг/кг, а на глубине 21–49 см достигало 70 мг/кг.

Селен рассеян в почве крайне неравномерно даже в микромасштабе. В обогащенных зонах его содержание положи-

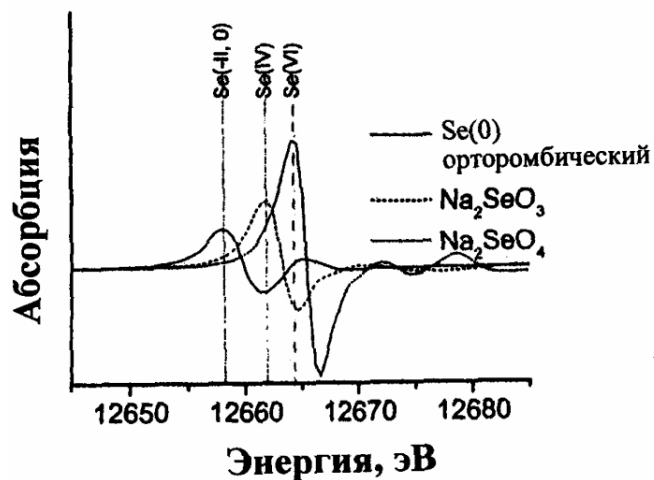


Рис. 31. Микро-XANES-спектры стандартных Se-содержащих образцов. Из (Ryser et al., 2006).

тельно коррелировало с Fe, Mn, Cu, Zn, Ni. Микроскопической XANES-анализ провели в 16 точках с разной степенью обогащенностью селеном, что предварительно было выявлено с помощью микрорентгеновского картирования образцов почвы (Ryser et al., 2005). В отдельных точках почвенной матрицы селен находился в разных степенях окисления, точнее соотношение трех форм его окисленности сильно варьировало. Разделение по степени окисления позволяет построить тройную диаграмму форм селена: условно элементарного Se(-II, 0), селенита Se(IV) и селената Se(VI) (рис. 32).

Варьирование форм Se наглядно показано на тройной диаграмме, которая отражает изменчивость редокс условий в микрообъеме почвы. Селенат Se(VI) преобладал только в одной точке. Селениды и элементный селен доминировали в семи из 16-и точек. В остальных восьми точках селен главным образом был в виде (IV) и (VI) с небольшой долей (-II,

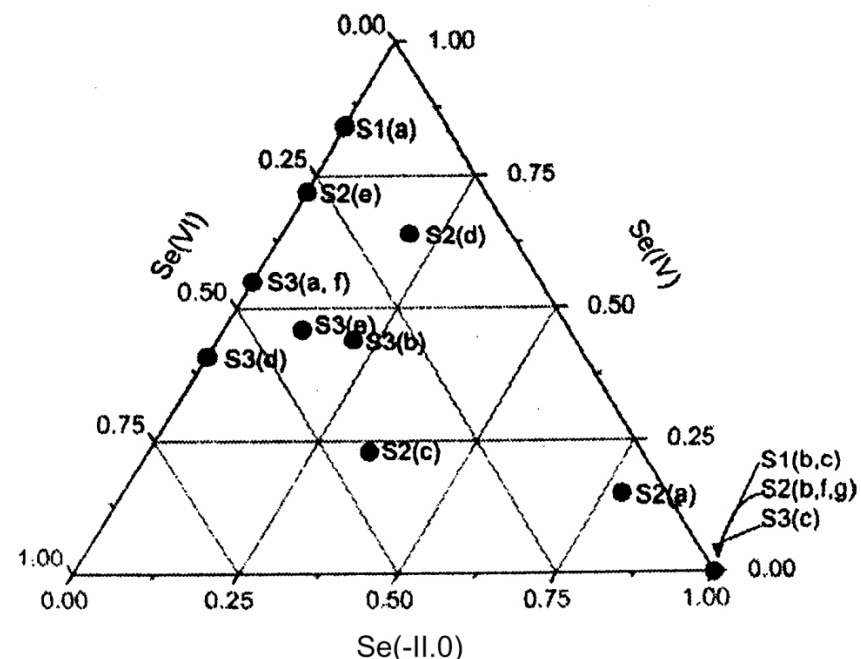


Рис. 32. Тройная диаграмма соединений с разной степенью окисления селена. Точки отражают соотношения форм селена в разных местах почвы на рекультивированном отвале рудника в районе Западной фосфатной залежи в США. Пояснение в тексте. Из (Ryser et al., 2006).

0). Селен(-II, 0) рассматривается как унаследованная форма – металлические и органические селениды присутствуют в сланцах материнской породы. Селенит Se(IV) и селенат Se(VI) – самые подвижные формы в окружающей среде – образуются за счет выветривания и окисления селенидов металлов (Ryser et al., 2006).

Определение молекулярной структуры соединений свинца

Свинец интересен своей способностью образовывать прочные комплексы как с минеральной, так и с органической

фазами почв. Это известно многим почвоведом. Но используя традиционные методы последовательной химической экстракции не возможно точно идентифицировать формы соединений Pb, так же как и других тяжелых металлов. Ситуация улучшилась коренным образом после использования анализа дальней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (EXAFS). С его помощью идентифицируют пять форм соединений свинца: Pb²⁺-органические комплексы, Pb²⁺-сорбированный на Fe(III)-оксидах, Pb²⁺-сорбированный на Mn(IV)-оксидах, пломбоярозит и фосфаты свинца (Manceau et al., 1996; Manceau et al., 2000; Manceau et al., 2002; Ostergren et al., 1999).

Рассмотрим подробнее данные о свинце в двух техногенно загрязненных территориях во Франции и США (Morin et al., 1999).

Загрязненные почвы в районе Эвин-Мальмизон, север Франции. Методом EXAFS-спектроскопии изучали илистую фракцию (< 2 мкм) лесной и пахотной почв. Лесная почва отличается высоким содержанием С орг (6.4%) и имеет слабокислую реакцию среды (рН 5.5). Теоретически в илистой фракции Pb либо входит в состав минералов, либо сорбируется как прочный внутрисферный комплекс на поверхности минералов. Но в иле этой почвы значительная доля Pb сконцентрирована во внешнесферных комплексах (~40%), этот свинец извлекается слабой 1М вытяжкой CaCl₂. По данным EXAFS-спектроскопии большую роль в закреплении Pb играет органическое вещество (Morin et al., 1999). EXAFS-спектр илистой фракции аппроксимирован смесью 80% Pb-гумата и 20% Pb, адсорбированного на гетите (рис. 33). Доминирование Pb-гуматов – крайне важный вывод. Ассоциация свинца устойчивыми гуматами, а не подвижными фульватами, объясняет причину прочного закрепления Pb высоко гумусированными почвами (Morin et al., 1999).

Пахотная почва отличается низким содержанием С орг (1.5%) и нейтральной реакцией среды (рН 7.5). Здесь ситуа

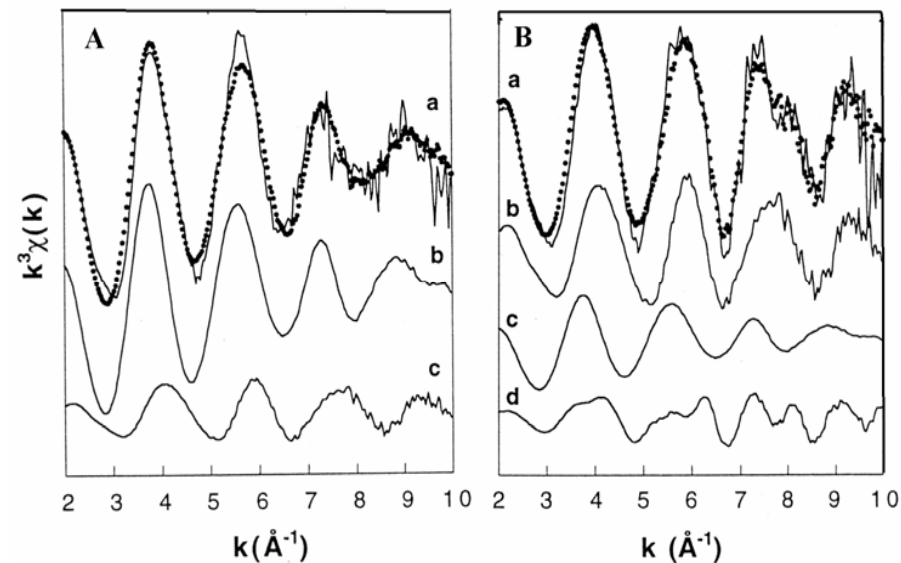


Рис. 33. EXAFS-спектры атомов Pb в илистой фракции (<2 мкм) почвы из Эвин-Мальмизон, северная Франция. А – лесная почва: а – экспериментальный спектр (сплошная линия) и модель (точки); б – 80% Pb-гумата; с – 20% Pb, адсорбированного на гетите. В – пахотная почва: а – экспериментальный спектр (сплошная линия) и модель (точки); б – 45% Pb, адсорбированного на гетите, с – 35% Pb-гумата; d – 20% Pb, адсорбированного на бернессите. Из (Morin et al., 1999).

ция иная. Об отсутствии Pb во внешнесферных комплексах говорит неэффективность 1 М вытяжки CaCl₂. Соединения свинца включают 45% Pb, адсорбированного на гетите, 35% Pb-гумата и 20% Pb-адсорбированного на диоксиде марганца – бернессите (рис. 23). Фосфаты и карбонаты свинца в этой нейтральной почве не обнаружены. В условиях, когда органического вещества недостаточно для закрытия поверхности всех минеральных частиц, основная часть Pb сорбируется на частицах гидроксидов Fe и оксидов Mn. В то же время 1/3 Pb прочно закрепляется гуматами (Morin et al., 1999).

Таким образом, в почвах образуются самые разнообразные соединения свинца; их состав и количество сильно варьируют в лесных и пахотных почвах, различающихся по степени гумусированности.

Отвалы свинцовых рудников в районе Лидвиль, Колорадо, США. В этом районе рудная и металлургическая промышленности более 130 лет загрязняли ландшафт отходами в виде пустой породы и шлаков. Анализировали спектры вблизи полосы поглощения свинцом в породе двух отвалах: Хеммс и Апачи (Morin et al., 1999). Валовое содержание Pb в отвалах очень велико: 6000–10000 мг/кг (Ostergren et al., 1999), что опасно для здоровья человека и окружающей среды. Но биологическая доступность и химическая подвижность Pb на территории геохимической аномалии различны и слабо коррелирует с валовым содержанием свинца.

В тонкой фракции породы (< 2 мкм) отвала Хеммс доминирует свинец, адсорбированный на частицах гетита (53%), 27% Pb сосредоточено в пироморфите $Pb_5(PO_4)_3$ и 8% Pb – в гидроцеруссита $Pb_3(CO_3)_2$ (рис. 34). Наличие фосфатов и карбонатов подтверждено данными рентгенфлуоресцентного анализа. Благодаря нейтральной среде отвала Хеммс (pH 6.8), свинец адсорбируется на частицах гетита, не образуя с ними кристаллических фаз. EXAFS-спектроскопия доказала адсорбцию Pb на поверхности минералов и зависимость устойчивости сорбированного свинца от pH.

Иная ситуация в кислом отвале Апачи, где в тонкой фракции породы (< 2 мкм) основная часть Pb (85%) сосредоточена в составе плюмбоферрита $Pb[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]_2$. Кроме него присутствует небольшое количество (10%) плюмбоферрита $PbFe_4O_7$ (рис. 34). Таким образом, в кислой среде, обогащенной серой, свинец образует с Fe кристаллические фазы. Понятно, что в рудных отвалах отсутствуют Pb-гуматы, а весь свинец сосредоточен в составе минералов. (Morin et al., 1999).

Наиболее устойчивая форма Pb в почвах разного генезиса – фосфат свинца. Один из фосфатов – пироморфит

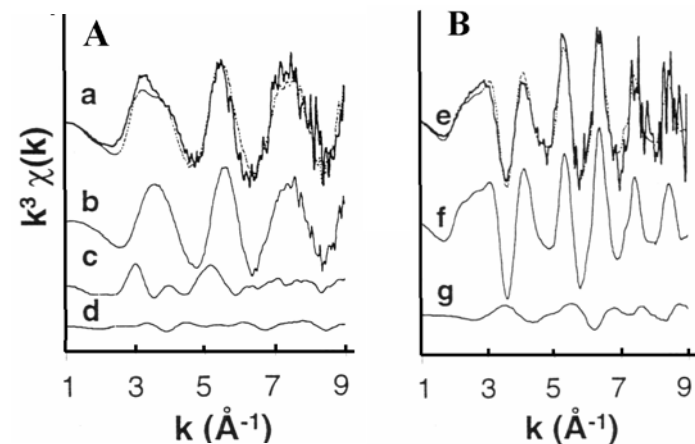


Рис. 34. EXAFS-спектры атомов Pb в илистой фракции (<2 мкм) отвалов в районе Лидвиль, Колорадо, США. А – отвал Хаммс: а – экспериментальный спектр (сплошная линия) и модель (точки); б – 53 % Pb, адсорбированного на гетите; с – 27% пироморфита; д – 8% гидроцеруссита. В – отвал Апачи: е – экспериментальный спектр (сплошная линия) и модель (точки); ф – 85% плюмбоферрита г – 10% плюмбоферрита. Из (Morin et al., 1999).

$Pb_5(PO_4)_3Cl$ – высоко стабильный минерал с константой $K_{раств} = 10^{-84.4}$. Опыты подтверждают теорию о том, что частицы свинца превращаются в пироморфит при осаждении в почвах с большим содержанием хлоридов и фосфатов. Пироморфит обнаружен в отходах добычи руды, почвах газонов, почвах вблизи заводов по выработке фосфорной кислоты, а также в почвах на положительных геохимических аномалиях. Пироморфит образуется и в ризосфере некоторых растений (Manceau et al., 2002).

Городские почвы, загрязненные свинцом. В загрязненных высоко гумусированных почвах низкая подвижность свинца объясняется образованием стабильных Pb^{2+} -органических соединений, но особенности этих комплексов не были ясны

до использования рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

Этим методом Мансо с соавт. (Manceau et al., 1996) изучали структурную химию свинца в почвах городских газонов. Сравнение EXAFS-спектров почв газонов с эталонными спектрами органических соединений (рис. 35) показало, что почвенный спектр резко отличается от спектров Pb с карбоксилатами. В то же время для смеси 60% Pb-салицилата и 40% Pb-пирокатехина получено хорошее согласие с почвенным спектром. Несмотря на высокую долю карбоксильных групп в органическом веществе почв, Pb предпочтительнее хелатируется функциональными группами ароматических колец, формируя бидентантные комплексы (Manceau et al., 1996, Manceau et al., 2002). Не удивительно, что свинец стабилен в органических почвах, где его средний срок сохранения исчисляется от сотен до тысяч лет (Heinrichs, Mayer, 1977).

Определение молекулярной структуры соединений цинка

Загрязнение почв цинком широко распространено, особенно вблизи старых заводов цветной металлургии. Благодаря высокому содержанию в почвах, цинк очень детально изучен путем анализа дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения.

Загрязненные почвы в районе Морте де Норд на севере Франции. В этих нейтральных почвах (pH > 5.5) легкого гранулометрического состава цинк накапливался более 100 лет в результате аэрального загрязнения несколькими металлургическими заводами. Образцы загрязненной почвы фракционировали по гранулометрическому и денсиметрическому принципам (Manceau et al., 2000).

На поверхности почвы образовался слой шлака. В тяжелой фракции (2.9 г/см³) шлакового горизонта атомы Zn анализировали с помощью EXAFS-спектроскопии. Суммарный спектр содержит 40% силиката цинка виллемита (Zn₂SiO₄),

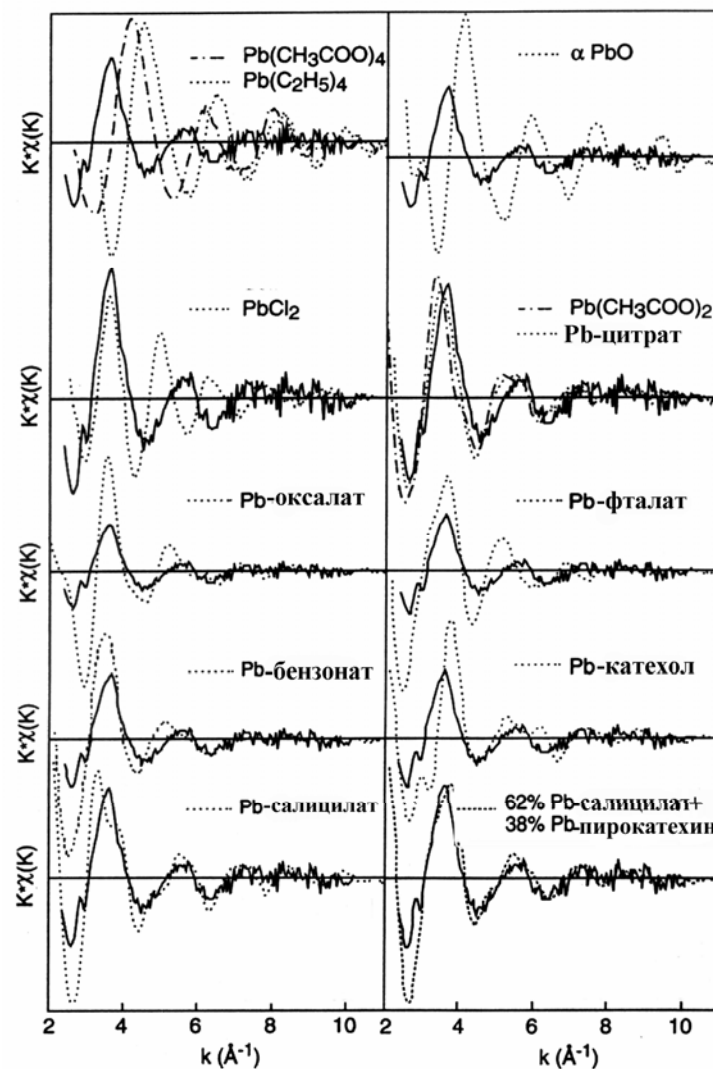


Рис. 35. Частицы свинца, образовавшиеся в почве газонов под влиянием воздействия Pb-алкилов в составе бензина. EXAFS-спектр почвенного образца (сплошная линия) сравнивается с эталонными спектрами атомов Pb. Сравнение показывает, что в почве доминируют комплексные хелаты Pb²⁺ с салицилатом и пирокатехином. Из (Manceau et al., 2002).

25% франклинита – шпинели состава $ZnFe_2O_4$ и 18% Zn в глинистой фракции. Виллемит – обычный минерал цинковых руд, франклинит входит в состав Zn-руд, а также образуется в ходе металлургического процесса.

Кроме того, изучали частицы Zn в составе глинистой фракции в нижних (незагрязненных) и пахотных горизонтах почв. Органоцинковые соединения в гумусированных горизонтах отсутствуют, что доказано сходством спектров исходных почв и обработанных H_2O_2 .

При аппроксимации однокомпонентной моделью спектры глинистой фракции (рис. 36) показали наилучшее совпадение для Zn-содержащего керолита – гидросиликата магния $Si_4(Mg_{2.25}Zn_{0.75})O_{10} \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$ – обычного продукта выветривания шпинели.

Минеральную природу Fe- и Mn-носителей цинка изучали методом микро-EXAFS-спектроскопии. В области ожелезненных зерен и в Fe-содержащей глинистой матрице все спектры выглядят схоже и соответствуют спектру Zn, закрепленному частицами гидроксида железа (фероксигита). В составе Mn-сферул доминирует Zn-бернессит (Manceau et al., 2002; Morin et al., 1999).

Таким образом, франклинит, виллемит, гемиморфит и Zn-содержащий магнетит в тяжелой фракции загрязненного поверхностного горизонта почвы – главные Zn-содержащие поллютанты металлургических заводов. Вторичные соединения цинка сосредоточены в илистой фракции почв; среди них доминируют Zn-содержащие филлосиликаты, и в меньшем количестве содержится Zn, закрепленный частицами оксида марганца (бернесситом) и гидроксида железа (фероксигитом).

Теперь обратимся к *загрязненным почвам в Пальмертоне* в шт. Пенсильвания, США. Почвенный разрез заложен в 1 км от бывшего завода, переплавлявшего 80 лет сфалерит ZnS . Почва аэралью загрязнена тяжелыми металлами, особенно цинком и серной кислотой. Верхний слой почвы (0–

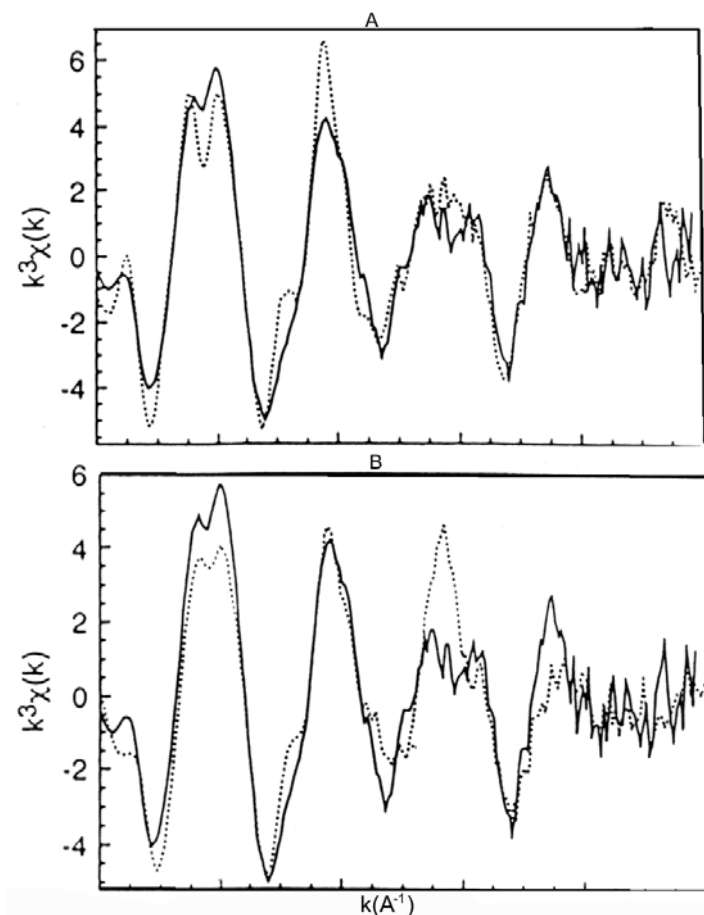


Рис. 36. EXAFS-спектры атомов Zn в илистой фракции (< 2 мкм) почвы из Морте де Норд, Франция (сплошная линия) и эталонных образцов (точки): А – Zn-содержащего керолита; В – Zn-содержащего гекторита. Вр (Manceau et al., 2000).

10 см) представляет собой черные сухие органические куски, содержащие в среднем 32% С орг (Scheinost et al., 2002).

Для анализа форм соединений Zn использовали последовательную химическую экстракцию по Цейну и Брюммеру и

рентгеновскую абсорбционную спектроскопию. Этапы химической экстракции даны в табл. 10 (Scheinost et al., 2002).

Такое сочетание методов анализа обусловлено следующими соображениями: в ходе химического удаления форм Zn число фаз снижается, что облегчает спектроскопическую идентификацию оставшихся фаз.

В верхнем слое почвы с кислой реакцией среды (pH 3.2) содержатся Zn = 6200 мг/кг и Pb = 7000 мг/кг. Результаты

Таблица 10. Последовательная химическая экстракция тяжелых металлов по Цейну-Брюммеру (Scheinost et al., 2002)

| Этап | Экстрагент | Условия обработки | Экстрагируемые формы |
|------|--|-------------------|---|
| 1 | 1M NH ₄ NO ₃ | 24 ч, 20°C | Обменные ионы, водорастворимые соли |
| 2 | 1M NH ₄ OAc (pH 6) | 24 ч, 20°C | Металлы слабокомплексированные и связанные с карбонатами |
| 3 | 0.1M NH ₃ OHCl + + 1 M NH ₄ OAc (pH 6) | 0.5 ч, 20°C | Металлы, связанные с оксидами Mn |
| 4 | 0.25 M NH ₄ -ЭДТА (pH 6) | 1.5 ч, 20°C | Металлы, связанные с органическим веществом |
| 5 | 0.2 M NH ₄ -оксалат (pH 3.2) | 4 ч, 20°C | Металлы, связанные со слабо окристаллизованными оксидами Fe |
| 6 | 0.1 M аскорбиновая кислота + 0.2 M NH ₄ -оксалат (pH 3.2) | 0.5 ч, 97°C | Металлы, связанные с сильно окристаллизованными оксидами Fe |
| 7 | Остаток | | Металлы, связанные с остаточной фракцией |

последовательного химического экстрагирования показали, что в основном цинк выносится на последнем (шестом) этапе обработки, а также остается в остатке. Наиболее прочно Zn связан с (гидр)оксидами железа и другими стабильными минералами. Главным образом железо высвобождается на шестом этапе, т.е. за счет растворения окристаллизованных оксидов железа, хотя значительное его количество остается в остатке после полного окончания экстрагирования.

Контроль растворимости цинка методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии показал следующее (табл. 11). После четырех первых экстракций спектры почв изменялись слабо, что согласуется с небольшим выходом Zn в раствор на этих этапах. Данные XANES- и EXAFS-спектроскопии указывают, что основной Zn-содержащий минерал – это шпинель франклинит ZnO·Fe₂O₃ (Scheinost et al., 2002).

Так как пятая экстракция извлекла мало цинка, то можно было ожидать сохранения вида EXAFS-спектра. Но фактически он изменился сильно, что указывает на появление новой формы Zn после обработки оксалатом аммония – оксалата цинка.

Спектры образцов после пятой и шестой обработок показывают новые сигналы, относящиеся к сульфиду–сфалериту, тогда как сигналы франклинита снижаются. Четко изменяется отношение сфалерит/франклинит в остатках почвы после пятой и шестой экстракций: за счет частичного растворения франклинита доля сфалерита возрастает. Подчеркнем, что на исходном спектре присутствие сфалерита маскируется сильным сигналом франклинита.

В нижнем слое почвы значение pH увеличилось до 3.9, содержание Zn сократилось до 900 мг/кг, а Pb – до 62 мг/кг. Такое снижение вызвано закреплением техногенных металлов в верхнем слое. Характерно, что Pb закрепляется сильнее, чем Zn. В нижний слой проникло 14% от количества цинка в верхнем слое, тогда как свинца – всего 0.1%.

Таблица 11. Исходные и новообразованные формы цинка в разных слоях почвы по данным рентгеновской абсорбционной спектроскопии до и после шести этапов последовательного химического фракционирования (% от выявленного цинка). По данным (Scheinost et al., 2002)

| Этап обработки | Франклинит | Сфалерит | Оксалат Zn* | Zn ²⁺ водн | Zn-монтмориллонит | Zn-литофорит |
|---------------------|------------|----------|-------------|-----------------------|-------------------|--------------|
| Слой почвы 0–10 см | | | | | | |
| 0 | 59 | 28 | | 14 | | |
| 1 | 69 | 34 | | | | |
| 2 | 68 | 34 | | | | |
| 3 | 71 | 33 | | | | |
| 4 | 72 | 32 | | | | |
| 5 | 35 | 21 | 47 | | | |
| 6 | 23 | 50 | 25 | | | |
| Слой почвы 10–30 см | | | | | | |
| 0 | | | | 56 | 44 | |
| 1 | | | | | 77 | 31 |
| 6 | | | | | 104 | |

* Образование оксалата цинка представляет собой артефакт в ходе пятого этапа экстракции.

Примечание. Несовпадение суммы со 100% связано с недостаточной точностью аппроксимации спектров модельными фазами.

Обратимся к формам цинка после последней, шестой обработки. Химическое фракционирование не дифференцирует формы остатка после всех экстракций. Из данных химического анализа нельзя выявить особенности состава остатка в верхнем и нижнем горизонтах почвы. Но оказалось, что EXAFS-спектры остатков почв, отобранных с разной глуби-

ны, сильно различаются (Scheinost et al., 2002). В остатке верхнего слоя почвы 0–10 см сохраняются франклинит, сфалерит и новообразованный оксалат цинка. В слое 10–30 см ситуация иная. Цинк образует высоко упорядоченные внутрисферные комплексы на поверхности частиц гиббсита. Закрепление Zn возможно либо в решетке оксида марганца (литофорита), либо в составе гиббитового слоя филлосиликата. Низкое содержание Mn (35 мг/кг) при большом количестве Zn = 160 мг/кг исключает участие литофорита. Но вполне вероятно вхождение значительной части Zn в состав гиббитового слоя между отрицательно заряженными слоями монтмориллонита. Закрепление цинка в составе этой малорастворимой фазы снижает токсичное влияние подвижного Zn²⁺ (Manceau et al., 2000, Dahn et al., 2002).

Детально изучались *загрязненные почвы на плато Пьерель* в 30 км северо-западнее Парижа. С 1899 по 1999 гг. эти почвы на площади 1200 га обильно орошали сточными водами Парижа (Kirpichtchikova et al., 2006). В результате вся площадь сильно загрязнена тяжелыми металлами, в основном это Zn, Pb и Cu. Типичное содержание в почве Zn = (150–3150) мг/кг; Pb = (80–670) мг/кг и Cu = (50–390) мг/кг.

В этих загрязненных почвах детально изучалась минералогия соединений цинка (Kirpichtchikova et al., 2006). Анализ Zn-содержащих частиц методом EXAFS-спектроскопии был выполнен в областях, разделенных на две группы по морфологии. Спектры первой группы относятся к глинистой матрице, а второй – к областям, обогащенным железом или фосфором.

В глинистой матрице фоновой почвы доминирует триоктаэдрический филлосиликат: Zn-содержащий керолит $Zi_4(Mg_{1.65}Zn_{1.35})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$. Во второй группе Zn находится в тетраэдрической координации и окружен «легкими» атомами в форме поверхностных комплексов и по данным химического состава представлен Zn, сорбированном на ферригидрите, и фосфатом цинка.

Цинк, сорбированный гидроксидами железа (ферригидритом), был главной формой в почве (Kirpichtchikova et al., 2006). Связь Zn с ферригидритом была повсеместной, ее обнаруживали по всей матрице, как в смеси с другими минералами, так и в пленке на зернах виллемита и фосфатов, а также в агрегатах вместе с филлосиликатами. Такие же результаты ранее получил Мансо (Manceau et al., 2002), что объясняется рассеянием нанометрового ферригидрита по всей матрице. Таким образом, тетраэдрическая координация Zn в составе высокодисперсного и химически активного почвенного ферригидрита подтверждает мнение о ферригидрите, как главной Zn-содержащей фазе многих почв гумидного климата.

Фосфат цинка – второе главное соединение цинка (Kirpichtchikova et al., 2006). Его наличие доказано рентгеновской абсорбционной спектроскопией и сканирующей электронной микроскопией. Ранее фосфаты цинка выявлены в загрязненных почвах и на корнях злаковых растений, выросших на мелиорированной почве, где цинк закреплен внесленным фосфатом (Cotter-Howells, Caporn, 1996), или на обогащенных фосфором и загрязненных цинком осадках (Panfili et al., 2005). Наличие фосфата цинка в изучаемых хорошо удобренных почвах не удивительно, учитывая высокое содержание фосфора – 6000 мг/кг P_2O_5 и избыток цинка – 1100 мг/кг. Формы EXAFS-спектра говорят, что фосфат цинка относительно хорошо окристаллизован и явно неорганического происхождения.

Третья форма соединений цинка – Zn-содержащий филлосиликат триоктаэдрического состава (Kirpichtchikova et al., 2006). Цинк инкорпорирован в структуру филлосиликата, при этом октаэдрические сетки содержат примерно одинаковое количество атомов Zn и Mg. Значит, цинк не сорбируется на поверхности исходных частиц филлосиликатов, а его частицы образовались при совместном осаждении растворенных Zn и Si. Эта гипотеза согласуется с большим содержа-

нием кремнезема (80% SiO_2) и малым количеством глинистых минералов в почве – всего 8%. Содержащие цинк триоктаэдрические филлосиликаты – обычные частицы в почвах при нейтральном pH. Это главная форма цинка в материнских породах в умеренном климате (Manceau et al., 2000; Isaure et al., 2002; Panfili et al., 2005).

Виллемит $Zn_2Si_2O_4$ – четвертая форма цинк-содержащих частиц (Kirpichtchikova et al., 2006). Этот безводный силикат образуется при высокой температуре. Он появляется в почвах, орошаемых сточными водами металлургических заводов или из аэрогенных выпадений (Manceau et al., 2000; Isaure et al., 2002). С помощью EXAFS-метода доказана ассоциация виллемита с Zn-содержащим ферригидритом и фосфатом цинка, но не с Zn-филлосиликатом. Вероятно, зерна техногенного виллемита действуют как физическая матрица для осаждения на ней Zn-ферригидрита и фосфата цинка.

Ганит $ZnAl_2O_4$ – пятая форма частиц, содержащих цинк (Kirpichtchikova et al., 2006). Это минерал шпинельной структуры синтезируется при высокой температуре. Обычно техногенный ганит обнаруживают в почвах и осадках, загрязненных атмосферным выпадением цинковой пыли от металлургических предприятий (Isaure et al., 2005; Panfili et al., 2005). В данной почве ганит ассоциирован с техногенным виллемитом.

Превращение в почве техногенного цинкита в Zn-содержащие слоистые октаэдрические фазы. Сорбция чистыми минералами доказывает возможность вхождения Zn в их состав. В зависимости от природы поверхности минералов и кинетики поступления Al и Si из первичных минералов, новые фазы представлены октаэдрическими структурами или филлосиликатами – слоистыми глинистыми минералами (Schlegel et al., 2001; Ford, Sparks, 2000; Nachtegaal, Sparks 2004). Чтобы разобраться в этом явлении, в течение четырех лет изучали частицы Zn в почве, специально загрязненной цинкитом ZnO в виде пыли от производства латуни

(Voegelin et al., 2005). Пыль содержала 654 мг Zn/кг, 65 мг Cu/кг, 12 мг Pb/кг, 0.3 мг Cd/кг. Это соответствует 850 мг/кг цинкита ZnO и 100 г/кг латуни примерного состава $Cu_{0.6}Zn_{0.4}$. После загрязнения начальное содержание в почве составило (мг/кг): Zn = 2800, Cu = 410, Pb = 100 и Cd = 10 (Voegelin et al., 2005). Использовали открытые сверху лизиметры, заполненные снизу карбонатной породой, а сверху – суглинистой бескарбонатной почвой; в лизиметрах выращивали растения. Почва содержала 15 г/кг органического углерода, pH – 6.5, емкость катионного обмена – 55 ммоль/кг.

Состав Zn-содержащих частиц анализировали с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии. EXAFS-спектр исходной загрязненной почвы отвечает спектру цинкита, отражая состав главного поллютанта. После двух месяцев опыта все еще доминировал цинкит ZnO. Но между вторым и четвертым месяцем опыта спектр почвы менялся радикально: пики, относящиеся к цинкиту, уменьшились. В дальнейшем в период с 9 до 47 месяцев изменения в характере спектра были незначительны. Появились пики, относящиеся к Zn-содержащим триоктаэдрическим структурам и Zn-содержащим филлосиликатам (рис. 37).

Чтобы лучше понять состав продуктов растворения ZnO, изучали распределение цинка в срезах площадью 2.4×2 мм через 36 мес. с начала инкубации. Строение почвы весьма сложно. Встречаются три разные зоны: обогащенные железом и марганцем, органические остатки и глинистая дисперсная матрица. Соответственно получено три группы EXAFS-спектров. Характерные спектры для каждой из зон показаны на рис. 38.

Сходство спектра глинистой матрицы с обобщенным спектром образца означает, что доминирует Zn рассеянный в глинистой матрице. Спектр глинистой матрицы соответствует спектру Zn-содержащих триоктаэдрических структур (рис. 38). В области, обогащенной органическим веществом,

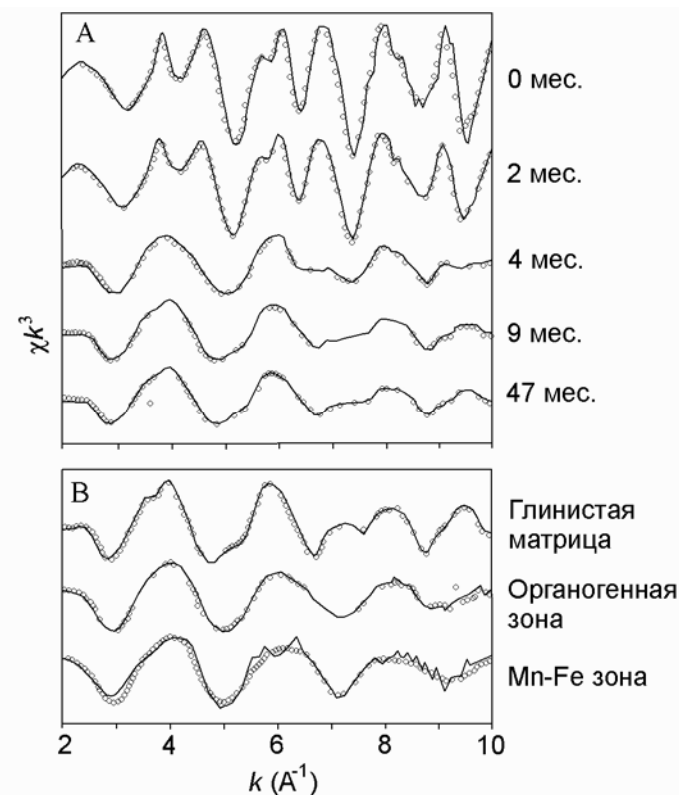


Рис. 37. EXAFS-спектры Zn-содержащих фаз из исходных образцов почвы, отобранных в разные сроки инкубации (A) и из характерных зон (B). Исходные спектры (сплошная линия) аппроксимировались спектрами ZnO, Zn-содержащих слоистых триоктаэдрических структур, Zn-фитата и водорастворимого Zn (точечная линия). Из (Voegelin et al., 2005).

содержится Zn-содержащий фитат, такой спектр получен ранее для цинка, сорбированного на корнях растений (Sartret et al., 2002). В области Fe-Mn зоны содержится Zn, сорбированный на оксиде марганца – бернессите (Manseau et al., 2002). В противоположность глинистой матрице, содержание цинка в органической и железо-марганцевой зонах низкое: в

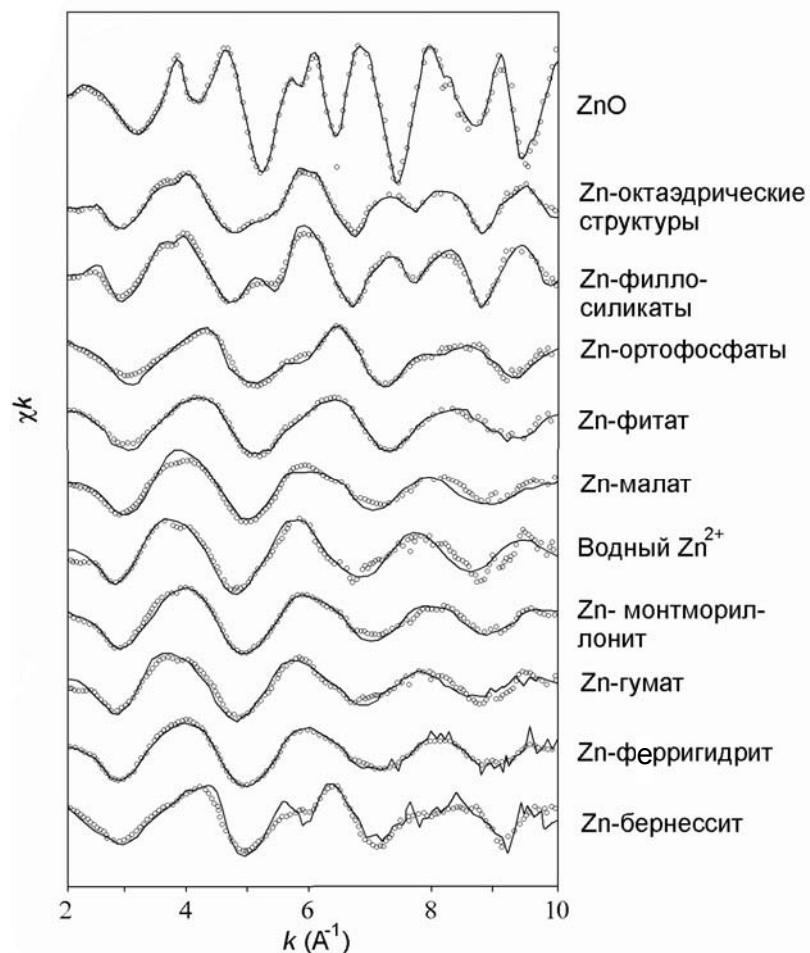


Рис. 38. EXAFS-спектры Zn-содержащих фаз (сплошная линия) и почвенных фаз (точечная линия). Из (Voegelin et al., 2005).

глинистой матрице в среднем 64% валового Zn, в органической зоне – 29%, а железо-марганцевой – еще меньше (Voegelin et al., 2005).

В табл. 12 суммирован состав Zn-содержащих фаз, всего их шесть. Среди них цинкит как поллютант, а также природные соединения. Они включают Zn-содержащие триоктаэдр

Таблица 12. Состав частиц цинка до и после четырехлетней инкубации цинкита в почве по данным EXAFS-спектроскопии (Voegelin et al., 2005), %

| Вариант | Цинкит | Zn-триоктаэдрические структуры | Zn-филлосиликаты | Zn ²⁺ -водный | Zn-фитат | Zn-бернессит |
|-----------------------------------|--------|--------------------------------|------------------|--------------------------|----------|--------------|
| Почва до инкубации | 80 | 0 | 14 | 0 | 0 | 5 |
| Почва после инкубации | 0 | 37 | 14 | 18 | 30 | 5 |
| Глинистая матрица после инкубации | 0 | 60 | 18 | 14 | 21 | 0 |
| Органическая зона | 0 | 25 | 0 | 12 | 69 | 0 |
| Fe-Mn зона после инкубации | 0 | 0 | 0 | 20 | 51 | 29 |

рические структуры, Zn-филлосиликаты, Zn-фитат (тетраэдрически координированная форма Zn, адсорбированного органическим веществом), Zn-бернессит и водный октаэдрически координированный цинк (Voegelin et al., 2005).

Основная доля ZnO растворяется уже через 9 мес., и половина общего цинка входит в состав новых осадков, в основном Zn-содержащих триоктаэдрических структур, включая Zn-филлосиликаты. Через 47 мес. цинк распределяется так: 37 + 14 = 51% Zn в составе триоктаэдрических структур; 30% Zn-фитата и 18% гидратированного цинка.

В глинистой матрице доля всех Zn-содержащих триоктаэдрических структур достигает: $60 + 18 = 78\%$. При этом доля Zn-содержащих филосиликатов среди содержащих цинк осадков всего 18%.

В области, обогащенной органическим веществом (остатки корней), доминируют Zn-фитаты – 69%, а также присутствуют Zn-содержащие триоктаэдрические структуры – 25% и гидратированный цинк – 12%. Zn-фитаты преимущественно представлены фосфатами цинка, которые, как известно, образуются на корнях растений (Sarret et al., 2002).

В железо-марганцевой области почвы доминирует Zn-фитат – 51%, а кроме него присутствуют еще две фазы: Zn, адсорбированный на бернессите – 29%, и гидратированный цинк – 20% (табл. 12). Таким образом, исходного ZnO через 47 мес инкубации почвы уже не было. После инкубации почвы доминирует фракция Zn-содержащих триоктаэдрических структур.

Предыдущий анализ почв, загрязненных отходами металлургической промышленности, выполненный с применением EXAFS-спектроскопии, показал обилие тех же фаз: Zn-содержащих триоктаэдрических структур (Juillot et al., 2003) или Zn-содержащих филосиликатов (Manceau et al., 2000).

ГЛАВА 5. ОПАСНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ

Перед исследователем неизбежно встает вопрос об изучении наиболее опасных поллютантов. Всего существует 57 тяжелых металлов/металлоидов (Водяницкий, 2009а, 2009б), степень опасности которых сильно варьирует, и ответа на этот вопрос нет. В России оценка опасности тяжелых металлов/металлоидов едина для всех трех сред (воздуха, воды, почв) независимо от их особенностей (ГОСТ 17.41.02-83). Взаимодействие поллютантов с почвенными компонентами не учитывается, что приводит к ошибочной характеристике их токсичности в почвах.

В настоящее время в рамках проблемы «Тяжелые металлы в почвах» сформулированы следующие основные задачи: 1) изучить поступление металлов в почвы сельскохозяйственного назначения; 2) изучить биологическую доступность металлов в составе ила сточных вод, используемого как источник питания растений, в первую очередь фосфором; 3) изучить химические аспекты поведения металлов в почвах: закрепления, перераспределения и высвобождения (Hooda, 2003). Таким образом, прежде всего надо контролировать не городские, а сельскохозяйственные почвы, так как именно с них поступает загрязненная продукция, отравляющая животных и человека. Не удивительно, что в странах, где реально нормируют содержание тяжелых металлов/металлоидов в зависимости от использования земель, предельно допустимые концентрации (ПДК) для пахотных почв гораздо строже, чем для городских почв на офисных и рекреационных участках.

Ранжирование тяжелых металлов в почвах по степени опасности

В Программе глобального мониторинга, принятой в ООН в 1973 г. фигурировали всего три тяжелых металла: Pb, Cd и Hg [цит. по (Добровольский, 1983)]. Позже в докладе исполнительного директора Программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП) к наиболее опасным добавлены семь тяжелых металлов: Cu, Sn, V, Cr, Mo, Co, Ni и три металлоида: Sb, As и Se (Состояние окружающей среды, 1980). Данные рекомендации до сих пор служат основой для нормирования и мониторинга тяжелых элементов в почве. Министерство природных ресурсов и экологии РФ контролирует валовое содержание в почвах девяти тяжелых металлов (Государственный доклад, 2008).

Согласно Российскому ГОСТу 17.4.102-83 (1883) к высокоопасным относятся As, Cd, Hg, Se, Pb, Zn, к умеренноопасным – Ni, Mo, Cu, Sb. Позднее особое внимание было уделено шести тяжелым элементам, для которых разработаны критерии ОДК: Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As [цит. по (Большаков и др., 2004)].

Отметим важный недостаток ПДК/ОДК: загрязнение почв оценивают по фиксированным значениям концентраций тяжелых металлов и металлоидов [цит. по (Большаков и др., 2004)], не разделяя их природные и техногенные доли. Это приводит к завышению опасности загрязнения на территории положительной геохимической аномалии и к занижению на площади отрицательной природной аномалии. Показано, что фиксированные значения нормативов не учитывают природно-климатические и геохимические особенности регионов (Безносиков, Лодыгин, 2004). А они могут быть очень контрастными. Фоновое содержание As варьирует от 0.1 мг/кг в подзолах Кольского п-ова до 100–150 мг/кг в черноземах Алтая (Матвеев, Авдонькин, 2007). Большое содержание тяжелого элемента в почве (выше ПДК/ОДК), еще не

означает ее загрязненность. Наконец, нормативы не учитывают такой важный фактор, как возраст загрязнения, хотя часто со временем подвижность и, следовательно, опасность поллютанта уменьшается (Елькина, 2007).

В 1987 г. Минздрав СССР утвердил СанПиН 42-128-4433-87 для нескольких тяжелых металлов, используя «гибкие» ПДК (Хомяков, 2010). Мы здесь используем определение «гибкие ПДК», хотя оно было введено в оборот позже. Величина гибких ПДК учитывает как фоновое содержание элемента, так и предельно допустимое его количество как поллютанта. В дальнейшем этот удачный подход получил широкое развитие, в частности в Нидерландах, где значения предельно допустимого поллютанта уделяется большое внимание. Этот показатель обозначают как «предельно допустимое превышение» (ПДП) (Maximum Permissible Addition) (Crommentuijn et al., 1997; Van de Plassche, De Bruijn, 1992). Для соблюдения единой терминологии, будем пользоваться данным, более поздним термином. Величина ПДК химического элемента в почве определяется из уравнения:

$$\text{ПДК} = \text{фон} + \text{ПДП}.$$

Очевидно, что величина ПДП характеризует степень опасности данного тяжелого металла в почвах. В СанПиНе значения ПДП в мг/кг составляют: 2 для As, 20 – Pb, 35 – Co и 45 – Ni. В таком же порядке уменьшается их опасность.

Принцип дифференцированного нормирования, основанный на разделении концентрации на переменную, природную и техногенную, допустимую доли металлов/металлоидов, позволяет определить локальное значение ПДК и устранить недостатки нормативов, связанные с применением фиксированных чисел.

Гибкий подход к нормированию получил развитие в Нидерландах (Crommentuijn et al., 1997; Van de Plassche, De Bruijn, 1992). В этой стране новые значения ПДП получены в результате многочисленных и разнообразных экотоксикологических исследований: проведена большая работа по уста-

новлению значений ПДП для 17 тяжелых металлов и металлоидов. Исследовали влияние водных вытяжек из почв, загрязненных данными элементами, на разные типы организмов (не менее четырех): растений, представителей почвенной фауны (земляных червей, членистоногих) и микроорганизмов. Кроме того, принимали во внимание биологическое действие тяжелых элементов, переходящих в раствор (в лабораторных опытах с суспензиями) и в природных условиях – в грунтовые и поверхностные воды. То есть учитывали токсическое влияние на почвенную биоту, а не прямое воздействие тяжелых металлов/металлоидов на здоровье человека при вдыхании пыли и потреблении питьевой воды.

Смысл работы нидерландских экологов (Crommentuijn et al., 1997) заключается в математической гармонизации большого числа экспериментальных работ по влиянию тяжелых металлов/металлоидов на биоту и растения: литературный список с исходной информацией включает 160 наименований. Значение ПДП подсчитывают из условия:

$$\text{ПДП} = \text{МДБК} : 10,$$

где МДБК – максимально допустимая биологическая концентрация (No Observed Effect Concentration) – максимальная концентрация, не оказывающая значимого влияния на рост или репродукцию тестовых организмов.

Различие в величинах ПДП металлов показано на рис. 39, в виде зависимости в координатах «доза – биологический эффект» для Pb и Tl. Внесенный свинец обеспечивает положительный эффект при величинах ПДП < 55 мг/кг. Но у таллия, не обладающего стимулирующим эффектом, величина ПДП очень мала (0.11 мг/кг), выше которой он действует как токсикант.

Значения ПДП позволяют проранжировать большой набор (17) тяжелых металлов/металлоидов и выявить среди них наиболее опасные в почвах. Для этого выполним несколько сравнений. Сначала сравним ряд токсичности элемен-

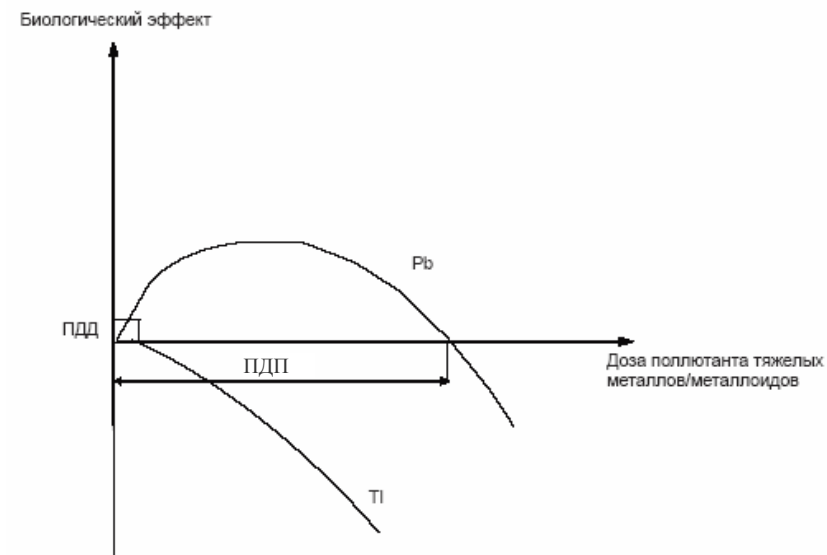


Рис. 39. Величины ПДП металлов.

тов по общетоксикологическому критерию с рядом их токсичности в почве по значениям ПДП, а затем – ряд токсичности элементов по их подвижности в почве с тем же рядом по значениям ПДП.

Сравнение ряда токсичности элементов по общетоксикологическому критерию с рядом их токсичности в почве по значениям ПДП. Значения ПДП варьируют очень широко: от 0.0061 для легкого металла Be (максимально токсичный элемент) до 253 мг/кг для Mo (минимально токсичный элемент). Широкое варьирование отражает различие в степени опасности элементов в почве. При разделении элементов по опасности на основе ПДП примем, что к классу 1 относятся элементы с ПДП < 1 мг/кг, к классу 2 – элементы с ПДП – 1–10 мг/кг, к классу 3 – элементы с ПДП > 10 мг/кг (табл. 13).

Таблица 13. Опасность элементов по Российскому – общетоксикологическому нормативу [цит. по (ГОСТ 17.4.1.02-83)] и по ПДКподв для почв [цит. по (Большаков и др., 2004)] и по Нидерландским нормативам для почв (Stommentuijn et al., 1997)

| Класс опасности | Россия (общетоксикологический норматив) | Россия (ПДКподв) для почв | Нидерланды (ПДП) для почв |
|---------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|
| 1. Высокоопасные | As, Cd, Hg, Se, Pb, Zn | | <1: Be, Se, Tl, Sb, Cd |
| 2. Умеренно-опасные | Co, Ni, Mo, Cu, Sb, Cr | Cu(3), Ni(4), Co(5), Cr(6) | 1–10: V, Hg, Ni, Cu, Cr, As, Ba |
| 3. Малоопасные | Ba, V, W, Mn, Sr | Zn(23) | >10: Zn, Co, Sn, Ce, Pb, Mo |

Примечание. У чисел размерность мг/кг.

Сравним опасность тяжелых металлов/металлоидов в почвах согласно российским нормативам с их опасностью по данным нидерландских экологов. Прежде всего, отметим существенное различие в значениях ПДП металлов в СанПиНе 42-128-4433-87 и Методических указаниях с одной стороны и предложенных позднее нидерландскими экологами с другой. Для одних металлов эти значения (в мг/кг) стали выше: для Pb 55 вместо 20, для As 4.5 вместо 2, а для других ниже: для Cu 3.5 вместо 35, для Ni 2.6 вместо 35, для Zn 16 вместо 50. Таким образом, согласно новым данным в почвах свинец считается менее опасным металлом, а медь и никель, наоборот, – более опасными, чем прежде. Этот вывод подтверждается и разным положением тяжелых элементов в классах опасности. Видно, что степень опасности элементов по отечественным нормативам и нидерландским исследованиям очень различается. Так, согласно современным нидерландским данным в почве опасность цинка, свинца, кобальта резко снижается, их можно отнести к малоопасной группе 3,

а бария – возрастает, его надо отнести к умеренноопасной группе 3. Существенное различие в опасности тяжелых металлов/металлоидов связано с несколькими причинами. Во-первых, некоторые элементы опасные для человека при прямом контакте, становятся менее вредными в почвах. Во-вторых, поллютанты-микроэлементы, в почвах с их дефицитом оказывают положительное биологическое действие.

Прежде всего, бросается в глаза отсутствие в перечне госстированных в России элементов, признанных очень опасными в почвах: бериллия и таллия. В то же время опасность свинца и цинка в почвах не так высока, как в других средах: по значениям ПДП в почве их можно отнести к малоопасной группе 3. То же относится к молибдену, которого из группы 2 умеренноопасных веществ можно перевести в группу 3 малоопасных.

Напротив, опасность в почве других элементов оказывается выше общетоксикологического уровня. Например, это относится к сурьме, для которой доказана очень высокая опасность в почве. В группу 1 высокоопасных элементов в почве попадают легкий металл бериллий и тяжелый металл таллий. Опасность бария и ванадия в почвах недооценена, сейчас их следует отнести к группе 2 умеренноопасных элементов.

Сравнение ряда токсичности элементов по их подвижности в почве с тем же рядом по значениям ПДП. В России на практике опасность тяжелых элементов оценивают по критерию ПДКподв, для подвижных, растворимых в ацетатно-аммонийном буфере с рН 4.8 соединений. Несмотря на различие методик, значения двух критериев (ПДКподв и ПДП) оказались близкими для ряда металлов: хрома, никеля, меди и цинка (табл. 14).

В целом, значения двух нормативов одного порядка. Это дает основание использовать найденные величины ПДП для оценки загрязнения в России почв, теми элементами, для которых нормативов ПДКподв нет, а содержание некоторых из

Таблица 14. Предельно допустимая концентрация подвижных форм тяжелых металлов/металлоидов в почвах ПДК_{подв} по данным Российских нормативов [цит. по (Большаков и др., 2004)] и предельно допустимое превышение ПДП тяжелых металлов и металлоидов по данным нидерландских экологов (Crommentuijn et al., 1997), мг/кг

| Металл/металлоид | ПДК _{подв} | ПДП |
|------------------|---------------------|--------|
| Бериллий Be | | 0.0061 |
| Селен Se | | 0.11 |
| Таллий Tl | | 0.25 |
| Сурьма Sb | | 0.53 |
| Кадмий Cd | | 0.76 |
| Ванадий V | | 1.1 |
| Ртуть Hg | | 1.9 |
| Никель Ni | 4 | 2.6 |
| Медь Cu | 3 | 3.5 |
| Хром Cr | 6 | 3.8 |
| Мышьяк As | | 4.5 |
| Барий Ba | | 9.0 |
| Цинк Zn | 23 | 16 |
| Кобальт Co | 5 | 24 |
| Олово Sn | | 34 |
| Свинец Pb | | 55 |
| Молибден Mo | | 253 |

них вовсе не учитывается. Несмотря на трудности определения этих элементов в почвах, особенно низкокларковых, в настоящее время намечается прогресс, благодаря использованию эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и нейтронной активации (Жорняк, 2009; Инишева, Езупенок, 2007; Кашулина, 2007). Пока степень загрязнения почв теми металлами, для которых нет ПДК/ОДК, оценивают по эмпирической зависимости: $ПДК = (3-5) \cdot \text{Фон}$ (Госдоклад, 2008). Однако, этот подход слишком грубый.

В заключение отметим, что изученный в Нидерландах набор из 18 элементов (среди них 17 тяжелых) недостаточно широк, учитывая, что всего имеется 57 тяжелых элементов.

Явно ощущается отсутствие ПДД урана, техногенная доля которого после II Мировой войны стремительно возросла, а сомнений в токсичности урана нет. Таким образом, чрезвычайно важные исследования опасности должны быть распространены на другие тяжелые металлы/металлоиды в почвах.

Неравномерность в изучении тяжелых металлов и металлоидов в почвах. Посмотрим, как распределены тяжелые металлы/металлоиды в публикациях, сканируемых реферативным журналом (РЖ) «Почвоведение и агрохимия» в 2010 г. После подсчета общего числа всех упоминаний тяжелых металлов/металлоидов в публикациях в разделе «Загрязнение почв», была определена доля работ, посвященных каждому из элементов. Интерес почвоведов к тяжелым элементам оказался очень контрастным: внимание к одним из них явно повышено, а к другим интерес совершенно недостаточен или даже отсутствовал. Приведем ряд элементов по мере снижения их доли упоминания в публикациях (%): Cu(13.5), Zn(12.2), Pb(12.2), Ni(8.3), Cd(7.8), Cr(7.4), As(6.1), Mn(4.4), Co(3.9), Hg(2.2), Se(2.2), Fe(1.7), Mo(1.7), Ba(1.7), W(1.3), V(1.3), La(1.3), Ce(1.3), Sb(0.9), Sr(0.9), Sm(0.9), Th(0.9), U(0.9), Y(0.4), Pr(0.4), Nd(0.4), Gd(0.4), Lu(0.4), Eu(0.4), Hf(0.4), Dy(0.4), Cs(0.4), Ta(0.4), Tb(0.4), Au(0.4), Ga(0.0), Ge(0.0), Zr(0.0), Nb(0.0), Ru(0.0), Rh(0.0), Pd(0.0), Ag(0.0), In(0.0), Sn(0.0), Te(0.0), Re(0.0), Os(0.0), Ir(0.0), Pt(0.0), Tl(0.0), Bi(0.0), Ho(0.0), Er(0.0), Tm(0.0), Yb(0.0). При равномерном изучении 57 тяжелых элементов каждому из них должно быть посвящено 1.75% публикаций. Но фактически при повышенном внимании к 11 ведущим элементам (Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Cr, As, Mn, Co, Hg, Se), внимание к остальным оказалось низким, вплоть до нулевого для 20 элементов, включая крайне опасный таллий. Из других опасных элементов мало внимания уделяется сурьме (0.9%) и ванадию (1.3%).

Влияние опасных тяжелых металлов/металлоидов на плодородие почв

Помимо известного влияния тяжелых металлов/металлоидов на растения и почвенно-грунтовые воды, они негативно воздействуют и на саму почву. При обычном сложном характере загрязнения, влияние тяжелых элементов может усиливаться за счет других поллютантов, например, сульфатов при подкислении почв, когда деструктивное воздействие на гумус тяжелых металлов увеличивается.

Влияние тяжелых элементов на почву прежде всего проявляется в изменении ее биологической активности. Наибольшей чувствительностью к этим токсикантам отличаются микроскопические грибы, бактерии аммонийфикаторы и азотобактеры, ферменты, контролирующие каталазную, инвертазную и целлюлозолитическую активность (Евреинова и др., 2004; Колесников, 2010). К этому перечню микробиологических анализов добавляют также характеристику почвенного дыхания (Павлова, Егорова, 2007).

При небольшом загрязнении, когда почва еще сохраняет растительность, тяжелые металлы, повышая рост микробиологической активности, усиливают дыхание почвы и выделение CO_2 . В результате черноземы теряют гумус (Девятова и др., 2004). При загрязнении хромом резко снижается каталазная активность чернозема. Оксиды кобальта и хрома уменьшают способность почв к разложению целлюлозы. За счет сокращения выделения энергии при ухудшении почвенного дыхания тормозятся важные биохимические процессы (Евреинова и др., 2004). В городских почвах Павлодара в Казахстане, загрязненных ртутью, снизилась активность дегидрогеназы, инвертазы и аскорбатоксидазы.

В модельном опыте с внесением ртути в черноземе резко уменьшается активность фермента целлюлазы (Курманбаев и др., 2007). При внесении хрома заметно снижается выделение CO_2 , ингибируются почвенные ферменты, возрастает

количество микроскопических грибов. Сокращение минерализации органического вещества прекращает обновление в черноземе гумуса (Курманбаев и др., 2007).

В слабозагрязненных почвах г. Обнинск эмиссия углекислого газа возрастает, а азотфиксация и дегидрогеназная активность снижаются по сравнению с контролем (Павлова и др., 2007). Угнетение ферментов азотного и углеродного циклов отрицательно сказывается на плодородии почвы и содержании гумуса.

При ранжировании тяжелых металлов по степени опасности в черноземе получено, что максимально биологическая активность снизилась при внесении оксидов хрома и селена, а минимально – при внесении марганца, цинка, молибдена (Колесников, 2010).

Замедление разложения целлюлозы тормозит поступление органических компонентов для воспроизводства гумуса. Замедление распада свежего опада, наблюдаемого даже на значительном расстоянии от Среднеуральского медеплавильного завода, неблагоприятно для накопления гумуса (Прокопович и др., 2005).

Тяжелые металлы сложным образом взаимодействуют с гумусом. При небольшом загрязнении гумусовые кислоты способны инактивировать тяжелые металлы, закрепляя их. При этом стабилизируется органическое вещество и снижается его подвижность (Караванова и др., 2010). Но с ростом загрязнения почвы начинается обратное влияние: изменяется состав гумуса, а затем и уменьшается его содержание. При этом разные металлы влияют на содержание гумуса по-разному. В черноземе содержание гумуса снижается при концентрации никеля свыше 40 мг/кг. Хром начинает влиять на содержание гумуса свыше 100 мг/кг. В то же время количество цинка до 65 мг/кг на гумус не подействовало (Давыдов, 2007).

При очень высоком загрязнении, когда растительности нет, а территория представляет собой «индустриальную пус-

тошь» микробиологическая ситуация меняется. Под влиянием аномального содержания меди (и, вероятно, никеля) количество микробной массы снижается, почвенное дыхание ослабевает (Пампура и др., 2007). Подавляется популяция микроскопических грибов на участке сильного загрязнения рядом с комбинатом Североникель, где полностью уничтожен верхний оторфованный горизонт (Корнейкова и др., 2010).

В загрязненных почвах образуются устойчивые фосфаты тяжелых металлов. Это хорошо, так как тяжелые металлы надежно закрепляются. Но есть и отрицательная сторона процесса – уменьшение количества подвижного фосфора (Крамарев и др., 2007).

Тяжелые металлы, опасность которых в почвах невелика

Свинец занимает 36 место среди элементов земной коры, его кларк 13 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Доказано, что в почве Pb сильно инактивируется и теряет токсичность (Елькина, 2007). Особенно сильно его инактивируют фосфаты в пахотных почвах (Гомонова, 2010).

Прочная связь Pb с органическим веществом объясняется его сродством с гуматами. В отличие от ряда других тяжелых металлов, которые в почвах больше ассоциируются с подвижными фульвокислотами, свинец преимущественно закрепляется более стабильными гуматами. Это было документально подтверждено методом синхротронного рентгеновского анализа (Manceau et al., 1996; Manceau et al., 2002; Morin et al., 1999). Сродство со структурой гуминовых кислот отличает свинец от других тяжелых металлов. По данным Варшал и др. (1999) гуминовая кислота в разы больше сорбирует Pb, чем другие металлы (Cu, Se, Cd). Распространенные в почвах соли щавелевой кислоты образуют очень прочный оксалат свинца PbOx с производением растворимости $K_p = 2.7 \cdot 10^{-11}$ (Elliott, Herzig, 1999). Это также способствует закреплению элемента в гумусированном слое почвы.

Оказывает свое влияние и минеральная матрица почвы. Свинец приоритетно сорбируется и алюмосиликатными гелями: поглощается ими в гораздо большем количестве, чем Cu, Zn, Cd, Co, Ni (Савенко, Савенко, 2009). В большом объеме Pb²⁺ сорбируется гидроксидами железа: при pH 6 поглощается более 90% свинца, тогда как кадмия – менее 10% (Ainsworth et al., 1994).

Не оказывает Pb слишком сильного влияния и на биоту чернозема, оно слабее воздействия селена, хрома, ртути, кадмия, мышьяка, кобальта, сурьмы, меди при сходных концентрациях (Колесников, 2010). Со временем металлы постепенно удаляются из почвы за счет потребления растениями, выщелачивания, эрозии. Установлено, что у свинца рекордно большой период полуудаления из почв: от 740 до 5900 лет, по сравнению с более опасными кадмием (13–110 лет) и медью (310–1500 лет) (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). При самоочищении супесчаной дерново-подзолистой почвы характерна сохранность металлов: за 12 лет достоверно сократилось содержание Cd, Cu, Ni, но не Pb (Плеханова, 2007). Это связано во многом с быстрым снижением подвижности свинца внесенного в почву (Баздырев и др., 2001; Понизовский, Мироненко, 2001). В опыте с дерново-подзолистой и серой лесной почвами дозы свинца до 1000 мг/кг не оказывали отрицательного влияния на растения (Дмитраков и др., 2004). В западных странах доказательство устойчивости в почвах способствовало пересмотру значения ПДК свинца с сторону повышения. Значения ПДК свинца в городских почвах достигают в Англии 300, Канаде 500 и 1000, США – 2000 мг/кг (Башкин, Курбатова, 2004).

Известно, что загрязненность почв отходами металлургических заводов варьирует очень сильно. В районе Эльвин-Мальмизан на севере Франции содержание свинца в почве составляет 460–1900 мг/кг, в американском штате Колорадо в почве 6000–10000 мг Pb/кг (Morin et al., 1999). Биологическая доступность и химическая подвижность свинца слабо

связаны с его валовым содержанием, а приурочены к местам с дефицитом активных фаз-носителей. Свинец обретает подвижность в местах, где минимум гумусовых веществ и (гидр)оксидов железа и марганца. Свинец также становится доступным при снижении карбонатности (Morin et al., 1999; Ostergren et al., 1999).

Цинк занимает 24 место среди элементов земной коры, его кларк 76 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Цинк – важный микроэлемент, жизненно необходимый для растений, активно участвующий во многих биохимических процессах. Растения в условиях Zn-дефицита страдают хлорозом. Дефицит цинка – одна из причин низкой урожайности ряда культур (Mengel, Kirkby, 1987). Эффективны цинковые удобрения в виде ZnSO₄. Содержание Zn в почвах сильно варьирует. В пахотном горизонте почв центральной части Русской равнины среднее содержание в серых лесных почвах – 63, в черноземах – 46–55, в торфянистых почвах – 16–19 мг/кг (Иванов, 1996). Недостаток цинка характерен для легких лесных почв Нечерноземья, избыток – для черноземных почв (Ковальский, 1974).

Загрязнение почв с дефицитом цинка может быть полезным для питания растений. С другой стороны, техногенный цинк достаточно надежно закрепляется в почвах тяжелого гранулометрического состава. Близость ионного радиуса Zn²⁺ радиусам Fe²⁺ и Mg²⁺ способствует их замещению цинком в ряде слоистых структур (Manceau et al., 2002; Manceau et al., 2004). Техногенный цинк в тяжелых почвах также становится недоступным, занимая место Al³⁺ в октаэдрических слоях алюмосиликатов. В результате техногенный оксид ZnO в почве быстро превращается в стабильный Zn-филлосиликат (Voegelin et al., 2005). В значительной степени Zn закрепляется (гидр)оксидами железа и фосфатами (Водяницкий, 2009а; Manceau et al., 2002; Manceau et al., 2004).

Характерно, что в отличие от кадмия, кобальта, никеля, тория, достоверно усиливающих эмиссию CO₂ в загрязнен-

ной почве, влияние свинца и цинка не значимо (Павлова, Егорова, 2007). Вблизи завода цветной металлургии почвы сильно загрязнены цинком, его содержание в 10–100 раз выше фона. Тем не менее, овощная продукция оказалась не загрязненной. Это можно объяснить, как низкой токсичностью Zn в почве, так и защитными свойствами самих культур (Ильин, 1990; Ильин, 2000).

Кобальт занимает 30 место среди элементов земной коры, его кларк 29 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Кобальт – важный микроэлемент, жизненно необходимый для растений, активно участвующий в фиксации N₂ (Mengel, Kirkby, 1987). Дефицит Co ведет к хлорозу листьев в регионах распространения карбонатных и нейтральных почв. При недостатке Co в почвах (менее 2.5 мг/кг) его количество в кормовых растениях снижается до < 0.07 мг/кг; а их потребление вызывает серьезные заболевания скота (акобальтоз, сухотка и др.). Приходится вносить кобальтовые микроудобрения на основе нитроаммофоски и суперфосфата. Токсичность избытка Co смягчается за счет Fe (Mengel, Kirkby, 1987).

Растворимость кобальта велика (Линник, Набиванец, 1986), он легко выщелачивается из легких почв гумидных ландшафтов, где образуется дефицит этого элемента. Ковальский (1974) на территории СССР выделил обширные биогеохимические зоны с дефицитом кобальта. Такие почвы с содержанием Co всего 2–7 мг/кг распространены в Нечерноземье, где они занимают 73% площадей. Не намного лучше ситуация в степных и полупустынных зонах, где Co-дефицитные площади занимают 42% площади. Избыточное количество кобальта накапливается только в почвах рудных провинций.

Из-за сорбции (гидр)оксидами железа и марганца, а также глинистыми минералами, миграция его в тяжелых почвах затруднена. В крупных промышленных городах, несмотря на аэральное загрязнение, листья деревьев испытывают дефицит кобальта (Иванов, 1994–1997), вероятно, из-за нейтраль-

ной и щелочной реакции среды. Напомним постулат Обухова (1990), что любое накопление металлов в почвах не может служить критерием их загрязненности: для меди, цинка, кобальта, марганца повышенный уровень может быть даже полезным для растений на территории отрицательной геохимической аномалии. Участие кобальта в списке металлов-биофилов не случайно и согласуется с высоким современным значением ПДД (24 мг/кг), так же как и цинка (16 мг/кг).

Марганец занимает 12 место среди элементов земной коры, его кларк 1060 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Марганец – важный микроэлемент, жизненно необходимый для растений, особенно требовательны к нему злаки, свекла, корнеплоды (Агрохимия, 1982). Марганец участвует в реакциях фотосинтеза, увеличивает содержание сахаров, усиливает интенсивность дыхания растений. Элемент входит в состав ряда ферментов, в том числе, синтезирующего аскорбиновую кислоту. При остром недостатке Mn многие растения прекращают плодоносить. При недостатке марганца особенно при нейтральной реакции почвенного раствора наблюдаются хлорозы, когда требуются марганцевые удобрения (Mengel, Kirkby, 1987). Токсичность марганца проявляется в условиях переувлажнения при низком редокс потенциале. В частности, это относится к рисовым почвам.

Предложенная в России ПДК марганца 1500 мг/кг [цит. по Большаков и др., 2004] вызывает сомнение, так как очень низкая. По Ковальскому (1974) нормальное содержание его в почвах в пределах 400–3000, а верхняя граница пороговой концентрации >3000 мг/кг. Подчеркнем, что при определении ПДП тяжелых металлов нидерландские экологи не рассматривали марганец, как элемент, не представляющий опасности (Crommentuijn et al., 1997). Более того, оксиды марганца выполняют роль активных фаз-носителей действительно опасных тяжелых металлов: кобальта, никеля, бария (Добровольский, 1966; Manceau et al., 2002; Водяницкий, 2005).

Стало быть, накопление марганца в загрязненной почве (до определенной степени) можно рассматривать как фактор, способствующий закреплению опасных тяжелых элементов. Совсем уже странно использовать значение ПДК_{Mn} = 1500 мг/кг (ГосДоклад, 2008) для характеристики загрязнения городских почв.

В целом по сравнению с другими тяжелыми металлами/металлоидами опасность свинца, цинка и кобальта нельзя считать слишком высокой. Во всяком случае, повышенный интерес почвоведов к этим металлам не оправдан, тем более, что он развивается за счет игнорирования других, более опасных тяжелых металлов/металлоидов.

Тяжелые металлы, опасность которых в почвах недооценена

Таллий занимает 58 место среди элементов земной коры, его кларк 0.7 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Элемент вызывает беспокойство почвоведов (Pavlickova et al., 2005; Pavlickova et al., 2006), поскольку он считается очень опасным металлом, опаснее ртути (Zitco, 1975). Это подтверждается более низким значением ПДП: у таллия 0.25, а у ртути 1.9 мг/кг: между тем в России нет ПДК/ОДК для таллия в почвах.

Таллий ингибирует прорастание семян, образование хлорофилла и работу многих энзимов. Его ионный радиус близок к K⁺, в результате Tl⁺ заменяет калий в процессах метаболизма. Таллий очень подвижен в почвах, его доступность растениям зависит от общего содержания в почве и формы соединений (Pavlickova et al., 2005; Pavlickova et al., 2006). Обычно количество Tl в растениях составляет половину его валового содержания в почве, но часто оно выше (Pavlickova et al., 2005; Pavlickova et al., 2006). В кислой почве с низким содержанием органического вещества коэффициент биологического поглощения Tl достигает 80. Таллий токсичен для

всех организмов в обеих формах окисленности: Tl^+ и Tl^{3+} , его токсичность сравнима с Cd и Hg.

Выявлены обширные провинции положительной таллиевой аномалии: почвы всей территории Франции обогащены таллием – в среднем в них 1.51 мг Tl/kg (LaCoste et al., 1999), что в двое выше кларка литосферы (0.7 мг Tl/kg). Очень высоко содержание таллия в почвах юга Западной Сибири: в среднем 2.8 мг/kg (Ильин, Конарбаева, 2000). Эта территория представляет собой положительную геохимическую аномалию.

Добытый из недр в горном и химико-металлургическом производствах Tl выбрасывается в окружающую среду и отравляет ее (Гринвуд, Эрншо, 2008; Jones, 1990; Wierzbicka et al., 2004; Lin, Nriagu, 1999). Мощный источник загрязнения таллием – отвалы шламов предприятий цветной металлургии. Так, в районе отвала шламов предприятия Казцинк (Восточный Казахстан) в водоносном горизонте объем загрязнения составляет около 4800 тыс. м³. При этом основная доля среди поллютантов принадлежит таллию (39–53%), затем следует кадмий (20%). В России и Казахстане нет нормативов содержания таллия в почвах, но для воды они есть. Его ПДК (0.0001 мг/дм³) является самым низким среди тяжелых металлов, в 5 раз ниже ПДК ртути (0.0005 мг/дм³), что однозначно характеризует крайнюю опасность таллия. В подземных водах данного района среднее содержание таллия 0.0012, достигая в отдельных местах максимума 0.02 мг/дм³ (Панин, Панина, 2012). Таким образом, в среднем допустимое содержание Tl в воде превышено на порядок, а максимальное – в 200 раз. Эти данные однозначно говорят о неблагоприятной ситуации, когда почвы явно перенасыщены техногенным таллием и не справляются со своей буферной функцией.

Другой источник таллия – отвалы на территории месторождений калийно-магниевых солей. Одно из крупнейших в мире – Верхнекамское месторождение, за долгие годы его

работы в солеотвалах накоплено более 270 млн. галитовых отходов. Смыв и фильтрация с солеотвалов и шламохранилищ очень сильно загрязняет почвы, донные отложения, поверхностные и подземные воды. Минерализация поверхностных вод достигает огромного значения 13.7 г/дм³. В ручье, стекающем с отвала, содержится 0.358 мг Tl/дм³, в поверхностных водах ниже солеотвала – 0.054 мг Tl/дм³. Некоторое снижение концентрации таллия в речной воде связано не столько с разбавлением солевого стока, сколько с осаждением металла в донных отложениях. Из них выщелачивается огромное количество таллия – 0.30 мг/дм³ (Хайрулина, Максимович, 2012). Таким образом, нормативы качества воды превышены в тысячи раз. Здесь почвы также не справляются со своей барьерной функцией. Очевидно, что растения на этих почвах перенасыщены таллием и опасны для человека и животных. В таких условиях необходимы искусственные геохимические барьеры, предотвращающие попадание токсиантов в поверхностные и грунтовые воды.

Ванадий занимает 19 место среди элементов земной коры, его кларк 136 мг/kg (Гринвуд, Эрншо, 2008). Его следует отнести к опасным тяжелым элементам (Верихов, 2007). В основном комплексы ванадия анионные, но в кислой среде они элетронеутральные и катионные. Это различие в заряде приводит к большой вариации химических свойств металла. В кислых почвах более устойчив катион ванадила VO_2^+ , который прочно закрепляется гумусом. При этом больше ванадия закрепляется в составе устойчивых гумусовых кислот, чем фульвокислот. В нейтральной среде ситуация более опасна. В ней доминирует анион метаванадата VO_3^- , именно в этой среде увеличивается его подвижность и токсичность для биоты (Иванов, 1994–1997). Подчеркнем, что в городах, где почвы подщелачиваются, опасность ванадия возрастает. Ощутимое негативное влияние ванадия на здоровье людей отмечено в г. Чусовой, где работает металлургический завод, выбрасывающий в виде отходов и ванадий (Верихов, 2007).

Ванадий не относится к биофилам, его коэффициент биологического поглощения около 0.1. Накопление ванадия приводит к снижению урожайности растений (Иванов, 1994–1997). В России ПДК ванадия с учетом фона 150 мг/кг [цит. по (Большаков и др., 2004)]. Однако фоновое содержание V в почвах и материнских породах сильно колеблется: от 93 мг/кг в покровных и лёссовидных суглинках в районе среднего течения Оки до 195 мг/кг в Пермском Закамье (Добровольский, 1966). Приуроченность ванадия к глинистым минералам способствует сильной зависимости его от гранулометрического состава материнских пород и почв. Приведем данные В.В. Добровольского (1966). В валунном суглинке Подмосковья в среднем содержится 95 мгV/кг, тогда как в песчаных отложениях Мещеры – всего 35 мгV/кг. Таким образом, в фоновых почвах, которые образовались на обогащенных металлами суглинках, содержание V может превышать ПДК и давать преувеличенное представление о загрязненности фоновых почв. С другой стороны, песчаные почвы содержат мало ванадия; для них возможно преуменьшение степени загрязнения почв. В почвах Москвы фоновое содержание ванадия превышено в 3 раза (Судницин и др., 2009).

Сурьма занимает 62 место среди элементов земной коры, ее кларк 0.2 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). У сурьмы низкая ПДП – 0.53 мг/кг, что говорит о ее высокой опасности. Сурьма рассматривается как опасный поллютант почв в США и Европейском Союзе (Mitsunobu et al., 2006; Leuz et al., 2006). По своей токсичности, распространенности и способности накапливаться она входит в первую десятку наиболее опасных загрязнителей биосферы (Витковская, Дричко, 1998; Wood, 1974). Сурьма концентрируется в составе каменного угля и Sb-Au руд. В золе углей содержание сурьмы варьирует от 10 до 500 мг/кг (Водяницкий, 2010).

По Боуэну кларк Sb в почвах равен 1 мг/кг (Bowen, 1979), по современным данным – менее 1 мг/кг (Filliela et al.,

2002б). Содержание сурьмы в почвах сильно варьирует: в подзолах и песчаных почвах в среднем 0.19, гистосолях 0.28, (су)глинистых почвах 0.76, черноземах 1 мг/кг (Иванов, 1994–1997). При содержании в почве 1 мг Sb/кг и ПДП = 0.53 мг Sb/кг опасность сурьмы начинает проявляться при превышении 1.5 мг/кг. Это втрое ниже величины, принятой в России ПДК сурьмы – 4.5 мг/кг.

Загрязнение почв техногенной сурьмой происходит вблизи предприятий цветной и черной металлургии, при производстве цемента, кирпича, а также при сжигании угля (Водяницкий, 2010). В Великобритании сильно загрязнены сурьмой почвы и растения в старых зонах разработки месторождений полезных ископаемых. При промышленном загрязнении содержание сурьмы в почвах может достичь экстремальных значений 200–280 мг/кг (Водяницкий, 2010).

Подвижность сурьмы контролируется сорбционными процессами на поверхности минералов (Filliela et al., 2002б). Как Sb(III), так и Sb(V) в почвах прочно закрепляются гидроксидами железа и оксидами марганца (Водяницкий, 2010; Scheinost et al., 2006; Tighe et al., 2005) или органическим веществом. Слабо закрепляется сурьма глинистыми минералами (Leuz, Johnson, 2005).

Хром занимает 21 место среди элементов земной коры, его кларк 122 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Кларк хрома в почвах мира составляет 70 мг/кг (Bowen, 1979). Содержание Cr зависит от состава почвообразующих пород. В почвах на гранитоидах оно низкое 10 мг/кг, на габброидах возрастает до 100 мг/кг, а на ультрабазитах – до 300 мг/кг (Иванов, 1994–1997).

Загрязнение хромом сильно влияет на биологическую активность почвы. Снижается каталазная активность чернозема и способность почв к разложению целлюлозы, тормозятся важные биохимические процессы (Евреинова и др., 2004). Крайне токсично действует хром на биоту чернозема (Колесников, 2010).

Хром при небольшом содержании стимулирует рост сельскохозяйственных растений, но его избыток вызывает у них различные заболевания. Попадая с пищей в организм человека, хром вызывает множество серьезных заболеваний, включая вторичный иммунодефицит (Верихов, 2007). Широкое распространение техногенного Cr в окружающей среде отрицательно влияет на здоровье человека и животных. В США хром занимает 3-е место среди поллютантов по распространенности в местах захоронения отходов и второе, после Pb, среди неорганических соединений (Водяницкий, 2009г). Предельно допустимая концентрация предложена для восстановленной формы Cr^{3+} (90 мг/кг), хотя техногенная форма чаще представлена более подвижной и опасной окисленной формой Cr^{6+} (Верихов, 2007).

Значительное количество хрома сосредоточено в городских почвах. В горизонте урбик городских почв Чусового содержание хрома достигает 1000–2000 мг/кг (Водяницкий и др., 2010а). В реки, протекающие по промышленному городу, поступают сточные заводские воды, в результате чего аллювиальные почвы сильно загрязнены. В Перми содержание хрома в аллювиальной почве в пойме р. Егошиха варьирует от 400 до 500 мг/кг, а р. Данилиха – достигает 600–1400 мг/кг. В то же время в незагрязненных дерново-подзолистых почвах в 30 км к северо-западу от р. Пермь в среднем содержится 80 мг Cr/кг (Водяницкий и др., 2010а). Хотя гидрогенное загрязнение почв хромом очень локально, оно может достигать весьма высоких концентраций.

Барий. Кларк металла в земной коре – 390 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Содержание бария в верхнем слое почв и материнской породе колеблется от 16 до 2370 мг/кг (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). В почвах гумидных регионов Ba вымывается, а в аридных зонах, напротив, концентрируется: на юге США встречаются почвы, содержащие до 30000 мг Ba/кг (Иванов, 1994–1997). Бария мало в торфянистых почвах, в среднем 85 мг/кг, в подзолах и песчаных почвах также

мало – 220 мг/кг, больше в черноземах 525 мг/кг и лессовых почвах 960 мг/кг (Иванов, 1994–1997).

В России опасность бария в почвах недооценена, сейчас его следует отнести к группе умеренноопасных элементов. Избыток бария в почве, воде и кормах, особенно в сочетании с избытком стронция может привести к нарушению кальциевого обмена и тяжелому поражению костной системы, известному под названием «уровской болезни» (Вредные химические вещества, 1988). Не случайно, в США для осадков сточных вод, применяемых как органическое удобрение, принята жесткая ПДК для бария – 100 мг/кг (Иванов, 1994–1997), в то же время предельная норма для Pb 500 мг/кг, для Zn 1500 мг/кг, а содержание Co вовсе не нормируется (Черных, Овчаренко, 2002). Это различие четко указывает на большую опасность бария, чем свинца, цинка, кобальта для органических удобрений, что согласуется с низким значением ПДД бария, полученным нидерландскими экологами.

Барий накапливается в пыли некоторых производств: коксохимического, механического (в цехах литья и обработки чугуна), цементного. Неблагополучны по выбросам производства по переработки бария, горно-обогатительные комбинаты добычи и обогащения баритовых, стронциевых, марганцевых руд.

Почвы многих городов загрязнены барием. В городских почвах Томска фоновое содержание барием превышено в 5 раз (Жорняк, 2009). В г. Чусовой, загрязненном отходами металлургического завода, у значительной доли бария техногенная природа: 35-74%. Содержание Ba в техноземе Чусового составляет 270-1000 мг/кг (Водяницкий и др., 2010б). В Перми, у аэралью загрязненных городских почв около 1/3 бария имеет техногенное происхождение (Водяницкий и др., 2010б).

ГЛАВА 6. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В АЭРОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ

Хотя на Западе аэральное загрязнение почв снизилось, в России очистка воздушного бассейна идет медленнее. Главное же в том, что на Западе и в России сохранилось множество мест, загрязненных в прошлые годы. У тяжелых металлов в почвах в районе действия крупных промышленных предприятий природное и техногенное происхождение. Часто формы этих металлов различаются по минералогии, доступности растениям и другим показателям, что определяет важность разделения вклада каждого. При экологической оценке загрязнения важно выявить техногенную составляющую содержания тяжелых металлов. Необходимость разделения видов воздействия металлов (природных от техногенных) возрастает в условиях неоднородного фона, характерного для горных и предгорных областей. С такой проблемой столкнулись В.В. Никонов и др., (1999) на Кольском п-ове, где почвы в условиях резко меняющегося литогенного фона испытывают воздействие крупнейших медно-никелевых комбинатов: Североникель и Печенганикель.

Влияние природных факторов усиливается, когда загрязнению подвергаются почвы, образовавшиеся в условиях природной геохимической аномалии. Именно с такой ситуацией приходится иметь дело при изучении загрязненных почв в некоторых областях Среднего Предуралья, представляющих собой ту или иную природную геохимическую аномалию. Яркий пример техногенного загрязнения почв на территории природной геохимической хромсодержащей аномалии представляют почвы в районе г. Чусовой (Пермский край), где давно работает крупный завод черной металлургии.

В связи с этим важно знать техногенную долю металла. Геохимики широко используют коэффициент радиальной

дифференциации металла R относительно почвообразующей породы (Роде, 1971):

$$R = C_A : C_C,$$

где C_A и C_C – содержание металла в гор. А и С. Этот показатель может служить мерой техногенности металла, в случае поступления его на поверхность почвы аэральным путем.

Но такой показатель может быть корректным при условии исходно однородного профиля почвы. Это бывает редко. Чаще профиль литологически неоднородный, что находит отражение в варьировании гранулометрического состава и содержания тяжелых металлов, ассоциированных с илистой фракцией. Поэтому для многих почв более надежными является показатель, основанный на учете консервативных минералов или элементов-свидетелей. Роде (1979) предложил использовать в качестве нормирующего консервативного элемента такие минералы-«свидетели», как кварц, циркон, турмалин, гранат.

В качестве нормирующего консервативного химического элемента можно использовать Al, Ti, Zr. На этом основано вычисление уточненного коэффициента обогащенности тяжелых металлов (УКО), когда их содержание нормируется на содержание Al как консервативного элемента, находящегося преимущественно в составе алюмосиликатов (Bagon et al., 2006):

$$\text{УКО} = (\text{Me}_A : \text{Al}_A) : (\text{Me}_C : \text{Al}_C),$$

где Me_A и Me_C – валовое содержание данного тяжелого металла (металлоида) в гор. А и С; Al_A и Al_C – валовое содержание алюминия в гор. А и С.

Это выражение преобразуют в более удобное, позволяющее подсчитать долю техногенности Tg металла в процентах от его валового содержания (Bagon et al., 2006):

$$Tg = 100 \cdot (\text{УКО} - 1) : \text{УКО}.$$

Вклад природных биогенных процессов в накопление в поверхностных горизонтах большинства элементов не превышает 20% от валового содержания. Поэтому в качестве

граничного значения, отделяющего техногенный металл, от природного, накопленного в результате биогенной аккумуляции, принято значение $Tg > 20\%$. Профильный анализ распределения элементов в какой-то мере позволяет решить вопрос о техногенности тяжелых металлов, не прибегая к ненадежным фоновым данным.

При аэральном загрязнении значительная часть поллютантов задерживается в поверхностном гумусовом горизонте. Степень закрепления (буферность) элементов различная, что отражает миграционную способность поллютантов. Мы предлагаем оценивать буферность гумусового горизонта Bf (%) как долю закрепляемого элемента от его содержания в почвенном профиле:

$$Bf = 100 \cdot (C_A \cdot h_A) : \sum C_i \cdot h_i,$$

где C_A и C_i – содержание элемента в гумусовом (A) и i -том горизонтах, а h_A и h_i – мощность этих горизонтов. Предлагаются следующие градации буферности гумусового горизонта:

- очень низкая 0–10%;
- низкая 10–20%;
- средняя 20–30%;
- высокая 30–40%;
- очень высокая > 40%.

Загрязнение заводом Северсталь почв вблизи г. Череповец

В Череповецком районе Вологодская обл. почва испытывала сильное техногенное воздействие. Основными источниками аэротехногенного загрязнения были предприятия «Северсталь», «Северстальметиз», «Аммофос», «Череповецкий Азот», «Теплоэнергия». Загрязнение тяжелыми металлами почв началось давно и неоднократно изучалось (Водяницкий, 2009б). Повышено содержание в почве многих химических элементов. Но отсутствие информации о содержании в почвах малоизученных химических элементов не позволяет в полной мере оценить особенности и степень воздействия

техногенного загрязнения на окружающую среду и является, по выражению В.Б. Ильина, типичным примером «теневого экологии».

Для решения этой проблемы исследованы тяжелые металлы в почвах, взятых на разном удалении от Череповецкого металлургического завода «Северсталь». Было заложено 5 разрезов в северо-западном направлении от завода, начиная от участка, непосредственно примыкающего к территории предприятия (разр. 1). Разр. 2 заложен в 3 км от завода, разр. 3 – в 6 км, разр. 4 – в 10 км и разр. 5 – в 30 км от завода.

Почва разр. 1 представлена индустриезом на легком покровном суглинке, подстилаемом карбонатной мореной. В поверхностном слое сконцентрировано значительное количество частиц техногенных выбросов, в первую очередь оксидов железа, почвенная масса прочно ими сцементирована, что затрудняет отбор проб из более глубоких слоев. Удалось взять одну пробу из слоя 0–20 см. В остальных местах дерново-карбонатные почвы подстилаются карбонатной мореной. В профиле этих почв были выделены гумусоаккумулятивные горизонты А мощностью от 10 до 25 см, переходные горизонты В мощностью 15–30 см и горизонты почвообразующей породы С. Из них отобраны пробы для химических анализов.

В почвах определяли валовое содержание и содержание кислоторастворимых, извлекаемых 1 н. HNO_3 , форм соединений 47 элементов. Среди них – основной компонент техногенных выбросов на исследуемой территории: Fe, традиционно изучаемые тяжелые металлы: V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb, редко изучаемые тяжелые металлы: Sn, Zr, Nb, Ag, Hf, Ta, W, Re, Au, Tl, тяжелые металлоиды (As, Se, Sb, Te), лантаниды: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, актиниды Th и U и платиноиды Pd, Pt.

Таблица 15. Валовое содержание элементов в исследуемых почвах, мг/кг

| Разрез | Горизонт | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | As | Se | Y | Zr | Nb | Mo |
|--------|----------|-------|-------|------|--------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|
| 1 | U | 142.2 | 246.6 | 2094 | 125780 | 15.14 | 58.67 | 84.03 | 1235 | 9.63 | 3.55 | 14.02 | 114.8 | 14.07 | 2.48 |
| | A | 65.36 | 81.72 | 550 | 28840 | 9.91 | 19.72 | 21.57 | 202.4 | 7.27 | 1.79 | 14.42 | 240.4 | 10.83 | 0.73 |
| 2 | B | 65.79 | 74.92 | 469 | 24760 | 9.98 | 19.16 | 15.09 | 90.99 | 8.12 | 1.47 | 15.38 | 238.7 | 10.85 | 0.84 |
| | C | 53.31 | 66.04 | 348 | 16710 | 7.36 | 16.43 | 11.41 | 39.67 | 7.05 | 1.35 | 12.05 | 251.3 | 9.82 | 0.81 |
| 3 | A | 59.90 | 76.91 | 364 | 19200 | 10.67 | 19.53 | 15.79 | 60.87 | 7.90 | 1.42 | 13.57 | 248.1 | 10.74 | 0.57 |
| | B | 59.27 | 71.45 | 365 | 17940 | 9.91 | 21.22 | 14.48 | 61.44 | 7.13 | 1.49 | 12.82 | 233.8 | 10.82 | 0.63 |
| | C | 54.94 | 64.86 | 283 | 15230 | 7.40 | 15.60 | 12.95 | 38.46 | 6.31 | 1.78 | 11.04 | 243.0 | 10.16 | 0.74 |
| 4 | A | 59.80 | 67.78 | 447 | 19500 | 10.12 | 18.46 | 14.81 | 53.43 | 5.19 | 1.53 | 13.13 | 206.0 | 9.87 | 0.53 |
| | B | 63.98 | 70.02 | 416 | 19730 | 8.83 | 17.71 | 13.22 | 37.63 | 5.22 | 1.49 | 12.64 | 205.8 | 9.56 | 0.59 |
| | C | 60.54 | 69.33 | 422 | 17920 | 8.26 | 15.58 | 12.02 | 41.51 | 5.57 | 1.64 | 12.46 | 266.1 | 10.03 | 0.60 |
| 5 | A | 59.20 | 77.90 | 453 | 16680 | 9.28 | 25.15 | 13.59 | 54.64 | 4.98 | 1.74 | 13.11 | 265.1 | 10.75 | 0.45 |
| | B | 60.19 | 82.90 | 390 | 16510 | 8.62 | 18.89 | 13.64 | 39.30 | 6.44 | 1.86 | 12.49 | 262.9 | 11.47 | 0.67 |
| | C | 63.78 | 80.46 | 310 | 16620 | 8.81 | 14.73 | 12.82 | 41.22 | 5.09 | 2.04 | 12.51 | 264.5 | 10.44 | 0.77 |

| Разрез | Горизонт | Pd | Ag | Cd | Sn | Sb | Te | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb |
|--------|----------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| 1 | U | 1.21 | 1.19 | 7.75 | 6.82 | 3.34 | 4.68 | 24.76 | 30.88 | 8.65 | 14.39 | 2.95 | 0.60 | 2.49 | 0.88 |
| | A | 0.43 | 1.58 | 0.90 | 2.14 | 0.97 | 2.14 | 26.15 | 52.10 | 7.98 | 23.02 | 4.20 | 0.74 | 3.66 | 0.37 |
| 2 | B | 0.26 | 1.89 | 0.24 | 1.49 | 0.60 | 0.79 | 28.52 | 55.45 | 6.42 | 24.46 | 4.44 | 0.77 | 3.92 | 0.40 |
| | C | 0.10 | 2.37 | 0.18 | 1.30 | 0.64 | 0.33 | 29.57 | 56.25 | 6.48 | 25.22 | 4.76 | 0.89 | 4.74 | 0.46 |
| 3 | A | 0.09 | 1.32 | 0.38 | 1.28 | 0.56 | 0.19 | 26.40 | 51.09 | 5.98 | 23.55 | 4.31 | 0.71 | 3.55 | 0.40 |
| | B | 0.10 | 1.19 | 0.32 | 1.33 | 0.60 | 0.06 | 27.79 | 52.17 | 6.12 | 25.47 | 4.74 | 0.81 | 3.90 | 0.49 |
| | C | 0.11 | 1.00 | 0.15 | 1.39 | 0.61 | 0.06 | 28.64 | 55.48 | 6.63 | 26.21 | 5.32 | 0.87 | 4.51 | 0.56 |
| 4 | A | 0.08 | 2.98 | 0.39 | 1.13 | 0.43 | 0.08 | 22.98 | 44.28 | 5.31 | 20.36 | 3.85 | 0.70 | 3.22 | 0.42 |
| | B | 0.08 | 1.76 | 0.18 | 1.16 | 0.53 | 0.07 | 24.15 | 48.95 | 5.80 | 22.61 | 4.26 | 0.76 | 3.66 | 0.49 |
| | C | 0.11 | 1.28 | 0.11 | 1.21 | 0.60 | 0.06 | 27.30 | 52.78 | 6.63 | 26.20 | 5.15 | 0.98 | 4.52 | 0.53 |
| 5 | A | 0.10 | 2.52 | 0.23 | 1.13 | 0.44 | 0.07 | 22.86 | 44.38 | 5.23 | 20.05 | 3.74 | 0.66 | 3.13 | 0.42 |
| | B | 0.11 | 2.29 | 0.16 | 1.17 | 0.57 | 0.06 | 27.10 | 52.68 | 6.16 | 23.48 | 4.31 | 0.74 | 3.64 | 0.49 |
| | C | 0.12 | 2.42 | 0.15 | 1.27 | 0.60 | 0.05 | 27.90 | 54.46 | 6.41 | 24.08 | 5.29 | 0.84 | 4.29 | 0.51 |

Окончание таблицы 15

| Разрез | Горизонт | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Hf | Ta | W | Pt | Au | Tl | Pb | Th | U |
|--------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|
| 1 | U | 1.72 | 0.34 | 0.98 | 0.13 | 0.78 | 0.16 | 1.07 | 7.79 | 11.75 | 0.18 | 0.82 | 0.30 | 218.3 | 2.36 | 1.31 |
| | A | 2.04 | 0.37 | 1.09 | 0.19 | 1.06 | 0.17 | 1.10 | 4.87 | 3.59 | 0.16 | 0.52 | 0.32 | 34.47 | 1.97 | 1.42 |
| 2 | B | 2.50 | 0.47 | 1.27 | 0.20 | 1.18 | 0.21 | 1.21 | 2.03 | 2.32 | 0.06 | 0.45 | 0.31 | 20.03 | 2.14 | 1.45 |
| | C | 2.69 | 0.49 | 1.39 | 0.25 | 1.96 | 0.21 | 1.55 | 2.57 | 1.72 | 0.04 | 0.31 | 0.32 | 11.43 | 2.16 | 1.51 |
| 3 | A | 2.43 | 0.42 | 1.27 | 0.19 | 1.12 | 0.20 | 0.81 | 2.06 | 4.20 | 0.04 | 0.33 | 0.30 | 19.69 | 2.05 | 1.48 |
| | B | 2.44 | 0.46 | 1.29 | 0.21 | 1.34 | 0.20 | 1.34 | 2.24 | 3.73 | 0.04 | 0.35 | 0.31 | 16.73 | 1.88 | 1.31 |
| | C | 2.76 | 0.51 | 1.48 | 0.22 | 1.64 | 0.23 | 1.56 | 3.04 | 2.36 | 0.04 | 0.40 | 0.33 | 15.95 | 1.78 | 1.36 |
| 4 | A | 2.29 | 0.44 | 1.22 | 0.19 | 1.07 | 0.20 | 0.99 | 2.11 | 3.16 | 0.04 | 0.26 | 0.26 | 15.30 | 1.73 | 1.18 |
| | B | 2.53 | 0.48 | 1.30 | 0.20 | 1.10 | 0.20 | 1.06 | 2.36 | 2.45 | 0.04 | 0.35 | 0.29 | 12.16 | 1.58 | 1.16 |
| | C | 3.31 | 0.63 | 1.83 | 0.27 | 1.62 | 0.29 | 1.44 | 2.86 | 2.03 | 0.04 | 0.39 | 0.32 | 10.93 | 1.89 | 1.25 |
| 5 | A | 2.24 | 0.44 | 1.24 | 0.19 | 1.15 | 0.22 | 1.18 | 2.15 | 3.27 | 0.04 | 0.36 | 0.30 | 13.27 | 2.15 | 1.50 |
| | B | 2.55 | 0.48 | 1.40 | 0.21 | 1.24 | 0.23 | 1.64 | 2.52 | 2.69 | 0.04 | 0.38 | 0.32 | 14.99 | 2.18 | 1.59 |
| | C | 2.78 | 0.57 | 1.75 | 0.24 | 1.41 | 0.26 | 1.88 | 2.58 | 2.60 | 0.04 | 0.44 | 0.34 | 11.05 | 2.25 | 1.49 |

Примечание. Жирным шрифтом выделено – существенное увеличение содержания элемента по сравнению с разрезами 4 и 5, курсивом – уменьшение содержания элемента по сравнению с разрезами 4 и 5.

Для определения валового содержания элементов почву разлагали смесью HF, HCl и HNO₃ в лабораторной микроволновой печи в автоклавах среднего давления при температуре 200°C. Полноту разложения и извлечения элементов из почвы в раствор проверяли анализом аттестованных стандартных почвенных образцов и методом стандартных добавок.

Кислоторастворимые формы соединений тяжелых металлов определяли после обработки реактивом при отношении почва: раствор = 1: 10 (Теория и практика..., 2006).

Концентрацию элементов в растворах измеряли методом ИСП-МС с системой инертного ввода проб, чтобы избежать потери аналитов при отгонке HF (Методика..., 2009). Для устранения возможного матричного эффекта при работе с растворами, содержащими высокую суммарную концентрацию веществ и обеспечения высокой временной стабильности измерений, дополнительно анализировали разбавленные растворы. Использовали также внутренние стандарты: во всех случаях – In и Bi, и для определения некоторых элементов – ⁶Li, Sc, Ge, Y, Er. Валовое содержание элементов представлено в табл. 15.

Как видно, индустризем загрязнен значительно большим набором химических элементов, чем считалось ранее. В нем сильно накапливаются V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Nb, Mo, Pd, Cd, Sn, Sb, Te, Pr, Tb, Ta, W, Pt, Au, Pb. Обращает внимание аномальное содержание железа, достигающее 12.5% от массы индустризема. Этот элемент – основной компонент выбросов завода черной металлургии, и по интенсивности поступления на поверхность почв вблизи завода значительно превосходит остальные металлы. В составе поллютантов железа, вероятно, сосредоточено в частицах крупного размера и представлено оксидами, в частности магнетитом, о чем говорят высокие значения магнитной восприимчивости почв.

Судя по изменению валового состава почв разных разрезов, интенсивность поступления поллютантов различна.

Таблица 16. Коэффициенты детерминации (R²) связи железа с тяжелыми металлами

| | | | | | | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Элемент | V | Cr | Mn | Co | Ni | Cu | Zn | Se | Nb | Mo |
| R ² | 0.99 | 0.98 | 0.99 | 0.78 | 0.94 | 1.00 | 1.00 | 0.85 | 0.79 | 0.95 |
| Элемент | Pd | Cd | Sn | Sb | Te | Ta | W | Pt | Au | Pb |
| R ² | 0.95 | 1.00 | 0.99 | 0.98 | 0.89 | 0.83 | 0.93 | 0.63 | 0.82 | 1.00 |

Увеличение содержания свинца прослеживается вплоть до третьего разреза на расстоянии 6 км. На расстоянии до 3 км от завода в почвах существенно превышено содержание не только главных металлов Fe, Zn, Cd, Sn, но и редких: Pb, Pd, Sb, Te, Ta, Pt. Все редкие элементы, кроме Pb, Cd, Sn, Sb, Ta, проникают вглубь почвенного профиля до гор. В или С.

Тяжелые металлы-сидерофилы. Так как основной поллютант – железо, то, вероятно, содержание многих металлов в почве определяется техногенной долей, зависящей именно от него. В связи с этим были рассчитаны коэффициенты детерминации между содержанием тяжелых металлов и железа – основного компонента выбросов. В табл. 16 приведены коэффициенты для элементов, значимые при $\alpha = 0,01$.

Расчеты показывают, что между железом и целым набором тяжелых металлов существует тесная связь. Проведенный корреляционный анализ не позволяет оценить истинную сидерофильность, но дает основания считать, что поступление в почву тяжелых металлов при загрязнении происходит соразмерно поступлению железа, и источник этого загрязнения легко идентифицируется.

Содержание кислоторастворимых форм тяжелых металлов. Для более точного выявления химических элементов, поступающих в почву с газо-пылевыми выбросами завода Северсталь, мы изучили степень извлечения элементов 1 н. азотной кислотой. В научной литературе имеется много данных об извлечении этим экстрагентом, хотя и ограниченного набора главных тяжелых металлов (Ладонин, Карпухин,

Таблица 17. Содержание элементов, извлекаемых из почв I н. HNO₃, % от валового содержания

| Разрез | Горизонт | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | As | Se | Y | Zr | Nb | Mo |
|--------|----------|--------------|-------------|--------------|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| 1 | U | 33.26 | 8.79 | 53.49 | 5.04 | 16.78 | 22.02 | 25.17 | 34.81 | 27.20 | 80.29 | 25.40 | 1.16 | 3.04 | 11.19 |
| | A | 9.76 | 2.27 | 46.76 | 6.28 | 18.38 | 11.53 | 24.55 | 27.42 | 12.91 | 70.39 | 19.73 | 0.22 | 0.46 | 8.80 |
| | B | 6.59 | 1.73 | 28.30 | 5.86 | 12.85 | 6.84 | 21.27 | 10.44 | 10.56 | 91.78 | 18.43 | 0.23 | 0.25 | 4.57 |
| 2 | C | 3.49 | 1.02 | 15.69 | 3.79 | 7.92 | 4.49 | 11.38 | 5.68 | 8.23 | 77.84 | 10.66 | 0.15 | 0.14 | 2.57 |
| | A | 8.05 | 1.20 | 29.43 | 7.02 | 7.54 | 5.26 | 18.67 | 11.43 | 8.54 | 8.79 | 13.15 | 0.12 | 0.16 | 4.89 |
| | B | 7.98 | 1.26 | 22.84 | 7.83 | 7.48 | 4.38 | 16.97 | 4.63 | 9.49 | 9.13 | 14.86 | 0.14 | 0.16 | 2.88 |
| 3 | C | 3.77 | 0.97 | 11.51 | 4.36 | 5.66 | 3.70 | 9.07 | 3.01 | 6.78 | 7.92 | 11.45 | 0.11 | 0.18 | 1.43 |
| | A | 8.54 | 1.69 | 17.45 | 7.03 | 6.46 | 4.30 | 23.13 | 18.37 | 8.48 | 9.93 | 7.11 | 0.18 | 0.20 | 3.86 |
| | B | 4.10 | 1.95 | 18.52 | 5.61 | 6.68 | 5.75 | 9.98 | 5.92 | 8.64 | 9.05 | 9.92 | 0.17 | 0.18 | 2.45 |
| 4 | C | 4.88 | 2.03 | 18.15 | 6.12 | 6.05 | 7.09 | 10.48 | 5.76 | 8.26 | 6.28 | 9.88 | 0.11 | 0.22 | 1.77 |
| | A | 5.74 | 1.04 | 19.99 | 7.01 | 9.79 | 3.16 | 8.78 | 5.21 | 9.04 | 6.67 | 9.46 | 0.14 | 0.10 | 2.54 |
| | B | 5.02 | 1.03 | 14.79 | 6.09 | 6.70 | 2.56 | 7.40 | 3.03 | 6.83 | 5.38 | 9.94 | 0.17 | 0.12 | 1.32 |
| 5 | C | 3.89 | 0.98 | 19.96 | 5.96 | 2.04 | 3.49 | 8.24 | 3.06 | 9.27 | 6.86 | 8.23 | 0.12 | 0.14 | 2.35 |

| Разрез | Горизонт | Pd | Ag | Cd | Sn | Sb | Te | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb |
|--------|----------|--------------|------|--------------|-------------|------|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 1 | U | 12.63 | 0.37 | 58.61 | 4.43 | 5.32 | 0.75 | 20.98 | 37.50 | 14.71 | 34.63 | 34.96 | 46.79 | 39.05 | 16.87 |
| | A | 14.90 | 0.61 | 60.73 | 0.63 | 2.28 | 0.30 | 16.07 | 13.63 | 13.93 | 18.51 | 18.67 | 24.73 | 21.17 | 29.83 |
| | B | 16.16 | 0.25 | 49.81 | 0.71 | 2.30 | 0.55 | 14.96 | 12.86 | 17.90 | 18.18 | 18.63 | 23.99 | 19.05 | 25.31 |
| 2 | C | 6.17 | 0.27 | 20.12 | 0.34 | 0.95 | 1.43 | 9.03 | 8.25 | 10.65 | 9.77 | 9.12 | 15.54 | 10.45 | 19.57 |
| | A | 8.33 | 0.26 | 39.13 | 0.67 | 2.87 | 2.03 | 6.19 | 11.04 | 12.88 | 10.50 | 12.54 | 15.28 | 16.15 | 27.79 |
| | B | 7.24 | 0.46 | 25.11 | 0.49 | 2.23 | 4.76 | 7.06 | 10.25 | 11.70 | 8.68 | 9.92 | 11.35 | 13.29 | 18.37 |
| 3 | C | 6.37 | 0.42 | 22.68 | 0.34 | 1.02 | 4.65 | 8.22 | 7.97 | 8.30 | 7.62 | 8.16 | 8.67 | 10.43 | 11.71 |
| | A | 10.14 | 0.20 | 51.41 | 0.50 | 1.94 | 4.10 | 7.27 | 11.44 | 10.97 | 12.62 | 12.92 | 14.57 | 15.74 | 26.14 |
| | B | 9.04 | 0.37 | 23.13 | 0.48 | 0.71 | 4.76 | 8.35 | 10.27 | 8.51 | 9.30 | 9.84 | 12.65 | 13.22 | 22.45 |
| 4 | C | 6.02 | 0.59 | 22.42 | 0.33 | 0.68 | 4.52 | 7.81 | 8.89 | 7.79 | 6.91 | 7.94 | 8.33 | 9.10 | 16.94 |
| | A | 8.55 | 0.33 | 23.10 | 0.43 | 2.29 | 3.92 | 6.35 | 10.89 | 9.70 | 12.37 | 13.01 | 17.98 | 14.54 | 21.43 |
| | B | 7.72 | 0.38 | 22.35 | 0.41 | 1.39 | 3.85 | 7.52 | 8.43 | 9.28 | 8.63 | 10.21 | 15.09 | 11.75 | 16.33 |
| 5 | C | 7.11 | 0.32 | 21.59 | 0.27 | 0.44 | 3.86 | 8.96 | 7.66 | 8.02 | 8.06 | 7.88 | 11.43 | 9.44 | 13.73 |

Окончание таблицы 17

| Разрез | Горизонт | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Hf | Ta | W | Pt | Au | Pb | Th | U |
|--------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| 1 | U | 41.94 | 39.70 | 35.70 | 37.00 | 34.69 | 25.33 | 4.17 | 4.93 | 0.63 | 3.72 | 1.76 | 2.39 | 93.77 | 9.62 |
| | A | 27.45 | 21.39 | 22.83 | 16.81 | 16.09 | 13.77 | 2.06 | 2.31 | 0.35 | 1.81 | 1.05 | 1.33 | 58.75 | 3.60 |
| | B | 21.72 | 18.24 | 19.91 | 16.20 | 12.88 | 11.25 | 1.90 | 3.45 | 0.34 | 2.09 | 0.93 | 1.44 | 38.22 | 3.69 |
| 2 | C | 15.95 | 20.78 | 14.14 | 9.74 | 6.94 | 9.03 | 1.27 | 2.33 | 0.35 | 2.29 | 1.15 | 0.98 | 18.43 | 3.57 |
| | A | 14.81 | 16.68 | 11.92 | 10.30 | 10.70 | 8.61 | 1.63 | 6.15 | 0.24 | 2.46 | 0.99 | 1.21 | 35.84 | 3.49 |
| | B | 13.11 | 12.67 | 10.51 | 9.61 | 8.20 | 7.70 | 1.07 | 4.25 | 0.24 | 2.62 | 1.19 | 1.39 | 30.64 | 2.72 |
| 3 | C | 9.39 | 10.05 | 8.05 | 6.74 | 5.07 | 5.32 | 0.77 | 3.36 | 0.23 | 1.36 | 0.66 | 0.75 | 9.69 | 2.39 |
| | A | 14.87 | 20.52 | 19.26 | 17.14 | 16.99 | 15.29 | 3.42 | 6.38 | 0.24 | 2.54 | 0.96 | 1.30 | 45.70 | 3.57 |
| | B | 13.04 | 18.77 | 15.52 | 16.07 | 15.47 | 12.77 | 3.28 | 5.60 | 0.27 | 2.50 | 0.92 | 1.19 | 15.96 | 3.90 |
| 4 | C | 9.16 | 12.67 | 8.05 | 8.18 | 7.83 | 6.48 | 1.32 | 4.66 | 0.28 | 2.30 | 1.03 | 1.53 | 15.85 | 2.74 |
| | A | 16.69 | 24.80 | 14.48 | 13.21 | 11.20 | 12.19 | 2.30 | 5.73 | 0.24 | 1.75 | 1.11 | 1.39 | 25.06 | 2.82 |
| | B | 13.35 | 18.78 | 8.87 | 10.26 | 8.85 | 5.55 | 1.25 | 4.73 | 0.27 | 1.45 | 1.12 | 0.90 | 19.85 | 2.75 |
| 5 | C | 10.86 | 12.33 | 6.86 | 6.25 | 6.38 | 2.95 | 1.01 | 5.53 | 0.28 | 1.40 | 0.76 | 1.63 | 11.67 | 3.02 |

Примечание. Жирным шрифтом выделено существенное увеличение степени извлечения элемента по сравнению с разрезами 4 и 5, курсивом – существенное уменьшение степени извлечения элемента по сравнению с разрезами 4 и 5.

2011). Но практически отсутствуют сведения об извлекаемости из почв многих редких тяжелых металлов. В табл. 17 приведена доля кислоторастворимых форм в процентах от валового содержания.

Техногенные частицы тяжелых металлов отличаются по своим свойствам от природных частиц и изменение степени извлечения кислотой тяжелых металлов неизбежно. Обычно в литературе отмечают увеличение степени извлечения, благодаря почти полному растворению в азотной кислоте оксидов и сульфидов многих элементов. Но, как показывают результаты нашего исследования, возможна и обратная ситуация. По степени извлечения из загрязненных почв тяжелые металлы и металлоиды можно разделить на четыре группы (табл. 18).

У элементов Fe, Ag, Sb и Ta нет различий в степени извлечения азотной кислотой в зависимости от расстояния до источника загрязнения, а доля их извлечения не превышает 10% от валового содержания. Однако, валовое содержание, как видно из табл. 18, кроме серебра, увеличивается вблизи завода, особенно – железа. Вероятно, техногенные формы этих элементов не отличаются от растворимости природных соединений. Соответственно, использование данного экстрагирующего раствора для выявления техногенных соединений железа, сурьмы и тантала оказалось совершенно неинформативно.

Тяжелые металлы: Te и Tb, извлекаются 1 н. HNO₃ из сильно загрязненных почв меньше, чем из более чистых почв удаленных от завода. Снижение количества кислоторастворимых форм означает, что техногенные соединения этих элементов устойчивее к азотной кислоте, чем природные.

У остальных элементов отмечается типичная ситуация: в индустриальном районе увеличивается степень их извлечения азотной кислотой (табл. 18). Эти изменения, за счет вклада поллютантов, могут быть более выраженными, чем изменения валового содержания.

Таблица 18. Группировка элементов по доле их извлечения 1 н. азотной кислотой из загрязненных почв

| Статистически значимое увеличение степени извлечения | Статистически значимое уменьшение степени извлечения вблизи источника загрязнения | Отсутствие значимого изменения степени извлечения |
|---|---|---|
| в разрезах 1 и 2 | | |
| V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, W, Pb | Te, Tb | Fe, Ag, Sb, Ta |

Таким образом, содержание кислоторастворимых форм позволяет точнее охарактеризовать техногенные соединения тяжелых металлов. Изменение (не только увеличение, но и уменьшение) степени извлечения тяжелых металлов 1 н. HNO₃ из почв, расположенных на разном расстоянии от завода, может служить хорошим качественным критерием формы загрязнения.

Более подробно обсудим содержание в загрязненных почвах двух малоизученных групп элементов: платиноидов и лантанидов.

Платиноиды. Эти элементы встречаются в земной коре в очень низких концентрациях. Средняя концентрация металлов в литосфере: Pt – 10, Pd – 15, Rh – 0.1, Ru – 0.1, Os – 5, Ir – 1 мкг/кг (Ravindra et al., 2004). Элементы платиновой группы встречаются в месторождениях никелевых, медных и железных руд (Ravindra et al., 2004). В почве концентрация платиноидов чрезвычайно мала, что затрудняло их определение. С появлением масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой стало возможным изучение элементов платиновой группы в почве.

Однако до сих пор имеется разнородных данных. Так, по данным Ravindra et al. (2004), Gomez et al. (2002) в незагрязненных почвах концентрация платины колеблется на уровне

0,6–0,8 мкг/кг, а палладия 0,05–0,18 мкг/кг, что во много раз меньше приведенных выше данных по содержанию элементов в литосфере. На наш взгляд, подобное несоответствие происходит из-за того, что методические аспекты определения элементов платиновой группы в почвах методом ИСП-МС ещё не проработаны должным образом.

В последнее время использование элементов платиновой группы увеличивается год от года и, в первую очередь, это связано с автотранспортом. В 2000 г. в мире было использовано 164 т Pt, в том числе 51 т в качестве катализаторов, 238 т Pd, в том числе 146 т в качестве катализаторов, и 16 т Rh, практически полностью для катализаторов нейтрализации выхлопных газов автомобилей. Начиная с 1993 г. на всех автомобилях, произведенных в Евросоюзе, устанавливаются каталитические нейтрализаторы выхлопных газов на основе платиноидов. Как правило, это трехкомпонентные нейтрализаторы, содержащие Pt, Pd и Rh, обычный нейтрализатор для бензинового двигателя содержит 1,5–3 г элементов платиновой группы (Barefoot, 1997, Palacios et al., 2000).

По мере использования нейтрализаторов часть платиноидов попадает в окружающую среду в виде аэрозолей и осажается с уличной пылью на поверхности почвы. Концентрация платины в дорожной пыли достигает до 300 мкг/кг, а палладия до 560 мкг/кг, существенно превышая фон (Ravindra et al., 2004).

Немецкие ученые установили, что за шесть лет (с 1999 по 2005 гг.) концентрация элементов платиновой группы в уличной пыли и поверхностном слое почвы на одних и тех же точках опробования выросла в 2–15 раз (Wichmann et al., 2007). Это говорит о начале крупномасштабного загрязнения городской среды (особенно вдоль автомобильных дорог) новым видом поллютантов.

В незагрязненных почвах концентрация палладия колеблется на уровне 0,05–0,18, платины – 0,6–0,8 мкг/кг (Ravindra et al., 2004; Gomez et al., 2002). Эти величины согласуются с

содержанием Pd и Pt в фоновых дерново-карбонатных почвах за областью влияния комбината Северсталь. В то же время концентрация этих платиноидов на порядок ниже, чем в литосфере. В индустрисе платиноиды накапливаются в десятки раз больше по сравнению с фоном. Это определенно говорит об их техногенном происхождении, что указывает на их потенциальную опасность в городах.

Данных о подвижности элементов платиновой группы в почвах и о составе их соединений очень мало. До 10% платиноидов, попавших в почву или находящихся в составе уличной пыли, существуют в виде растворимых комплексных соединений или солей (Ravindra et al., 2004). Изучение форм соединений элементов платиновой группы в почвах важно. Хотя металлическая платина и палладий биологически инертны, но растворимые соединения платины обладают цитотоксичностью, мутагенными и канцерогенными свойствами (Ravindra et al., 2004). Некоторые комплексные соединения платины связывают азот и серу в белках, снижая тем самым тем самым ферментативную активность этих белков (Ravindra et al., 2004). Большую опасность для человека представляют хлориды платиноидов (Gomez et al., 2002; Ravindra et al., 2004).

По нашим данным, доля кислоторастворимого палладия в индустрисе и ближайшей к городу, загрязненной почве достигает 13–16% от валового, тогда как на фоне – всего 7–8%. Очевидно, что техногенный палладий отличается повышенной растворимостью в азотной кислоте.

Лантаниды. Из-за очень большого увеличения содержания железа в индустрисе уменьшается количество ряда элементов, накапливающихся обычно в глинистых минералах. Это относится к лантанидам: Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Tm, Yb, Lu. Вероятно, содержание этих элементов в техногенных выбросах ниже, чем в незагрязненной почве, что приводит к снижению их содержания в почве вследствие более легкого гранулометрического состава индустрисе.

Содержание лантанидов в почвах сильно варьирует, благодаря резко различающимся кларкам. Чтобы исключить влияние кларков, геохимики используют нормирование содержания лантанидов по содержанию их в разных стандартных объектах: хондритах, сланцах, глинах (табл. 19).

После нормирования можно определить степень накопления или рассеяния отдельных лантанидов в почвах. Так, нормирование лантанидов по хондриту позволяет оценить изменения содержания элементов в почвах по сравнению с протопланетным веществом, связанные с гипогенными процессами. Нормализация по сланцу или глине позволяет оценить изменения, связанные с гипергенными процессами, происходящими с участием метаморфических или осадочных пород.

На рис. 40 и 41 показано нормированное содержание лантанидов в наиболее контрастных по химическому составу и различающихся по степени техногенного воздействия горизонтах А индустриализма разр. 1 и дерново-карбонатной фоновой почве разр. 5. По сравнению с хондритами почвы сильно обогащены лантанидами, причем степень обогащенности плавно уменьшается по мере увеличения порядкового номера элемента. В незагрязненной почве разреза 5 из общей картины выбиваются европий, чья точка лежит ниже общей линии тренда, и лютеций, лежащий несколько выше нее. Эта особенность проявляется и при нормализации по другим объектам и является характерной для всех исследованных почв.

Нормализация по мировому сланцу и глинам Русской платформы показывает, что содержание лантанидов в незагрязненных дерново-карбонатных почвах ниже, чем в сланцах и глинах (рис. 40 и 41). Поскольку почвы сформированы на легкосуглинистых отложениях, вследствие разбавления кварцем, не удивительно, что отношения $L_n: L_{n_{\text{сланец}}}$ и

Таблица 19. Содержание лантанидов в объектах, используемых для нормализации, мг/кг

| Объект | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|--|------|------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Глины Русской платформы (Мигдисов и др., 1994) | 37.5 | 74.8 | 8.6 | 32.2 | 6.2 | 1.30 | 5.21 | 0.79 | 4.88 | 0.96 | 2.78 | 0.41 | 2.73 | 0.41 |
| Мировой сланец (Piper, 1974) | 41 | 83 | 10.1 | 38 | 7.5 | 1.61 | 6.35 | 1.21 | 5.5 | 1.34 | 3.75 | 0.63 | 3.53 | 0.61 |
| Хондрит (Boynston, 1984) | 0.31 | 0.81 | 0.12 | 0.60 | 0.195 | 0.074 | 0.26 | 0.047 | 0.322 | 0.072 | 0.210 | 0.032 | 0.209 | 0.032 |

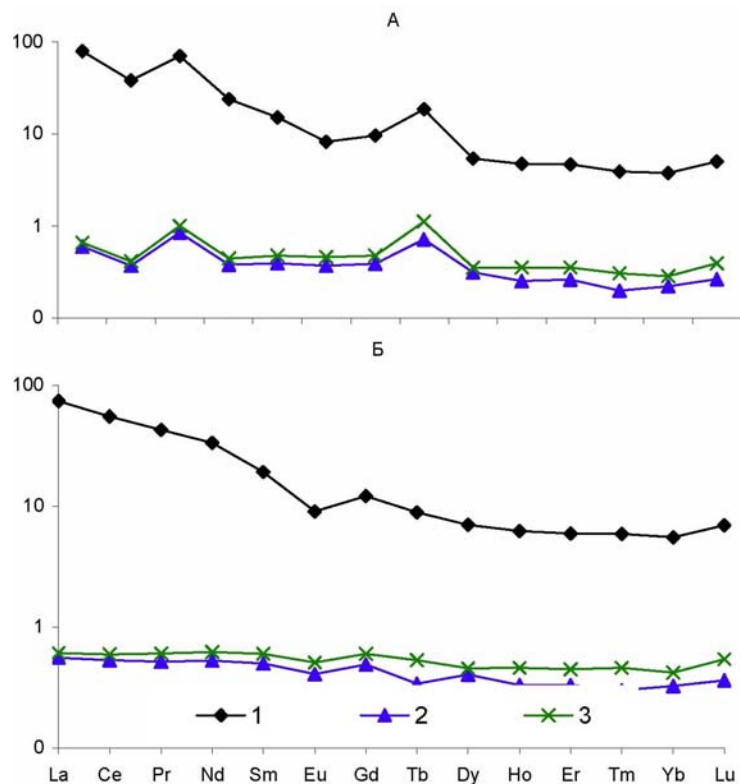


Рис. 40. Содержание лантанидов в гор. У индустризема разр. 1 (А) и гор. А дерново-карбонатной почвы разр. 5 (Б). 1 – нормализация по хондриту, 2 – нормализация по сланцу, 3 – нормализация по глине.

Ln: $Ln_{\text{глина}}$ ниже 1. Увеличение в легкосуглинистых отложениях кварца и других минералов, обедненных лантанидами, снижает их содержание в почве.

Но техногенное загрязнение почв вблизи металлургического завода существенно изменяет геохимический спектр лантанидов. Прежде всего, обращает на себя внимание увеличение содержания празеодима и, особенно, тербия, хорошо заметное при нормализации. Содержание Pr увеличилось

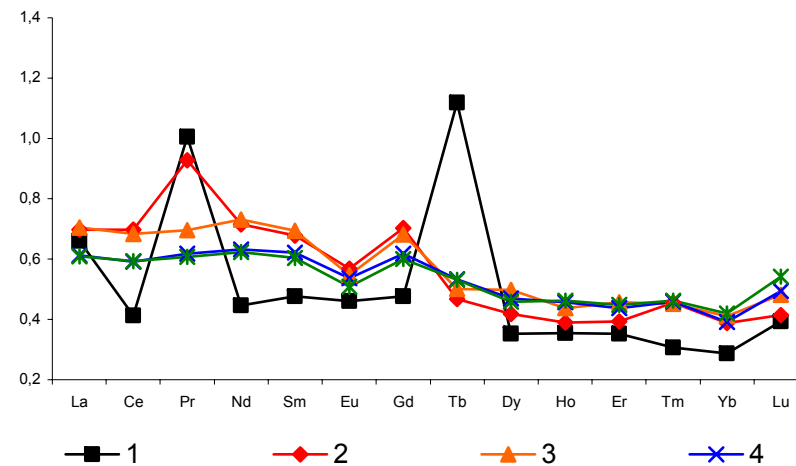


Рис. 41. Лантаниды в верхних горизонтах почв вблизи г. Череповец. Нормализация по глине. 1–5 – номера разрезов.

меньшее, но зато оно распространяется дальше, вплоть до разр. 2 на расстоянии 3 км (рис. 41). Это может свидетельствовать об изменении элементного состава атмосферных выпадений по мере удаления от завода. Кроме Pr в почвах разр. 2 и 3 увеличивается и содержание других легких лантанидов – от La до Sm включительно.

Несмотря на низкое абсолютное содержание лантанидов из-за их дефицита в почвах (влияние отрицательной природной аномалии), ясно, что лантаниды поступают от аэрогенных поллютантов. О техногенности лантанидов говорит возрастание их кислоторастворимой доли в разр. 1 и 2. Доля кислотнорастворимого лантана достигает 15–21% от валового, против 6–9% на фоне, церия – 13–37% против 8–11% на фоне, празеодима – 14–18% против 8–10% на фоне, неодима – 18–35% против 8–10% на фоне, самария – 19–35% против 8–13% на фоне и т.д.

Загрязнение металлургическим заводом почв вблизи г. Чусовой

Город Чусовой является одним из центров металлургического производства в Пермском крае. Общая площадь города – около 58 км². Валовой выброс загрязняющих веществ (более 70 наименований) в атмосферу от стационарных источников промышленных предприятий г. Чусовой в 2005 г. составил 24,7 тыс. т (Состояние и охрана..., 2004). Основным источником поступления тяжелых металлов в природную среду г. Чусовой – металлургическое предприятие ОАО «Чусовской металлургический завод». Частицы атмосферных выбросов этого предприятия содержат тяжелые металлы, которые накапливаются в почвенном покрове города (Состояние и охрана..., 2004). Кроме того, почвы загрязнены шлаками металлургического завода, которые разбрасывались на некоторых городских участках, формируя техноземы.

Территория города и его окрестностей характеризуется столово-эрозионным рельефом. Обширные пологоволнистые возвышенности состоят из плоских водораздельных плато с одиночными или групповыми возвышенностями останцового типа. Отметки водоразделов колеблются от 150 до 300 м над ур. м. Поверхности водораздельных равнин расчленены плоскодонной равниной р. Чусовая (Максимович, 1966).

Город Чусовой и его окрестности можно разделить на три ландшафтных территории (Панин и др., 1988). Окрестности города представляют собой природный ландшафт, практически не попавший под техногенное воздействие и без существенных изменений внутриландшафтных связей. Большая часть города и его ближних окрестностей, где расположена индивидуальная малоэтажная застройка с садово-огородными участками, относится к природно-антропогенному ландшафту с измененными связями за счет развития сельского хозяйства, но без существенного изменения рельефа. И, наконец, территория многоэтажной застройки в микрорайоне Старый



Рис. 42. План г. Чусовой и его окрестностей. Крестиками отмечены места закладки и номера разрезов.

город относится к природно-техногенному ландшафту, где произошла полная трансформация рельефа.

Всего изучено одиннадцать разрезов (при участии А.Н. Чащина): пять в городе и шесть в пригороде. В черте города изучали следующие почвы. На о. Закурье на р. Чусовая анализировали две аллювиальные серогумусовые почвы. Одна из них под сенокосом затапливается в половодье (разр. 3), другая на ул. Закурье не затапливается (разр. 5). На надпойменных террасах р. Чусовая дерново-подзолистая почва в лесопарке Нового города на левом берегу (разр. 1), две других на правом берегу реки в Старом городе: дерновая в сквере (разр. 4) и технозем возле Дома культуры металлургов (разр. 6).

178 **Таблица 20.** Содержание тяжелых металлов, магнетита Fe₃O₄ (мг/кг) и Fe (%) в почвах, г. Чусовой

| Горизонт | Глубина, см | Ni | Cu | Zn | As | Pb | Cr | Zr | Mn | Fe | Fe ₃ O ₄ |
|--|-------------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|-----------|-----------|--------------------------------|
| Разр. 3. Аллювиальная серогумусовая почва. О. Закурье, сенокос | | | | | | | | | | | |
| AY | 3-24 | 55±6 | 43±3 | 130±9 | 6±1.7 | 20±3.8 | 174±11 | 311±17 | 1206±55 | 3.67±0.08 | 3043 |
| C1 | 29-39 | 48±4 | 67±15 | 113±5 | 5±1.4 | 25±3 | 308±57 | 335±20 | 1032±96 | 3.94±0.20 | 2493 |
| C2 | 45-57 | 55 | 67 | 88 | - | 20 | 424 | 334 | 1634 | 3.75 | 927 |
| C5 | 87-100 | 62 | 25 | 81 | 4 | 13 | 34 | 266 | 1278 | 3.40 | 609 |
| Среднее | | 55 | 50 | 103 | | 19 | 235 | 319 | 1287 | 3.69 | 1768 |
| Разр. 5. Аллювиальная серогумусовая почва. О. Закурье, ул. Закурье | | | | | | | | | | | |
| AY | 0-12 | 54±10 | 57±11 | 168±16 | 5±1.2 | 28±6.1 | 251±19 | 283±2 | 1491±1384 | 3.7±0.18 | 11768 |
| AY | 12-27 | 45±6 | 35±4 | 108±16 | 4±0.7 | 18±0.8 | 142±23 | 318±6 | 1046±43 | 3.82±0.11 | 2724 |
| C1 | 29-37 | 55±10 | 29±6 | 87±2 | - | 16±0.6 | 58±11 | 339±4 | 1046±80 | 3.75±0.07 | 522 |
| C3 | 56-86 | 64 | 49 | 79 | - | 22 | 116 | 335 | 1386 | 3.98 | 174 |
| C4 | 86-140 | 38 | 25 | 87 | - | 15 | 130 | 333 | 1053 | 3.78 | 116 |
| Среднее | | 51 | 39 | 106 | | 20 | 139 | 313 | 1204 | 3.94 | 3101 |
| Разр. 1 Дерново-подзолистая почва. Новый город, карьер в парке | | | | | | | | | | | |
| AY | 3-12 | 60±4 | 43±8 | 102±5 | 4±0.9 | 25±3.7 | 168±14 | 170±3 | 965±75 | 2.97±0.11 | 4840 |
| EL | 12-27 | 74±7 | 32±4 | 55±3 | 6±1 | 10±1.1 | 123±7 | 188±6 | 519±99 | 2.98±0.04 | 319 |
| BEL | 27-59 | 121 | 51 | 65 | 4 | 19 | 137 | 166 | 557 | 4.26 | 58 |
| BT1 | 59-85 | 167 | 67 | 73 | 13 | 15 | 178 | 159 | 689 | 5.28 | 0 |
| C | 104-150 | 136 | 58 | 60 | 9 | 16 | 130 | 140 | 410 | 3.55 | 0 |
| Среднее | | 112 | 50 | 71 | 7 | 17 | 147 | 172 | 628 | 4.01 | 1043 |

Окончание таблицы 20

| Горизонт | Глубина, см | Ni | Cu | Zn | As | Pb | Cr | Zr | Mn | Fe | Fe ₃ O ₄ |
|---|-------------|-------|--------|--------|--------|--------|----------|--------|-----------|-----------|--------------------------------|
| Разр. 4. Дерновая почва. Старый город, парк | | | | | | | | | | | |
| U | 3-30 | 90±7 | 95±18 | 282±44 | 8±2.9 | 33±5.7 | 992±123 | 151±7 | 2393±158 | 6.07±0.30 | 22290 |
| BT1 | 30-54 | 91±7 | 50±5 | 103±12 | 4±1.2 | 18±1.2 | 140±34 | 144±5 | 844±159 | 3.95±0.16 | 2058 |
| BT2 | 54-75 | 104 | 50 | 109 | - | 22 | 130 | 159 | 511 | 3.57 | 58 |
| C | 75-103 | 98 | 53 | 111 | - | 13 | 103 | 132 | 478 | 3.59 | 0 |
| Среднее | | 96 | 62 | 151 | | 21 | 341 | 147 | 1056 | 4.29 | 6101 |
| Разр. 6. Технозем. Старый город, ДКМ | | | | | | | | | | | |
| U1 | 0-18 | 91±13 | 117±32 | 362±68 | 11±3.2 | 61±11 | 1984±379 | 252±29 | 3452±4277 | 5.7±0.61 | 25014 |
| U2 | 18-80 | 57 | 142 | 269 | 6 | 87 | 130 | 414 | 898 | 4.90 | 13623 |
| U3 | 80-94 | 88 | 207 | 157 | 20 | 238 | 116 | 489 | 1834 | 3.32 | 27739 |
| CD | 94-120 | 52 | 55 | 118 | 16 | 43 | 62 | 346 | 1138 | 3.77 | 2464 |
| Среднее | | 72 | 130 | 226 | 13 | 107 | 573 | 322 | 1830 | 4.89 | 17217 |
| Кларк | | 40 | 20 | 50 | | 20 | 70 | 300 | 850 | | |
| ПДК-ОДК | | 80 | 132 | 220 | 10 | 130 | 200 | 1500 | 1500 | | |

80 **Таблица 21.** Содержание тяжелых металлов, магнетита Fe₃O₄ (мг/кг) и Fe (%) в почвах поселков в окрестностях г. Чусовой.

| Горизонт | Глубина, см | Ni | Cu | Zn | Y | Pb | Cr | Mn | Fe | Fe ₃ O ₄ |
|---|-------------|-------|--------|-------------|------|-------|--------|---------------|-----------|--------------------------------|
| Разр.11. Агрозем. П. Камасино | | | | | | | | | | |
| P1 | 0-20 | 63±19 | 75±13 | 278±59 | 27±1 | 40±11 | 315±24 | 1534±63 | 3.79±0.07 | 9710 |
| P2 | 20-35 | 65 | 62 | 187 | 29 | 21 | 267 | 1441 | 3.92 | 5884 |
| BT1 | 35-55 | 53 | 43 | 114 | 33 | 9 | 198 | 1053 | 3.74 | 1507 |
| BT2 | 70-80 | 59 | 31 | 82 | 35 | - | 178 | 829 | 3.79 | 319 |
| C | 120-135 | 58 | 33 | 78 | 33 | - | 192 | 1022 | 3.65 | 232 |
| Среднее | | 59 | 49 | 148 | 31 | - | 230 | 1176 | 3.77 | 2354 |
| Разр. 13. Агрдерново-подзолистая оглеенная. П. Антыбары | | | | | | | | | | |
| PY | 0-20 | 46±3 | 42±1.4 | 80±3 | 28±2 | 16±5 | 139±12 | 418±15 | 2.95±0.19 | 551 |
| BEL | 20-30 | 51 | 47 | 74 | 28 | 13 | 185 | 356 | 3.83 | 0 |
| BTg | 55-70 | 49 | 50 | 82 | 35 | - | 185 | 356 | 3.83 | 0 |
| G | 85-95 | 71 | 46 | 86 | 28 | - | 185 | 356 | 3.83 | 0 |
| C | 105-115 | 72 | 45 | 95 | 32 | - | 185 | 356 | 3.83 | 58 |
| Среднее | | 58 | 46 | 83 | 30 | - | 176 | 368 | 3.65 | 122 |
| Разр.16. Агрдерново-подзолистая (плато). П. Красные Казармы | | | | | | | | | | |
| PY | 0-20 | 56±17 | 49±3 | 100±24 | 24±4 | 17±3 | 144±32 | 769±142 | 3.73±0.10 | 10232 |
| EL | 20-30 | 55±3 | 47±5 | 100±7 | 22±3 | 17±6 | 185±36 | 1053±148 | 3.64±0.10 | 2029 |
| BEL | 35-45 | 75 | 84 | 109 | 36 | 18 | 96 | 511 | 4.77 | 0 |
| BT | 65-75 | 43 | 47 | 94 | 22 | 13 | 103 | 349 | 4.37 | 0 |
| C | 90-100 | 38 | 51 | 134 | 20 | 19 | 137 | 906 | 3.85 | 0 |
| Среднее | | 55 | 56 | 107 | 24 | 17 | 133 | 718 | 4.07 | 2452 |

Окончание таблицы 21

| Горизонт | Глубина, см | Ni | Cu | Zn | Y | Pb | Cr | Mn | Fe | Fe ₃ O ₄ |
|--|-------------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|--------------------------------|
| Разр. 15. Агрдерново-подзолистая (середина склона). П. Красные Казармы | | | | | | | | | | |
| PY | 0-20 | 61±6 | 44±1 | 130±6 | 22±2 | 17±6 | 212±66 | 1379±276 | 3.97±0.04 | 3942 |
| EL | 20-30 | 79±7 | 37±7 | 81±3 | 27±5 | 12±2 | 109±7 | 1053±42 | 3.95±0.41 | 145 |
| BEL | 45-60 | 54 | 39 | 96 | 19 | 20 | 130 | 1100 | 3.09 | 174 |
| BT1 | 70-80 | 60 | 37 | 107 | 21 | 15 | 144 | 449 | 3.67 | 0 |
| BT2 | 85-95 | 59 | 22 | 57 | 28 | 12 | 123 | 1696 | 6.22 | 0 |
| C | 95-105 | 63 | 26 | 93 | 27 | 9 | 109 | 984 | 5.03 | 145 |
| Среднее | | 63 | 34 | 113 | 24 | 14 | 138 | 1100 | 3.32 | 734 |
| Разр. 14. Агрдерново-подзолистая (подножье склона). П. Красные Казармы | | | | | | | | | | |
| PY | 0-10 | 54±5 | 38±2 | 79±24 | 22±3 | 9±5 | 109±26 | 1200±177 | 3.79±0.26 | 8898 |
| EL | 10-25 | 50±4 | 38±5 | 68±8 | 27±2 | 14±1 | 66±12 | 689±133 | 3.37±0.17 | 2145 |
| BEL | 30-40 | 49 | 49 | 80 | 33 | 18 | 75 | 782 | 4.51 | 203 |
| BT1 | 70-80 | 31 | 19 | 56 | 19 | 8 | 55 | 782 | 2.69 | 609 |
| BT2 | 95-110 | 86 | 65 | 233 | 25 | 40 | 438 | 2308 | 5.24 | 522 |
| C | 115-125 | 61 | 44 | 90 | 22 | 12 | 68 | 1015 | 3.56 | 927 |
| Среднее | | 55 | 42 | 101 | 25 | 17 | 135 | 1129 | 3.86 | 2217 |
| Кларк | | 40 | 20 | 50 | 40 | 20 | 70 | 850 | | |
| ПДК-ОДК | | 80 | 132 | 220 | | 130 | 200 | 1500 | | |

В пригороде анализировали агрозем текстурно-дифференцированный в окрестностях п. Камасино (разр. 11) и агродерново-подзолистую глеевую почву вблизи п. Антыбары (разр. 13). Около п. Красные Казармы агродерново-подзолистые почвы изучали на разных элементах рельефа: на плато (разр. 16), на склоне (разр. 15) и на подошве склона (разр. 14) (Водяницкий и др., 2010а).

Сильнее всего загрязнены территории севернее завода: городской микрорайон Старый город, поселки Красные Казармы и Лисьи Гнезда. В меньшей степени загрязняются южные территории микрорайона Новый город и п. Антыбары.

Содержание тяжелых металлов в верхних горизонтах почв определяли в четырех повторностях (из разреза и близлежащих прикопок), поэтому в таблицах приведено как среднее содержание, так и ошибка: $M \pm m$.

На основании анализа данных мессбауэровской спектроскопии для 15 образцов почв установлена высокая достоверная прямая связь содержания магнетита в почве и ее удельной магнитной восприимчивостью ($r = 0.98$). Это позволило решать обратную задачу и по величине магнитной восприимчивости χ определять содержание магнетита Fe_3O_4 в почве (в мг/кг), используя следующее эмпирическое уравнение:

$$Fe_3O_4 = 10^4 \cdot (\chi - 17) : 345,$$

где χ – удельная магнитная восприимчивость почвы, $\times 10^{-8}$ см³/г. При $\chi < 17 \cdot 10^{-8}$ содержание магнетита в почве принималось равным нулю.

Влияние техногенного фактора на загрязнение почв тяжелыми металлами. В табл. 20 и 21 приведено содержание тяжелых металлов и магнетита в почвах, отдельно для городских и пригородных участков, а также – среднее профильное содержание этих компонентов.

В городских почвах наиболее высоко приращение содержания магнетита. Это указывает на преимущественное загрязнение почв железосодержащими отходами металлургического завода. По содержанию магнетита, как и вообще же-

леза, почвы не нормируются. Кларки ряда тяжелых металлов (по Виноградову) повсеместно превышены. Содержание хрома в 2–5 раз выше кларка, меди – в 2–3 раза, цинка – в 1.5–3 раза. В техноземе среднее превышение кларка металлами было еще выше: Cr (8), Cu (6.5), Zn (4.5), Mn (2.1).

Превышение ПДК(ОДК) было не так существенно. Оно заметно только в техноземе, где содержание хрома в 3 раза выше условного норматива.

Рассмотрим степень техногенности металлов, как долю техногенного металла от валового содержания в процентах, в городских почвах (табл. 22). Она оказалась значимой для большинства металлов: от 29 (Fe) до 65% (Cr). Ряд техногенности металлов в почвах города следующий: $Cr > Zn = Mn > Pb > Cu > Fe$. Техногенность магнетита (в среднем 89%) превышает техногенность любого из изученных тяжелых металлов, особенно железа. Следовательно, валовое содержание железа не отражает так роль железосодержащих отходов завода, как его техногенная форма – магнетит. Связано это с тем, что магнетит представляет собой чистый продукт техногенеза – содержание его в фоновых почвах ничтожно. Напротив, в составе валового содержания тяжелых металлов заметную часть представляют их природные соединения, в том числе силикатные. Поэтому, доля техногенности тяжелых металлов, определяемых по валовому содержанию, гораздо ниже, чем у отдельного минерала – магнетита.

В почвах поселков, расположенных на 200–250 м выше города и его завода, загрязненность тяжелых металлов и магнетитом ниже, чем в городских почвах. Особенно сильно – в среднем в 8.4 раза в пригородных почвах сократилось содержание магнетита. Железосодержащие поллютанты имеют крупные размеры и оседают в пределах котловины, где расположен город. В меньшей степени сокращение коснулось валового содержания тяжелых металлов: среднее количество Zn и Mn в пригородных почвах ниже, чем в городских в 1.2 раза, Ni – в 1.3 раза, Cu – в 1.5 раза.

Таблица 22. Техногенность Tg тяжелых металлов и магнетита (Fe_3O_4) в почвах г. Чусовой и его окрестностей, % от валового

| Разрез, почва | Ni | Cu | Zn | Pb | Cr | Mn | Fe | Fe_3O_4 |
|---|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Город Чусовой | | | | | | | |
| 3. Аллювиальная сероугу- мусовая | 0 | 38 | 34 | 31 | 79 | 0 | 2 | 67 |
| 5. Аллювиальная сероугу- мусовая | 44 | 65 | 59 | 58 | 59 | 44 | 31 | 96 |
| 1. Дерново-подзолистая | 0 | 8 | 60 | 56 | 47 | 71 | 19 | 97 |
| 4. Дерновая | 4 | 50 | 65 | 65 | 91 | 82 | 47 | 99 |
| 6. Технозем | 37 | 49 | 64 | 23 | 97 | 67 | 46 | 87 |
| Среднее | 16 | 39 | 53 | 43 | 71 | 51 | 24 | 89 |
| | Окрестности г. Чусовой | | | | | | | |
| 11. П. Камасино. Агрозем | 32 | 67 | 79 | 90 | 55 | 51 | 29 | 95 |
| 13. П. Антыбары. Агро- дерново-подзолистая ог- леенная | 0 | 0 | 0 | 66 | 0 | 6 | 0 | 42 |
| 16. П. Красные казармы Агродерново-подзолис- тая, плато | 35 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 96 |
| 15. П. Красные казармы Агродерново-подзолис- тая, склон | 6 | 47 | 35 | 52 | 54 | 36 | 0 | 87 |
| 14. П. Красные казармы Агродерново-подзолис- тая, подошва | 0 | 0 | 0 | 0 | 43 | 24 | 15 | 86 |
| Среднее | 15 | 23 | 23 | 42 | 30 | 23 | 9 | 81 |

Примечание. Жирным шрифтом выделены значения достоверной техногенности металлов с $Tg > 20\%$.

Но превышение кларка тяжелых металлов в пригородных почвах все же имеет место. В среднем содержание никеля превышает кларк до 1.5–1.6 раз, меди – до 2–2.5 раз, цинка – до 2–3 раз, хрома – до трех раз.

Ниже стала и доля техногенности тяжелых металлов в пригородных почвах: от 23% (Zn, Cu, Mn) до 42% (Pb). Число техногенных металлов сократилось, а их ряд стал иным,

чем в городских почвах: $Pb > Cr$; доминируют техногенные свинец и хром. У магнетита по прежнему наивысшая доля техногенности – в среднем 81%. Никель в большинстве пригородных почв природного происхождения.

В кислой агродерново-подзолистой оглеенной почве (п. Антыбары) почти все металлы растворяются, а закрепляются только техногенный свинец ($Tg = 61\%$) и магнетит ($Tg = 89\%$).

На плато в разр. 16 (п. Красные Казармы) отсутствие техногенных металлов в поверхностном горизонте указывает на смыв их с почвой под влиянием эрозии. Но на склоне средняя техногенность металлов (разр. 15) возрастает до 27 против 11% на плато.

Влияние природных факторов изучали на возвышенности вблизи г. Чусовой, где вклад техногенной составляющей тяжелых металлов был ниже, чем в низине, где расположены город и завод. Кроме того, при подсчете среднего содержания тяжелых металлов был исключен верхний горизонт, отчасти загрязненный аэрогенными поллютантами. При этом исключается влияние биогенного накопления ряда тяжелых металлов, и поэтому этот фактор не рассматривается.

По величине отношения «генеральное среднее : кларк» металлы в почвах в окрестностях г. Чусовой образуют ряд $Cr(2.3) > Cu(2.1) > Zn(2.0) > Ni(1.5)$, что отражает влияние на почву природной литогеохимической аномалии. Известно, что Предуралье представляет собой мощную природную геохимическую аномалию, где содержание хрома, меди и цинка значительно выше кларка (Ворончихина и др., 2002). У этой обширной региональной аномалии в Среднем Предуралье сложная, прерывистая, локальная в плане структура. Кроме того, аномалия не имеет равномерного вертикального распределения, ее неравномерность связана с приближением к поверхности отдельных, высоко обогащенных слоев материнской породы. Влияние литогеохимической аномалии на содержание тяжелых металлов в материнской породе отра-

жается в превышении кларков уральского фона. По данным ВострокнUTOва (1991) кларки имеют следующие значения (в мг/кг): Ni 20; Cr 30; Mn 800; Cu 50; Zn 60; Pb 10; Ba 150; Sr 150. В материнской породе в окрестностях г. Чусовой эти кларки значительно превышены. Превышение содержания Cr составляет: $105 : 30 = 3.5$, Ni $52 : 20 = 2.6$, Zn $105 : 60 = 1.7$, Pb $13 : 10 = 1.3$ раз.

Нами вскрыт один из слоев литогеохимической аномалии, обогащенный металлами. Слой находится в подножье склона у п. Красные Казармы на глубине 95–110 см. Здесь превышение тяжелых металлов над уральским литогенным кларком еще выше. Превышение хрома составляет: $438 : 30 = 14.6$, марганца: $2308 : 800 = 4.6$, цинка $223 : 60 = 3.7$ раз.

Литогенный фактор выражается в повышенной концентрации тяжелых металлов, аналитически он проявляется через связь их с илом. Рассмотрим характер статистической связи ила с валовым металлом в автоморфных почвах в окрестностях г. Чусовой без учета влияния верхних, загрязненных горизонтов. Достоверная связь с илом ($P = 0.95$) установлена для четырех металлов: хрома ($r = 0.60$), марганца ($r = 0.47$), железа ($r = 0.46$) и цинка ($r = 0.41$). Рассмотрим каждый из металлов отдельно.

Положительная связь валового содержания железа с илом основана на высоком содержании в этих почвах силикатного железа, что доказывается данными мессбауэровской спектроскопии. Это характерно для многих почв умеренной зоны и не является чем-то оригинальным.

Прямая связь содержания цинка с илом не универсальная, а проявляется только в тех почвах, где цинк входит в решетку глинистых минералов или прочно сорбируется ими (Manceau, Lanson at al., 2000; Manceau, Marcus at al., 2002; Scheinost at al., 2002). Вероятно, такая ситуация имеет место в данных почвах тяжелого гранулометрического состава.

В целом в почвах обычно имеет место обратная связь с Mn с илом (Водяницкий, 2005; Добровольский, 1966), что

обусловлено крупными размерами частиц оксидов марганца. Прямая связь валового содержания марганца с илом обусловлена особой геологией Предуралья – обогащенностью Mn материнских пород тяжелого гранулометрического состава.

Необычная ситуация и с иттрием. Обычно иттрием обогащены высокодисперсные осадочные породы (Иванов, 1994–1997). Но бывают исключения – в горных системах, где крупные минералы иттрия концентрируются в песчаных породах. Вероятно, полное отсутствие связи содержания иттрия с илом в предуральских почвах связано с разнонаправленным влиянием двух этих факторов.

Содержание хрома в тяжелых почвах обычно выше, чем в легких (Иванов, 1994–1997), что формирует прямую статистическую связь хрома с илом, как это имеет место в данных почвах.

Очень характерно отсутствие связи с илом у меди и свинца. Это объясняется их органофильностью – закреплением не глинистыми минералами, а гумусом, к которому эти металлы испытывают высокое сродство.

Кроме литогенных факторов на содержание тяжелых металлов влияют почвенные процессы. Среди них важные – оглеение и промывание аллювиальных почв паводковыми водами.

Влияние оглеения почвы. Оглеенная кислая почва в п. Антыбары (разр. 13) отличается высокой кислотностью: у нее в среднем pH_{KCl} составляет 3.4 против 6 в автоморфных нейтральных почвах в п. Камасино. В оглеенной кислой почве понижено содержание цинка и марганца против автоморфных аналогов. Среднее содержание цинка в оглеенной почве в 1.2 раза ниже, чем в пяти автоморфных почвах, а марганца меньше в 3 раза (табл. 23).

Таблица 23. Среднее содержание (M), ошибка среднего (m) и коэффициент вариации (V) цинка и марганца (мг/кг) в автоморфных ($n = 28$) и оглеенной ($n = 4$) почвах в окрестностях г. Чусовой (без учета влияния верхних, загрязненных гор. РУ)

| Почва | M±m | V, % | t-критерий |
|-------------|---------|------|------------|
| | Zn | | |
| Автоморфная | 114±8 | 36 | 3.5* |
| Оглеенная | 83±4 | 10 | |
| | Mn | | |
| Автоморфная | 1103±83 | 40 | 8.8* |
| Оглеенная | 368±0 | 0 | |

* Достоверно при $P = 0.95$.

Это снижение не обусловлено изменением (утяжелением) гранулометрического состава оглеенной почвы. Согласно прямой связи содержания цинка и марганца с илом, их концентрация должна быть выше в гидроморфной, чем в автоморфных почвах. Но фактически оно меньше, дефицит металлов указывает на их выщелачивание из кислой оглеенной почвы. Очевидно, что дефицит металлов обусловлен совместным действием двух факторов: оглеения и подкисления почв.

Влияние промывки загрязненных аллювиальных почв паводковыми водами. На о. Закурье были выбраны для изучения две аллювиальные почвы, одна из которых затапливается паводком (разр. 3), а другая, расположенная выше (разр. 5), не затапливается. Оказывается, что затапливаемая аллювиальная почва отличается от незатапливаемой по многим агрохимическим и химическим показателям, особенно, в верхнем гор. АУ1. Сопоставление состава верхних горизонтов этих почв допустимо, так как они мало различаются по гранулометрическому составу: в гор. АУ в разр. 3 содержится 10–14% илистых частиц, а в разр. 5 – 13–16%.

Оказалось, что в затапливаемой почве значительно ниже содержание элементов питания: всего 3 против 8 мг $P_2O_5/100$ г и 6 против 36 мг $K_2O/100$ г, меньше в ней и со-

держание органического углерода: 1.3 против 4.1%. Как видно, эти различия очень существенны. В затапливаемой аллювиальной почве содержание некоторых тяжелых металлов снизилось: хрома 174 против 251, цинка 130 против 168, меди 43 против 57 мг/кг. Значительно уменьшилось количество магнетита 0.3 против 1.2 %. Доля техногенности ряда металлов (меди, цинка, свинца) в затапливаемой почве также ниже (24–32%), против 55–63% в незатапливаемой.

Вероятно, затапливаемая аллювиальная почва эффективно промывается паводковыми водами р. Чусовой. В первую очередь удаляются легкоподвижные соединения фосфора и калия, а также органические вещества. Оценка вымывания тяжелых металлов по валовому содержанию не дает такого сильного эффекта, но факт снижения количества некоторых металлов налицо. Другие металлы (Fe, Ni) закрепляются прочнее и не отмываются из профиля почв паводковыми водами.

Загрязнение почв г. Пермь

Пермь входит в десятку наиболее загрязненных городов России. Одно из основных загрязнений почв – тяжелыми металлами (Еремченко, Москвина, 2005). Характерной особенностью территории г. Пермь (как и многих других) является неоднородность загрязнения тяжелыми металлами. Чтобы выявить места с максимальным загрязнением почв тяжелыми металлами, необходимо детальное картирование территории. Желательно использовать экспрессные методы для выявления наиболее загрязненных участков города. Для предварительного обследования территории могут быть использованы измерения магнитной восприимчивости (Страдина, 2008).

В 2005–2006 гг. при участии Е.С. Лобоновой исследовали содержание тяжелых металлов в почвах трех центральных районов Перми: Ленинском, Свердловском и Индустриальном. Изучали профильное распределение тяжелых металлов

и металлоидов в профиле почв, и отдельно их пространственное распределение в поверхностных горизонтах (в прикопках).

Разрезы вскрыты на газоне ул. 25 Октября, дом 47, на территории сквера «Чкаловский», в микрорайоне Верхняя Курья и на шоссе Космонавтов. Прикопки до 20 см сделаны в парково-рекреационных и селитебно-транспортных зонах. Парково-рекреационные зоны изучались в скверах Театральный, Чкаловский; в саду им. 250-летия Перми, на сквере по ул. Сибирская. Селитебно-транспортные зоны изучали на ул. 25 Октября, на Комсомольском проспекте и шоссе Космонавтов. Всего заложено 4 разреза и 31 прикопка; изучено 87 почвенных образцов (Водяницкий и др., 2009; Водяницкий, Савичев, 2010б).

Магнитную восприимчивость почв измеряли дважды: в полевых условиях – объемную (α) каппаметром КТ-6 и в лаборатории – удельную (χ) на приборе каппабридж KLY-2. Для сопоставимости величин объемную восприимчивость пересчитывали в удельную и получили значения удельной магнитной восприимчивости влажной и сухой почвы $\chi_{\text{влажная}}$ и $\chi_{\text{сухая}}$.

Известно, что магнитная восприимчивость, измеренная в поле при естественной влажности и мало измененном редокс режиме, отличается от восприимчивости высушенной и измельченной почвы. Причина в том, что в поле учитывается вклад восприимчивости Fe-соединений-эфимеров, которые при разрушении или переходе в устойчивые соединения меняют свою восприимчивость, что отражается на суммарной магнитной восприимчивости, измеряемой в лаборатории. В фоновой почве тяжелого гранулометрического состава при почти полном отсутствии магнетита/маггемита отношение $\chi_{\text{влажная}} : \chi_{\text{сухая}} > 1$. Прирост восприимчивости при окислении слабомагнитной почвы известен и объясняется образованием гидроксидов железа за счет окисления Fe^{2+} . Такого рода

процесс идет в (полу)гидроморфных почвах зимой, сменяясь весной редукцией гидроксидов железа (Водяницкий, 1979).

В городских почвах с большим содержанием техногенного магнетита магнитную восприимчивость влажной и сухой почвы ранее не сравнивали. Можно предположить, что на фоне высокого содержания магнетита будет заметным участие восприимчивости Fe-соединений-эфимеров. Если в ходе высушивания почвы, слабомагнитные эфимеры распадаются, то относительная доля магнетита возрастает, и увеличивается магнитная восприимчивость почв и отношение $\chi_{\text{влажная}} : \chi_{\text{сухая}} < 1$.

Степень загрязненности почв тяжелыми металлами определяли путем сравнения с ПДК. Степень техногенности тяжелых металлов и металлоидов исследовали с помощью нескольких критериев.

Сравнение содержания тяжелых металлов с ПДК. Профильное распределение было изучено в четырех разрезах и представлено в табл. 24 (значения ПДК взяты по Д.С. Орлову и др., 2002. Исследовали превышение ПДК четырьмя металлами: Pb (ПДК = 30 мг/кг), Cu (ПДК = 55 мг/кг), Ni (ПДК = 85 мг/кг) и Zn (ПДК = 100 мг/кг). Слабо загрязнены почвы в частном секторе на ул. Борцов революции в микрорайоне Верхняя Курья Ленинского района. Здесь в агроземе темном супесчаном содержание тяжелых металлов в гумусовом горизонте незначительно превышает ПДК: в 2.3 раза по цинку, в 1.3–1.4 раза по меди и свинцу.

На левобережье Камы, в промышленной части города урбо-дерново-подзолистые почвы и урбанозем загрязнены сильнее. В урбо-дерново-подзолистой супесчаной почве газона по ул. 25 Октября в верхнем горизонте превышение ПДК свинца достигает 6.0; меди – 5.7 раза; цинка – 5.3 раз; никеля – 2.6 раз. Вниз по профилю их содержание, благодаря буферности верхнего гумусового горизонта, уменьшается.

В дерново-подзолистой среднесуглинистой почве сквера «Чкаловский» в гор. РУ ПДК никеля превышена в 2 раза и

Таблица 24. Содержание тяжелых металлов и металлоидов в профиле почв г. Пермь, мг/кг

| Горизонт, глубина, см | Mn | Ni | Cu | Zn | Ga | As | Cr | Pb | Rb | Sr | Y | Zr |
|--|------|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|------|------|-----|------|
| ПДК (ОДК) | 1500 | 85 | 55 | 100 | 30* | (10) | 70** | 30 | 100* | 300* | 50* | 300* |
| Агрозем темный супесчаный на древнем аллювии (ул. Борцов Революции, 107) | | | | | | | | | | | | |
| P, 0–30 | 1320 | 36 | 75 | 230 | 16 | — | 178 | 40 | 46 | 224 | 21 | 158 |
| PВГ, 30–40 | 700 | 44 | 37 | 96 | 5 | 6 | 62 | 21 | 39 | 263 | 16 | 170 |
| ВГ, 41–57 | 390 | 20 | 22 | 39 | 6 | — | 41 | 5 | 29 | 222 | 12 | 101 |
| ВТС, 57–77 | 390 | 17 | 13 | 42 | 10 | — | 55 | 7 | 28 | 238 | 12 | 122 |
| С, 77–150 | 230 | 17 | 20 | 20 | 6 | — | 55 | — | 29 | 234 | 11 | 132 |
| Урбо-дерново-подзолистая супесчаная на покровном среднем суглинке (ул. 25 Октября, 47) | | | | | | | | | | | | |
| U ₁ , 0–14 | 930 | 218 | 312 | 528 | 9 | 7 | 342 | 180 | 39 | 188 | 15 | 205 |
| U ₂ , 16–26 | 770 | 48 | 76 | 97 | 11 | — | 137 | 51 | 38 | 208 | 11 | 147 |
| В ₁ , 40–50 | 930 | 63 | 64 | 122 | 26 | 6 | 205 | 8 | 65 | 209 | 29 | 297 |
| В ₁ , 60–70 | 1010 | 74 | 64 | 79 | 19 | — | 205 | 15 | 69 | 223 | 22 | 283 |
| В ₂ , 90–100 | 850 | 70 | 58 | 65 | 18 | 6 | 205 | — | 59 | 208 | 18 | 274 |
| В ₂ , 140–150 | 930 | 86 | 50 | 71 | 17 | 10 | 274 | — | 70 | 202 | 28 | 307 |
| Дерново-подзолистая среднесуглинистая на покровном тяжелом суглинке (сквер Чкаловский) | | | | | | | | | | | | |
| PУ, 0–24 | 1320 | 172 | 79 | 124 | 5 | 9 | 137 | 33 | 64 | 218 | 29 | 341 |
| PУЕЛ, 24–35 | 1240 | 58 | 44 | 93 | 14 | — | 68 | 33 | 69 | 225 | 26 | 345 |
| ЕЛ, 35–43 | 1400 | 34 | 21 | 67 | 17 | — | 137 | 25 | 81 | 222 | 31 | 365 |
| ВЕЛ, 43–53 | 850 | 54 | 34 | 60 | 8 | 5 | 68 | 18 | 75 | 222 | 26 | 362 |
| ВГ, 53–94 | 770 | 51 | 52 | 68 | 14 | — | 68 | 17 | 79 | 208 | 29 | 332 |
| ВГ ₁ , 94–128 | 1080 | 67 | 53 | 80 | 17 | 8 | 137 | 17 | 80 | 196 | 34 | 336 |
| ВТС, 128–145 | 1080 | 66 | 45 | 77 | 14 | 9 | 137 | 11 | 75 | 199 | 36 | 307 |
| С, 145–155 | 1160 | 89 | 46 | 76 | 15 | 10 | 137 | 16 | 74 | 194 | 33 | 332 |
| Урбанозем (шоссе Космонавтов, 108) | | | | | | | | | | | | |
| U ₁ , 0–5 | 460 | 40 | 29 | 82 | — | 7 | 48 | 25 | 35 | 229 | 14 | 176 |
| U ₁ , 5–20 | 460 | 85 | 29 | 141 | 10 | 7 | 82 | 40 | 29 | 202 | 15 | 132 |
| U ₂ , 29–42 | 460 | 45 | 31 | 72 | 12 | 8 | 103 | 28 | 31 | 207 | 14 | 199 |
| U ₃ , 42–67 | 540 | 26 | 18 | 45 | 7 | — | 27 | 11 | 40 | 264 | 14 | 137 |
| U ₄ , 67–84 | 310 | 28 | 35 | 74 | 8 | 11 | 68 | 86 | 26 | 211 | 15 | 108 |
| U ₅ , 84–95 | 390 | 10 | 23 | 26 | 6 | — | 34 | 6 | 35 | 253 | 11 | 117 |

* Кларк по Виноградову (Добровольский, 2003); ** Кларк по Боуэну (Bowen, 1989).
Примечание. Прочерк – ниже чувствительности прибора.

меди – в 1.5 раза. В элювиальном горизонте ЕЛ загрязнение уменьшается. В нижележащих горизонтах эти металлы аккумулируются. Обращает на себя внимание высокое содержание рубидия, достигающее 80 мг/кг, что превышает мировой кларк (60 мг/кг). Вероятно, местные почвообразующие породы обогащены Rb.

Можно сделать вывод, что основная часть тяжелых металлов (кроме стронция) закрепляется в верхнем горизонте городских почв.

Степень техногенности тяжелых металлов и металлоидов. Подсчет техногенности металлов и металлоидов дал такие результаты (табл. 25). Высокая техногенность установлена для свинца (79–99% в трех разрезах), цинка (90–92% в двух разрезах), никеля (77–78% в двух разрезах), меди (91% в одном разрезе) и марганца (78% в одном разрезе). Это наиболее техногенные металлы в почвах центральной части города. Средняя техногенность установлена для хрома (52–63% в двух разрезах) и для галлия (55% в одном разрезе). Техногенность мышьяка, иттрия, циркония, стронция и рубидия низкая и недостоверная.

Наиболее высока техногенность металлов в газонах на ул. 25 Октября, где доля техногенного никеля достигает 75 %, меди и цинка 91–92 %, а свинца 99 %.

Таблица 25. Доля техногенности тяжелых металлов и металлоидов в почве, %

| Территория | Mn | Ni | Cu | Zn | Ga | As | Pb | Rb | Sr | Y | Cr | Zr |
|----------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|----|----|
| Ул. Борцов революции | 78 | н | 68 | 90 | 55 | Н | 88 | Н | н | н | 63 | н |
| Ул. 25 Октября | н | 77 | 91 | 92 | н | Н | 99 | Н | н | н | 52 | н |
| Сквер Чкаловский | н | 62 | 57 | 55 | н | Н | 64 | Н | н | н | н | н |
| Шоссе Космонавтов | н | 78 | н | 72 | н | Н | 79 | Н | н | н | н | н |

Примечание. н – низкая (недостоверная) техногенность элемента.

В целом техногенность металлов и металлоидов в почвах Перми образует ряд:

$Pb > Zn = Cu > Ni > Mn > Cr > Ga > Sr = As = Y = Zr = Rb.$

Ряд техногенности элементов в почвах г. Пермь несколько отличается от ряда глобальной технофильности элементов по Перельману. Во-первых, в Перми техногенность никеля выше, чем хрома. С одной стороны, высокий природный фон в подстилающих породах Предуралья занижает долю аэрогенно поступающего хрома. Действительно, содержание Cr в покровных суглинках достигает 140–270 мг/кг, что в 2–4 раза превышает кларк для почв (70 мг/кг) (Bowen, 1989). Территория Среднего Урала является геохимической провинцией, обогащенной хромом, здесь расположено крупное Сарановское месторождение хромитовых руд (Ворончихина, Ларионова, 2002). Во-вторых, предприятия Перми активно используют никель. Все это обеспечивает превышение техногенности никеля над хромом.

Другое отклонение. Техногенность галлия в почвах Перми выше, чем стронция. Галлий с очень низкой мировой технофильностью, оказывается техногенным в Перми. Это связано, вероятно, с использованием Ga в полупроводниковой промышленности, включая производство транзисторов. И наконец, у мышьяка высокая мировая технофильность, но низкая техногенность в почвах г. Перми.

Как указывают Перельман и Касимов (1999), каждый промышленный город имеет свою техногеохимическую специализацию. В крупных городах России наиболее сильно накапливаются следующие техногенные тяжелые элементы: Cd, Pb, Zn, Cu и As, в порядке убывания. Из этого следует, что в Перми доминирует свинцово-цинково-медное загрязнение почв.

Загрязнение поверхностных горизонтов почв. Содержание тяжелых металлов анализировали отдельно в парково-

рекреационных и селитебно-транспортных зонах города (табл. 27). Внимание было уделено четырем элементам: Ni, Cu, Zn и Pb.

Статистические показатели Ni, Cu, Zn и Pb в четырех скверах центральной части города показаны в табл. 29. Все скверы загрязнены с превышением ПДК. Менее загрязнены скверы: 250-летия Перми, на ул. Сибирской и Театральный, где среднее превышение ПДК составляет всего 1.1–1.3. Но характер загрязнения различный: почвы двух скверов загрязнены медью, а сквер Театральный – также и свинцом.

Сильнее всего загрязнен Чкаловский сквер, в его почвах среднее превышение ПДК тяжелых металлов достигает 1.9. Здесь загрязнение специфическое: свинцом и никелем; превышение ими ПДК равно 3.0 и 1.9.

В табл. 27 даны статистические показатели содержания Ni, Cu, Zn и Pb в трех селитебно-транспортных зонах центральной части города. Эти зоны загрязнены несколько сильнее, чем городские скверы. Среднее превышение ПДК четырех металлов составляет 2.1–2.2. Выше среднего почвы загрязнены свинцом и цинком. Превышение ПДК Pb в 3.1 – 4.4 раза, а Zn – в 2.5 раза. Таким образом, загрязненность скверов не намного ниже, чем селитебно-транспортных зон. Вероятно, это связано с малой площадью скверов, куда проникает транспортное загрязнение.

Ранее загрязненность почв (урбаноземов и реплантоземов) г. Перми изучали подробно Еремченко и Москвина (2005). Они установили, что основные поллютанты в городе – Pb, Zn и Cu. То, что Ni в ряде мест активно загрязняет почвы, ими выявлено не было. Нами установлена высокая техногенность Ni, а также превышение его ПДК в ряде мест. Кроме того анализировали загрязнение городских почв барием и лантанидами (La, Ce).

Таблица 26. Содержание тяжелых металлов (мг/кг) и удельная магнитная восприимчивость ($\chi \cdot 10^{-8}$ м³/кг) в верхнем слое почв Перми

| Территория | Mn | Ni | Cu | Zn | Ga | As | Pb |
|------------------------------|-----------|--------|--------|--------|----------|-------------------------|-----------------------|
| | | | | | | | |
| Сквер Театральный | 1041±129 | 51±10 | 68±12 | 128±42 | 9,0±2,3 | 6,0±1,3 | 66±31 |
| Ул. Сибирская, 48–52 | 1100±133 | 66±8 | 80±20 | 94±19 | 7,2±1,5 | 6,8±2,2 | 53±9 |
| Сад 250-летия Перми | 917±89 | 68±11 | 76±13 | 95±23 | 7,8±2,4 | 8,0±1,5 | 37±10 |
| Сквер Чкаловский | 1136±198 | 162±47 | 67±16 | 138±50 | 12,6±4,5 | 8,5±2,0 | 49±11 |
| Шоссе Космонавтов, 108 | 769±172 | 97±55 | 53±20 | 156±61 | 12,6±3,8 | 6,0±1,5 | 133±144 |
| Комсомольский проспект, 5–45 | 1000±175 | 137±37 | 99±30 | 205±40 | 6,8±0,6 | 6,8±2,1 | 93±16 |
| Ул. 25 Октября, 47 | 1100±133 | 138±69 | 120±75 | 295±78 | 10,6±2,1 | 14,3±5,8 | 116±30 |
| | Rb | Sr | Y | Zr | Cr | $\chi_{\text{влажная}}$ | $\chi_{\text{сухая}}$ |
| Сквер Театральный | 40,7±3,4 | 230±8 | 13±2,2 | 111±29 | 122±9 | 90±40 | 94±25 |
| Ул. Сибирская, 48–52 | 42,8±11,5 | 180±18 | 16±4,3 | 180±67 | 150±10 | 80±30 | 99±19 |
| Сад 250-летия Перми | 30,0±5,0 | 190±15 | 15±2,7 | 101±30 | 150±10 | 60±20 | 81±17 |
| Сквер Чкаловский | 55,3±9,1 | 186±10 | 24±3,6 | 263±55 | – | 220±70 | 221±62 |
| Шоссе Космонавтов, 108 | 36,4±4,0 | 220±31 | 14±1,7 | 141±36 | – | 120±50 | 180±83 |
| Комсомольский проспект, 5–45 | 31,4±1,6 | 188±10 | 14±2,4 | 117±8 | 254±28 | 170±60 | 255±91 |
| Ул. 25 Октября, 47 | 40,8±6,5 | 199±15 | 18±3,6 | 212±45 | – | 330±90 | 302±100 |

Таблица 27. Статистические показатели содержания некоторых тяжелых металлов в почвах ландшафтов г. Пермь

| Объект | n | Ni | | Cu | | Zn | | Pb | | $X_{\text{ср}}$ | | | | |
|----------------------------------|----|-----|-----|----|----|-----|----|-----|-----|-----------------|-----|-----|-----|-----|
| | | M | X | M | X | M | X | M | X | | | | | |
| Парково-рекреационные ландшафты | | | | | | | | | | | | | | |
| Ул. Сибирская, 48–52 | 5 | 66 | 0.8 | 15 | 80 | 1.5 | 35 | 94 | 0.9 | 27 | 46 | 1.5 | 45 | 1.2 |
| Театральный сквер | 12 | 51 | 0.6 | 27 | 68 | 1.2 | 22 | 128 | 1.3 | 39 | 66 | 2.2 | 56 | 1.3 |
| 250-летия Перми | 6 | 68 | 0.8 | 21 | 76 | 1.4 | 25 | 95 | 0.9 | 36 | 37 | 1.2 | 34 | 1.1 |
| Чкаловский сквер | 10 | 161 | 1.9 | 38 | 65 | 1.2 | 31 | 140 | 1.4 | 54 | 91 | 3.0 | 16 | 1.9 |
| Селитебно-транспортные ландшафты | | | | | | | | | | | | | | |
| Комсомольский пр. | 8 | 137 | 1.6 | 36 | 99 | 1.8 | 41 | 205 | 2.0 | 30 | 93 | 3.1 | 21 | 2.1 |
| Ул. 25 Октября | 5 | 122 | 1.4 | 62 | 81 | 1.5 | 52 | 249 | 2.5 | 16 | 103 | 3.4 | 26 | 2.2 |
| Шоссе Космонавтов | 12 | 97 | 1.1 | 70 | 53 | 1.0 | 45 | 156 | 1.6 | 49 | 133 | 4.4 | 151 | 2.0 |
| ТОВ | | | | | | | | | | | | | | |

Примечание. n – число образцов; M – среднее содержание элемента, мг/кг; X – отношение М/ПДК ($X_{\text{ср}}$ – среднее значение); v – коэффициент вариации, %.

Среднее содержание бария в почвах – 389 мг/кг, что ниже кларка (500 мг/кг). Двукратное варьирование содержания Ва (от 290 до 627 мг/кг), указывает то, что местный фон по барию 300–400 мг/кг в некоторых местах значительно превышен.

Обратимся к лантанидам. Содержание лантана в почвах г. Пермь колеблется от 12 до 31 мг/кг. Последнее значение выше кларка для педосферы (26 мг/кг) (Перельман, 1975). Местный фон лантана (~20 мг/кг) в ряде мест превышен. Содержание церия в почвах г. Пермь колеблется от 18 до 48 мг/кг. Это ниже кларка для педосферы (49 мг/кг) (Перельман, 1975). Местный фон церия (~25 мг/кг) в некоторых местах ощутимо превышен.

Магнитная восприимчивость почв в городе значительно выше, чем на фоновой территории. Даже на сравнительно чистом сквере Театральном и в саду им. 250-летия Перми удельная магнитная восприимчивость в среднем достаточно высокая: $(60-90) \cdot 10^{-8}$ у влажной почвы и $(81-94) \cdot 10^{-8}$ м³/кг у сухой почвы (табл. 28). Это вдвое выше, чем на фоновых сельскохозяйственных землях: на фоновой территории в учхозе «Липовая гора» среднее значение удельной восприимчивости высушенной почвы всего $\chi = 46 \cdot 10^{-8}$ м³/кг. Самые высокие значения магнитной восприимчивости в сильнозагрязненных почвах газона по ул. 25 Октября: $(330 \pm 90) \cdot 10^{-8}$ у влажной почве и $(302 \pm 100) \cdot 10^{-8}$ м³/кг у сухой почвы.

Содержание оксидов железа в почвах городских газонов по данным мессбауэровской спектроскопии приведено в табл. 28. В пяти образцах почв газонов, где выявлен магнетит, его содержание превышает количество гематита: доля магнетита от суммы магнетита и гематита М: (М+Г) составляет 0.67–0.92. Магнитная восприимчивость магнетита в среднем равна $(32800 \pm 7660) \cdot 10^{-8}$ м³/кг. Для почв Перми характерно разнообразие магнитной восприимчивости магнетита от 14800 до $53200 \cdot 10^{-8}$ м³/кг, что определяет высокий коэффициент вариации $V = 52\%$. Следовательно, в почвах

Таблица 28. Содержание оксидов железа (%) и удельная магнитная восприимчивость χ (10^{-8} м³/кг) высушенных почв г. Пермь

| Улица | (Fe ₂ O ₃) _{ввл} | $\chi_{\text{исх}}$ | (Fe ₃ O ₄) _{ввл} | $\chi(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{ввл}}$ | ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) _{ввл} | М:(М+Г) |
|--------------------|--|---------------------|--|--|--|---------|
| Лодыгина, 33 | 4.44 | 125 | – | – | 1.53 | 0.00 |
| Героев Хасана, 12 | 5.77 | 1064 | 2.42 | 44300 | 0.20 | 0.92 |
| Сибирская, 37 | 5.63 | 1065 | 2.02 | 53200 | 0.13 | 0.94 |
| Куйбышева, 105 | 4.88 | 322 | 0.91 | 35800 | 0.32 | 0.72 |
| Большевикская, 133 | 3.20 | 77 | 0.52 | 14800 | 0.23 | 0.69 |
| Весенняя, 6 | 4.27 | 74 | 0.47 | 15700 | 0.67 | 0.67 |

Примечание. М – магнетит; Г – гематит.

этого крупного промышленного города оседают частицы магнетита, поступающие из разных источников. Разнообразные источники поллютантов характерны для Перми, как крупного центра с предприятиями многих отраслей промышленности. Вероятно, каждое из них выбрасывает магнетит со своей магнитной восприимчивостью.

Статистическая связь магнитной восприимчивости влажной и сухой почвы с содержанием тяжелых металлов. Установлена положительная значимая корреляционная связь между значениями удельной магнитной восприимчивости влажной и сухой почвы и содержанием тяжелых металлов: никеля, хрома и цинка (табл. 29). При этом значения коэффициента корреляции содержания этих металлов с магнитной восприимчивостью сухой почвы больше, чем с влажной.

Таблица 29. Коэффициенты корреляции между содержанием тяжелых металлов и металлоидов и удельной магнитной восприимчивостью χ в верхнем слое почв Перми ($n = 62$)

| Почва | Mn | Ni | Cu | Zn | Ga | As | Pb | Rb | Sr | Y | Zr | Cr |
|---------|------|--------|------|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| Влажная | 0.13 | 0,71** | 0,32 | 0,59** | 0.29 | 0.49* | 0.15 | 0.19 | 0.04 | -0.23 | 0.23 | 0.63** |
| Сухая | 0.02 | 0,85** | 0,39 | 0,63** | 0.32 | 0.22 | 0.49* | -0.18 | -0.41 | 0.01 | 0.15 | 0.69** |

* Достоверно при вероятности $P = 0.95$; ** при $P = 0.99$.

Для никеля: $r = 0.71$ и 0.85 , для хрома: $r = 0.63$ и 0.69 и для цинка $r = 0.59$ и 0.63 , соответственно для влажной и сухой почвы.

Тесная корреляционная связь магнитной восприимчивости с содержанием никеля, хрома и цинка объясняется тем, что эти металлы-сидерофилы входят в состав техногенного магнетита, который обуславливает величину восприимчивости почвы.

Принципиально другая ситуация с мышьяком. Корреляция его содержания с магнитной восприимчивостью сухой почвы недостоверная: $r = 0.22$. Но она повышается до достоверного уровня $r = 0.49^{**}$ при сопоставлении с восприимчивостью влажной почвы. Попытаемся объяснить этот результат. В отличие от металлов-сидерофилов, металлоид-мышьяк не способен войти в состав магнетита. Поэтому при увеличении магнитной восприимчивости сухой почвы за счет увеличения доли магнетита, связь содержания As с χ снижается. В то же время мышьяк как анионогенный элемент образует разнообразные арсенаты железа: арсенопирит, скородит и др., которые ассоциированы с другими оксидами железа, включая магнетит. Но арсенаты неустойчивы в окислительной среде и в высушенной почве распадаются, это нарушает статистическую связь As с магнитной восприимчивостью.

Загрязнение почв вблизи Среднеуральского медеплавильного завода

Предприятия цветной металлургии представляют собой мощный источник загрязнения почв тяжелыми металлами: Zn, Cu, Ni, Pb, Cr (Экологическая токсикология, 2001; Яковлев и др., 2008; Scheinost, Kerezchmar at al., 2002), а также фосфором и серой. Выбросы серы приводят к подкислению почв (Scheinost, Kerezchmar at al., 2002) и тяжелому ожогу растительности. Избыток фосфора ведет к зафосфачиванию почв.

Поэтому влияние этих предприятий на окружающую среду изучается уже давно. Основное внимание уделялось состоянию растительности (Воробейчик, 1997; Воробейчик, Садыков и др., 1994; Орлов, Садовникова и др., 2002). Почвы изучены хуже. Из широкого набора тяжелых металлов исследовано всего четыре (Cu, Zn, Pb, Cd) в виде подвижных форм в окрестностях СУМЗа (Воробейчик, Садыков и др., 1994). Содержание в почвах других тяжелых металлов, а также S и P не изучено.

Определение только подвижных форм металлов (без знания валового содержания) недостаточно. Именно по величине валового содержания определяют степень загрязнения почв (Орлов, Мотузова и др., 1986).

При аэральном загрязнении поллютанты выпадают на поверхностный гумусовый горизонт почвы, после чего значительная их часть в нем задерживается. Буферность гумусового горизонта по отношению к поллютантам варьирует как в зависимости от степени техногенной нагрузки, так и от типа элемента. Степень буферности гумусового горизонта можно определить по данным валового содержания химических элементов в почвенном профиле.

Судьба тяжелых металлов зависит от их минералогического состава и от фаз-носителей. Так, тяжелые металлы, относящиеся к сидерофилам или халькофилам, по-разному реагируют на изменение кислотно-основных и редокс условий в загрязненных почвах. Это предопределяет необходимость выявления основных фаз-носителей поллютантов.

Завод расположен в районе Первоуральско-Ревдинского промышленного узла в Свердловской обл. и начал работу в 1940 г. В настоящее время действуют два основных цеха: медеплавильный, дающий основной вклад в загрязнение воздуха (87%), и сернокислотный. Атмосферные выбросы завода содержат двуокись серы, фтористый водород, а аэрозоли включают ряд тяжелых металлов: Cu, Zn, As, Cd и др. (Воробейчик, Садыков и др., 1994). На территории стацио-

нара «Хомутовка», где проводили исследования, почвы серые лесные глинистые и тяжелосуглинистые (Экологическая токсикология, 2001).

Градация территории по реакции на техногенную нагрузку выполнена экологами по состоянию растительности. В зоне техногенной пустыни древостой полностью погиб, травяной ярус либо отсутствовал, либо состоял из хвоща и злаков, сильно развит моховой покров. На эродированных участках полностью смыты подстилка и гумусовый горизонт почвы. В импактной зоне у деревьев обожжены листья, а вершины засыхают. По состоянию растительности буферная зона поделена на две: ближнюю к заводу и дальнюю. В ближней буферной зоне растительность слабо и средне угнетена, отмечается суховершинность хвойных деревьев. В дальней буферной зоне растительность не повреждена (Воробейчик, Садыков и др., 1994).

В согласии с экологической градацией территории нами проанализированы почвы в четырех разрезах. Образцы были отобраны в 2000 г. Е.В. Прокопович. Разр. 1 вскрыт в техногенной пустыне в 0.5 км к востоку от завода по господствующей розе ветров; разр. 2 – в импактной зоне в 1 км к западу от завода; разр. 3 – в ближней буферной зоне в 7 км к западу от завода; разр. 4 – в дальней буферной зоне в 30 км к западу от завода (Водяницкий, Савичев, 2010б). В верхнем слое почвы в техногенной пустыне (разр. 1) почва сильно подкислена: рНводн 4.6. По мере удаления от завода кислотность почвы уменьшается.

Подчеркнем, что чистых почв на территории Свердловской обл., как и других заводских областей Урала почти не осталось, почвы загрязнены повсеместно: зона влияния одного завода часто перекрывает зону действия другого. Это относится и к Ревдинской техногенной аномалии. В качестве фона использовали литературные данные о содержании тяжелых металлов в гор. А1 почвы на территории заповедника

Вишерский на севере Пермского края на границе со Свердловской обл. (Ворончихина, Ларионова, 2002).

В табл. 30 дано содержание тяжелых металлов, фосфора и серы в почвах Ревдинской техногеохимической аномалии. Сильнее всего загрязнены верхние горизонты почв. В гор. А0А1 в техногенной пустыне концентрация ряда элементов оказывается очень высокой. Содержание меди, свинца, мышьяка, цинка значительно превышает кларковые значения: величина Кк составляют для Cu – 74, Pb – 46, As – 43, Zn – 19. В импактной зоне верхний горизонт экстремально загрязнен медью, превышая кларк в 96 раз. Загрязненность другими металлами была ниже, чем в техногенной пустыне. Содержание свинца, мышьяка, цинка в верхнем горизонте почв превышает кларковые значения для Pb в 18, As в 13, Zn в 6 раз. Никелем, Sr, Fe почвы в районе СУМЗа не загрязнены.

Почвы ближней буферной зоны гораздо чище, но ощущима загрязненность их верхнего горизонта цинком (269 мг/кг), что превышает кларк в 5 раз. Еще чище почва в дальней буферной зоне, хотя ее верхний горизонт относительно фона все же загрязнен никелем, медью и цинком.

Показательным выглядит снижение по профилю почв средневзвешанного содержания элементов по мере удаления от источника загрязнения. Для цинка: 310 → 192 → 124 → 84 мг/кг, для мышьяка: 62 → 12 → 7 → 8 мг/кг, для свинца: 226 → 78 → 41 → 24 мг/кг, для серы: 1062 → 566 → 469 → 395 мг/кг. Для меди и фосфора плавного снижения нет: максимум содержания Cu приходится на импактную зону, а P – на буферную. Вероятно, это связано с высокой миграционной способностью аэрозолей, содержащих медь и фосфор.

Доли техногенности металлов, серы и фосфора даны в табл. 31. Очень высок вклад промышленных выбросов в содержание металлов в почве импактной зоны. Здесь доля техногенности Tg достигает 97–98% для меди, мышьяка, свинца; 84% для цинка и 80% для серы. Это основные поллю-

Таблица 30. Содержание тяжелых металлов, фосфора и серы (мг/кг) и Fe (%) в почвах в зоне действия СУМЗа и на фоновом участке по данным Ворончихиной и Ларионовой (2002)

| Горизонт | Глубина, см | Ni | Cu | Zn | As | Pb | Cr | P | Sr | Fe | S |
|--------------------------------|-------------|------|------|-----|-----|------|-----|------|-----|------|------|
| Разр. 1. Техногенная пустыня | | | | | | | | | | | |
| A0A1 | 0–2 | 34 | 1476 | 969 | 257 | 1148 | 224 | 2037 | 188 | 6.82 | 2384 |
| AB1 | 2–13 | 63 | 553 | 243 | 18 | 60 | 48 | 680 | 134 | 4.72 | 680 |
| B | 13–40 | 72 | 72 | 284 | 62 | 213 | 116 | 1092 | 131 | 6.13 | 1092 |
| Мср-взв | | 68 | 260 | 310 | 62 | 226 | 106 | 1044 | 135 | 5.83 | 1062 |
| Разр. 2. Импактная зона | | | | | | | | | | | |
| A1g | 2–10 | 44 | 1913 | 311 | 77 | 462 | 129 | 1404 | 107 | 2.89 | 1108 |
| A2g | 10–22 | 49 | 297 | 114 | 3 | 29 | 109 | 277 | 109 | 2.93 | 528 |
| B1g | 22–44 | 57 | 344 | 239 | 3 | 27 | 136 | 308 | 83 | 4.35 | 396 |
| B2 | 44–63 | 64 | 178 | 160 | 3 | 27 | 75 | 946 | 77 | 4.79 | 452 |
| C | 63–70 | 72 | 113 | 96 | 3 | 22 | 82 | 1250 | 69 | 4.30 | 416 |
| Мср-взв | | 57 | 450 | 192 | 12 | 78 | 108 | 718 | 90 | 4.25 | 566 |
| Разр. 3. Ближняя буферная зона | | | | | | | | | | | |
| A1' | 6–11 | 43 | 171 | 269 | 34 | 85 | 82 | 1522 | 105 | 4.95 | 780 |
| A1'' | 11–18 | 31 | 32 | 125 | 4 | 87 | 75 | 849 | 101 | 5.00 | 608 |
| A2B | 18–32 | 64 | 33 | 113 | 3 | 79 | 102 | 1206 | 100 | 5.13 | 340 |
| B1 | 32–50 | 42 | 46 | 95 | 7 | 13 | 61 | 1307 | 103 | 5.89 | 404 |
| B2 | 50–63 | 65 | 48 | 121 | 5 | 12 | 61 | 1060 | 97 | 7.47 | 400 |
| C | 63–70 | 102 | 54 | 132 | 3 | 27 | 48 | 1619 | 92 | 8.42 | 344 |
| Мср-взв | | 56 | 53 | 124 | 7 | 41 | 71 | 1189 | 102 | 6.44 | 469 |
| Разр. 4. Дальняя буферная зона | | | | | | | | | | | |
| A1 | 2–10 | 64 | 45 | 93 | 9 | 26 | 68 | 858 | 146 | 2.82 | 608 |
| A2B | 10–22 | 41 | 31 | 72 | 3 | 22 | 129 | 972 | 154 | 3.24 | 580 |
| B1 | 22–44 | 86 | 33 | 75 | 10 | 25 | 109 | 761 | 142 | 4.20 | 444 |
| B2 | 44–63 | 60 | 52 | 90 | 7 | 24 | 102 | 458 | 130 | 5.14 | 488 |
| BC | 63–90 | 69 | 49 | 103 | 9 | 23 | 129 | 100 | 127 | 5.63 | 172 |
| Мср-взв | | 65 | 45 | 84 | 8 | 24 | 124 | 520 | 133 | 4.28 | 395 |
| Фон | | | | | | | | | | | |
| A1 | | 27 | 26 | 50 | – | 27 | – | – | – | – | – |
| Кларк | | 20** | 20 | 50 | 6* | 25** | 70* | 800 | 300 | 3.80 | 850 |
| ПДК–ОДК | | 80 | 132 | 220 | 10 | 130 | | | | | |

Примечание. Мср-взв – средневзвешенное содержание элемента; * – кларк по Боуэну (1976), ** – кларк по Кабата-Пендиас, Пендиас (1989), остальные кларки по Виноградову [цит. по (Добровольский, 2003)]

Таблица 31. Техногенность тяжелых металлов, фосфора и серы и буферность гумусового горизонта по отношению к этим элементам в почвах в зоне действия СУМЗа, % от валового

| Разрез, зона | Ni | Cu | Zn | As | Pb | Cr | Sr | Fe | S | P |
|---------------------------------|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Техногенность элементов | | | | | | | | | | |
| 1. Техногенная пустыня | 0 | 96 | 76 | 80 | 99 | 58 | 43 | 27 | 63 | 39 |
| 2. Импактная | 0 | 97 | 84 | 98 | 97 | 67 | 66 | 22 | 80 | 54 |
| 3. Ближняя буферная | 0 | 80 | 69 | 97 | 80 | 64 | 45 | 23 | 73 | 34 |
| 4. Дальняя буферная | 0 | 28 | 27 | 34 | 42 | 0 | 0 | 0 | 81 | 98 |
| Буферность гумусового горизонта | | | | | | | | | | |
| 1. Техногенная пустыня | 3 | 30 | 16 | 22 | 27 | 11 | 7 | 6 | 12 | 10 |
| 2. Импактная | 9 | 50 | 19 | 77 | 70 | 14 | 14 | 8 | 25 | 23 |
| 3. Ближняя буферная | 6 | 25 | 17 | 38 | 16 | 9 | 8 | 6 | 13 | 10 |
| 4. Дальняя буферная | 9 | 9 | 10 | 10 | 10 | 5 | 10 | 6 | 14 | 15 |

Примечание. Жирным шрифтом выделена достоверная техногенность с $T_g > 20\%$.

танты медеплавильного завода. По мере удаления от СУМЗа доля техногенности металлов в почвах снижается: у меди 96 → 97 → 80 → 28%, свинца 99 → 97 → 80 → 42%, железа 27 → 22 → 23 → 0%.

На дальней буферной территории у многих элементов (никеля, хрома, стронция и железа) $T_g = 0\%$. Но у четырех тяжелых элементов (Cu, Zn, Pb, As) техногенность достигает заметных значений (27–42%), а у фосфора и серы – высокого уровня 81–98%, хотя по данным экологов, оценивающих состояние растительности, эта площадь рассматривается как благополучная.

В техногеохимической аномалии превышено содержание фосфора в почвах. В техногенной пустыне, импактной и бу-

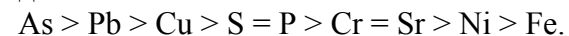
ферных зонах верхние горизонты почв зафосфачены: превышение кларка составляет 1.7–1.5. Причина этого – выбросы цеха по производству суперфосфата. Опасность зафосфачивания в том, что в почве нарушается оптимальное для растений отношение N:P и Fe:P.

Вблизи завода находится крупный отвал фосфогипса – отходов производства суперфосфата. Поскольку возможно влияние отвала на близлежащие почвы, был проанализирован состав фосфогипса. Фосфогипс содержит около 68–73% гипса и повышенное содержание фосфора: 2.5–3.5% P₂O₅ – это выше, чем среднее содержание в фосфогипсах 1.6% P₂O₅ (Gorbunov et al., 1992). В составе фосфогипса обнаружено большое количество лантанидов: 1200–1500 мг La/кг и 1800–2100 мг Ce/кг, что выше их среднего содержания в фосфогипсах и в 35–45 раз больше почвенных кларков. Но загрязнения почв лантанидами не отмечено. Об этом говорят несколько фактов. Во-первых, содержание лантанидов в почвах ниже значений их кларков. Во-вторых, низкие доли техногенности лантанидов: менее 50%. В-третьих, отсутствие корреляции содержания лантанидов с кальцием, с которым они должны были бы поступать в почву, хотя небольшое загрязнение почв кальцием фиксируется. Вероятно, загрязнение почв фосфогипсом незначительное и не сопоставимо с загрязнением аэральными выбросами медеплавильного завода.

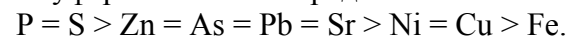
Буферность гумусового горизонта почв зависит от положения разреза в пространстве техногеохимической аномалии, а также от вида элемента-поллютанта. Степень буферности достигает максимума в импактной зоне, где для Pb и As она составляет 70–77%. Это указывает на сильное закрепление элементов-органофилов в гумусовом горизонте благодаря участию гумуса. Но другие техногенные элементы: Zn, Cr, S, P слабо закрепляются и сильно мигрируют вглубь почвы. Для них буферность гумусового горизонта в импактной зоне составляет всего 14–25%. В других зонах техногеохимической аномалии буферность гумусового горизонта

почв меньше, чем в импактной. В техногенной пустыни она составляет 3–30%, относительно низкие значения обусловлены высокой подвижностью элементов-поллютантов в искусственно кислой среде этих почв. В ближней буферной зоне, хотя техногенность элементов-поллютантов не намного ниже, чем в импактной зоне, буферность гумусового горизонта значительно меньше: 6–38%. В дальней буферной зоне для элементов-поллютантов буферность гумусового горизонта еще больше снижается до 5–15%. Связано это с увеличением миграционной способности тяжелых металлов, серы и фосфора по мере нормализации почвенных условий.

В импактной и ближней буферной зонах аномалии элементы по степени закрепления в гумусовом горизонте почв образуют ряд:



В дальней буферной зоне этот ряд иной



В загрязненной почве сильно закреплены такие опасные поллютанты, как As, Pb, Cu; в почве дальней буферной зоны – фосфор и сера.

Обратимся к составу *фаз-носителей тяжелых металлов*. На роль этих фаз-носителей могут претендовать (гидр)оксиды железа и сера. Коэффициенты корреляции содержания тяжелых металлов, мышьяка, фосфора с Fe и S приведены в табл. 32 отдельно для трех зон: 1) техногенная пустыня + импактная зона, 2) ближняя буферная зона, 3) дальняя буферная зона.

В зоне максимального загрязнения почти все тяжелые металлы (кроме никеля) поступают в почву в составе сульфидов, о чем говорят высокие коэффициенты корреляции металлов с серой: $r = 0.97\text{--}0.99$ цинка, свинца, мышьяка, $r = 0.89\text{--}0.94$ стронция и бария, $r = 0.81\text{--}0.82$ фосфора и хрома и $r = 0.66$ меди. Участие (гидр)оксидов железа в закреплении тяжелых металлов в почвах не отмечено. В окислительных условиях автоморфных почв сульфидная сера (II) окисляется

Таблица 32. Коэффициенты корреляции содержания серы и железа с содержанием тяжелых металлов, мышьяка и фосфора в почвах в зоне действия СУМЗа

| Корреляция | Ni | Cu | Zn | As | Pb | Cr | Sr | Ba | P | Fe |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Техногенная пустыня + импактная зона ($n = 8$) | | | | | | | | | | |
| Fe–TM | 0.04 | –0.07 | 0.76 | 0.62 | 0.53 | 0.43 | 0.61 | 0.49 | 0.53 | – |
| S–TM | –0.67 | 0.66* | 0.97* | 0.99* | 0.98* | 0.82* | 0.89* | 0.94* | 0.81* | 0.62 |
| Ближняя буферная зона ($n = 6$) | | | | | | | | | | |
| Fe–TM | 0.84* | –0.25 | –0.30 | –0.41 | –0.77 | –0.80 | –0.88 | –0.78 | 0.36 | – |
| S–TM | –0.63 | 0.77* | 0.83* | 0.83 | 0.62 | 0.25 | 0.66 | 0.84* | –0.01 | –0.58 |
| Дальняя буферная зона ($n = 5$) | | | | | | | | | | |
| Fe–TM | 0.33 | 0.57 | 0.51 | 0.29 | –0.30 | 0.49 | –0.92 | –0.97 | –0.92 | – |
| S–TM | –0.41 | –0.37 | –0.58 | –0.41 | 0.30 | –0.55 | 0.77 | 0.85* | 0.90* | –0.85 |

* Достоверно при $P = 0.95$.

до S(VI) с образованием серной кислоты. В результате рН водной вытяжки понижается до 4.6 на загрязненных почвах против рН 7 на дальней буферной территории.

В почве дальней буферной зоны все тяжелые металлы не зависимы от (гидр)оксидов железа, и почти все они статистически не связаны с серой (кроме бария). Отметим, что барий часто входит в состав минерала барита $BaSO_4$ (Добровольский, 2003; Перельман, Касимов, 1999).

Загрязнение почв комбинатом Норникель вблизи г. Норильск

Норильск является центром промышленного района на юге п-ова Таймыр. К городу примыкают три металлургических завода, что определяет высокую техногенную нагрузку и уровень загрязнения почв. Почвы газонов города образованы при смешении металлургических и угольных шлаков с почвой или торфом. Газоны размещаются над проложенными на поверхности земли теплотрассами. За пределами города на почвы влияют газопылевые выбросы комбината.

Почвенные пробы отбирала в июле 2004 г. И.О. Плеханова. Исследовали загрязненные почвы г. Норильска и его при-

города, расположенные на разном удалении в северо-восточном направлении от города. Отбирались смешанные пробы поверхностного слоя почв (0–5 см) и образцы из генетических горизонтов по профилю глеевых криоземов, которые образовались на тяжелых и средних морских суглинках. Почвы развиваются в условиях близкого к поверхности залегания многолетней мерзлоты, что ведет к слабому испарению влаги и развитию оглеения. В качестве фона использовали литературные данные (Васильевская и др., 1970) и собственные изыскания.

Район по загрязнению делится на три зоны: 1) территорию города, где загрязнение почв во многом определяется шлаками, 2) пригородную зону на расстоянии 4–15 км, где загрязнение почв определяется аэрозолями и 3) фоновую зону на расстоянии 100 км от города (Водяницкий, Савичев, 2010б). Согласно этому, в табл. 33 содержание тяжелых металлов, фосфора и серы дано отдельно для трех зон.

Средние значения содержания элементов сведены в табл. 34. Почвы г. Норильск загрязнены максимально. Превышение кларка медью Кк составляет 287, никелем – 78, хромом – 4.7, цинком – 3.8, железом – 4.1, серой – 3.5. В пригороде основные поллютанты те же, но степень загрязнения ниже: превышение кларков Cu – 65, Ni – 35, Fe – 2.4. В городе и пригороде территория представляет собой техногенную медно-никелевую аномалию. Спад загрязненности происходит неравномерно: по сравнению с городом в пригороде загрязненность медью снижается сильнее, чем никелем. Вероятно, шлак в городе больше загрязнен медью, чем никелем.

Как видно из таблицы, в городских почвах кларк серы сильно превышен: в среднем в 3.5 раза, в почвах пригорода – в среднем в 2 раза, тогда как фоновые почвы содержат серы в 1.5 раза меньше кларка.

Среднее содержание стронция, бария, свинца, лантана и церия в пригородных почвах значительно ниже кларка: кларк концентрации Кк для Ba – 0.3, для La и Ce – 0.4.

Таблица 33. Содержание тяжелых металлов, серы, фосфора и железа в почвах Норильской техногенно-химической аномалии и на фоновом участке (Дудинка) по данным Васильевской, Богатырева (1970)

| Рас- стоя- ние, км | Гори- зонт | Глу- би- на, см | мг/кг | | | | | | | | | | | | | | Fe % |
|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|-------------------|----------------|---------|----------|---------------------|---------------|----------|----------|---------|---------|---------|--------------|-------------|------------|
| | | | Ni | Cu | Zn | As | Pb | Cr | Mn | Sr | Ba | Y | La | Ce | S | P | |
| 0 | A | 0-10 | 3469-415 | 15776-1536 | 348-94 | 56-3 | 150-12 | 558-102 | 1640-1300 | 252-205 | 305-233 | 34-23 | 21-15 | 30-19 | 6836-1197-20 | 18.16-11.58 | |
| 4 | B G | 3-70 70-90 | 130-153 | 202-215 | 88-113 | -4 | 11-4 | 151-137 | 1041-1660 | 130-214 | 215-224 | 24-33 | 17-19 | 28-81 | 213-74 | 11.45-11.38 | |
| 6 | Смешан- ный | 0-10 | 1736 | 3092 | 51 | 6 | 29 | 134 | 1536 | 103 | 105 | 18 | 9 | 13 | 2954 | 2111 | 7.75 |
| 8 | » | 0-10 | 590 | 1211 | 43 | - | 17 | 88 | 1510 | 133 | 127 | 30 | 14 | 19 | 1576 | 1773 | 7.78 |
| 9 | » | 0-10 | 819 | 1904 | 76 | 4 | 19 | 110 | 836 | 116 | 157 | 19 | 13 | 17 | 1553 | 1930 | 8.88 |
| 10 | A | 2-4 | 1068 | 1781 | 42 | 5 | 21 | 108 | 1132 | 121 | 138 | 16 | 10 | 15 | 1769 | 1127 | 7.91 |
| 12 | B1 Смешан- ный | 4-45 0-10 | 220-688 | 301-968 | 84-56 | 3-4 | 12-23 | 99-157 | 935-748 | 135-130 | 188-230 | 34-18 | 19-15 | 34-22 | 66-1584 | 365-1368 | 11.46-7.80 |
| 14 | » | 0-10 | 274 | 546 | 59 | - | 12 | 65 | 929 | 134 | 172 | 25 | 13 | 20 | 1303 | 1297 | 8.54 |
| 15 | » | 0-10 | 1257 | 2732 | 143 | 4 | 49 | 288 | 1387 | 187 | 182 | 16 | 12 | 19 | 5260 | 1904 | 10.15 |
| 50 | A-B Кларк ПДК-ОДК | 0-80 | 28±2 40 80 | 30±4 20 132 | - 50 220 | - 10 | - 130 | - 92±5 797±59 | 797±59 850 | - 300 | - 500 | - 40 | - 34 | - 49 | - 850 | - 800 | - 3.80 |

Примечание. Прочерк – нет данных, кларки по Виноградову [цит по (Добровольский, 2003)].

Таблица 34. Среднее содержание М тяжелых металлов, фосфора и серы (мг/кг) и Fe (%) в почвах г. Норильск (n = 14) и его пригорода (n = 10), а также кларк концентрации этих элементов $K_k = C_i$: Кларк_i

| Показа- тель | Ni | Cu | Zn | Pb | Cr | Mn | Fe | Sr | Ba | La | Ce | P | S |
|--------------------|------|------|-----|-----|-----|------|-------|-----|-----|-----|-----|------|------|
| Город Норильск | | | | | | | | | | | | | |
| М | 1563 | 5735 | 188 | 111 | 329 | 1486 | 15.42 | 223 | 259 | 17 | 25 | 500 | 2974 |
| Кк | 78 | 287 | 3.8 | 4.4 | 4.7 | 1.7 | 4.1 | 0.7 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.6 | 3.5 |
| Пригород Норильска | | | | | | | | | | | | | |
| М | 693 | 1295 | 75 | 20 | 134 | 1171 | 9.31 | 140 | 174 | 14 | 22 | 1200 | 1636 |
| Кк | 35 | 65 | 1.5 | 0.8 | 1.9 | 1.4 | 2.4 | 0.5 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 1.5 | 1.9 |

По содержанию этих сверхтяжелых металлов территория вблизи города представляет собой отрицательную техногенную геохимическую аномалию.

О фазах-носителях поллютантов можно судить по табл. 35, где приведены коэффициенты корреляции содержания тяжелых металлов с железом и серой. В городских почвах хром и цинк выступают как сидерофилы, это связано с загрязнением почв заводскими шлаком, содержащими магнетит. О содержании магнетита говорит высокая магнитная восприимчивость почв: в среднем $840 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. Содержание основных поллютантов (никеля и меди) коррелирует с серой: у техногенных Ni и Cu сульфидная природа. Это не удивительно, поскольку медно-никелевые месторождения Норильска и Талнаха сульфидного типа (Иванов, 1994–1997).

В то же время используемые в настоящее время системы химического фракционирования тяжелых металлов не ориентированы на выявление сульфидов (Яковлев и др., 2008; Scheinost, Kerezchmar at al., 2002). Но селективных к сульфидам методик химической экстракции нет. В работе (Bloom at al., 2002) предлагается растворять сульфиды царской водкой. Рассматривать такую обработку как селективную нельзя – известно, что при этом растворяются также силикаты.

Таблица 35. Коэффициенты корреляции содержания серы и железа с количеством тяжелых металлов (ТМ) в почвах г. Норильск ($n = 14$) и в его пригороде ($n = 10$)

| Корреляция | Ni | Cu | Zn | Pb | Cr | Mn | Fe | Sr | Ba | Y | La | Ce |
|------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | Город Норильск | | | | | | | | | | | |
| Fe-ТМ | 0.63 | 0.51 | 0.80* | 0.53 | 0.79* | -0.29 | - | 0.54 | -0.15 | -0.27 | -0.06 | -0.43 |
| S-ТМ | 0.98* | 0.99* | 0.63 | 0.50 | 0.61 | -0.14 | 0.56 | -0.17 | 0.50 | -0.63 | -0.22 | -0.73 |
| | Пригород Норильска | | | | | | | | | | | |
| Fe-ТМ | -0.58 | -0.52 | 0.74* | -0.29 | 0.26 | 0.07 | - | 0.57 | 0.61 | 0.54 | 0.77* | 0.84* |
| S-ТМ | 0.80* | 0.86* | 0.27 | 0.97* | 0.70* | 0.25 | -0.36 | 0.06 | -0.37 | -0.69* | -0.70* | -0.64* |

* Достоверно при $P = 0.95$.

В пригородных почвах ситуация осложняется. Вступает в действие два противоположных процесса: для одних элементов усиливается сидерофильность, для других – халькофильность. Проявляют сидерофильность сверхтяжелые металлы: Ва, Y, La, Се. В этом сказывается усиливающееся влияние фона, в условиях которого содержание Ва и лантанидов зависит от (гидр)оксидов железа: это подтверждают высокие коэффициенты корреляции этих металлов с Fe на фоне ($r = 0.54-0.84$). Сопоставление коэффициентов корреляции сверхтяжелых металлов с Fe в городе (где они отрицательные) с коэффициентами в пригороде, где они положительные и высокие, приводит к выводу, что в городе сверхтяжелые металлы поступают в почву не из природных источников, а из шлаков. Можно говорить о техногенности сверхтяжелых металлов, хотя по другим, более грубым показателям это не проявляется, тоже относится к хрому.

С другой стороны, в пригородных почвах к списку халькофилов добавляются хром и свинец: влияние серы как носителя сульфидов этих тяжелых металлов возрастает, а роль техногенного железа в составе заводских шлаков снижается.

В условиях длительного переувлажнения глеевых криоземов формируется восстановительный режим, при котором окисление S(II) затруднено. Сера (II), выпадающая в виде аэрозоль, может сохраняться долгое время в восстановленной форме без образования серной кислоты. Это подтверждают нейтральные значения pH почвенной вытяжки: 6.0–7.5.

ГЛАВА 7. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ

В ГИДРОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ

Гидрогенное загрязнение почв изучено гораздо хуже, чем аэральное, из-за меньших масштабов. Между тем гидрогенное, более локальное загрязнение может быть весьма опасным. Неочищенные сточные воды, попадающие в малые реки, загрязняют хотя ограниченные массы почв, но высокой концентрацией поллютантов, тогда как при аэрогенном загрязнении выбросы рассеиваются на большой территории. Аллювиальные почвы обогащаются наилками, загрязненными тяжелыми металлами и металлоидами (Осовецкий и др., 2006). На Урале основные техногенные поллютанты речных осадков – это Bi, Ag, Zn, Pb, Cu, W, Ni (Осовецкий и др., 2006). В результате сброса неочищенных сточных вод загрязненность аллювиальных почв в пойме рек, особенно малых с низкой способностью к разбавлению, может быть больше, чем почв городских территорий на автоморфных позициях.

Судьба тяжелых металлов во многом зависит от почвенных новообразований (Fe-Mn конкреций) – эллипсоидных ортштейнов и трубчатых роренштейнов, которые обладают способностью выводить металлы из биологического круговорота, путем сорбции и прочного закрепления (гидр)оксидами железа и марганца. Закрепление металлов предупреждает их попадание в почвенный раствор и затем биологическим путем – в организмы и далее в биологический круговорот.

Рассмотрим загрязнение аллювиальных почв от неочищенных промышленных стоков, попадающих в малые реки, притоки р. Кама. Промышленные стоки г. Пермь содержат повышенное содержание Cu, Pb, Zn, As, Mo, Ni, Cd, Hg (Щукова, 2005). Исследования при участии М.Н. Власова и А.В. Кожевой проводили на аллювиальных почвах малых рек г. Пермь, которые затапливаются в период половодья и покрываются наилками. Разрезы располагались в зоне влияния Пермско-Краснокамского промышленного узла в поймах

левых притоков реки Кама: Ива, Егошиха, Данилиха, Мулянка и правого – Ласьва.

Разрез серогумусовой глеевой типичной почвы заложен в пойме р. Ива; серогумусовой глеевой типичной почвы – в пойме р. Егошиха; серогумусовой глеевой типичной почвы на пойме р. Данилиха. Разрез серогумусовой глеевой типичной почвы заложен в пойме р. Мулянка; серогумусовой глееватой почвы – на пойме р. Ласьва в 1 км ниже по течению от г. Краснокамска. Исследования проводились в 2006 г.; всего вскрыто 5 разрезов, проанализировано 20 образцов почв, а также 10 образцов конкреций (Водяницкий и др., 2008).

Все изученные почвы, кроме почвы долины р. Ива, подвержены антропогенной нагрузке. Самое плохое качество воды отмечено для низовий рек Егошиха и Данилиха, вода в них не пригодна для питья. Согласно докладу Управления по охране окружающей среды за 2004 г., в среднем качество воды в р. Ива отвечает классу 2 (чистая), в устье р. Егошиха – 3 (умеренно загрязненная), в р. Данилиха – 6 (очень грязная), в р. Мулянка вода относится к классам качества 2–3, а в верховьях за счет высокого содержания нитратов и железа – к классу 4 (Состояние и охрана..., 2005).

Специфика гидрогенного загрязнения почв. Окрестности г. Пермь подвержены как аэрогенному, так и гидрогенному загрязнению. Аэрогенное загрязнение городских почв подробно описано в работе Еремченко и Москвиной (2005). Городские почвы Перми (урбаноземы и реплантоземы) загрязнены аэральными поллютантами: Pb, Zn, Cr и Cu (Еремченко и др., 2005). Среднее содержание Pb достигает 71 мг/кг при высоком коэффициенте вариации $V = 254\%$. Для Zn среднее содержание равно 140 мг/кг при $V = 66\%$. Для Cu – 85 мг/кг при $V = 133\%$; для Cr – 238 мг/кг при $V = 55\%$. Оба показателя (среднее значение и широкий размах варьирования) указывают на техногенное загрязнение почвы. В табл. 36 приведено содержание тяжелых металлов/металлоидов в мелкозем аллювиальных почв.

Таблица 36. Содержание тяжелых элементов в мелкоземе аллювиальных почв г. Пермь, мг/кг

| Горизонт | Глубина, см | Ni | Cu | Zn | Ga | As | Pb | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Cr |
|--------------------|-------------|-----|-----|-----|----|----|-----|----|-----|----|-----|----|------|
| Пойма р. Данилиха | | | | | | | | | | | | | |
| Наил-ок | 0–2 | 155 | 67 | 173 | 7 | – | 48 | 37 | 250 | 12 | 104 | – | 300 |
| AJg | 0–22 | 262 | 121 | 349 | 17 | – | 90 | 55 | 267 | 17 | 241 | – | 600 |
| G [~] | 22–70 | 480 | 245 | 401 | 7 | – | 57 | 46 | 278 | 19 | 229 | – | 1400 |
| Пойма р. Ива | | | | | | | | | | | | | |
| Наил-ок | 0–2 | 120 | 86 | 139 | 10 | 4 | 15 | 59 | 266 | 25 | 225 | – | 200 |
| AJg | 0–15 | 89 | 70 | 115 | 7 | – | 27 | 59 | 267 | 20 | 281 | – | 200 |
| G [~] | 15–30 | 60 | 54 | 87 | 11 | – | 8 | 49 | 288 | 21 | 257 | – | 200 |
| Cg [~] | 30–70 | 60 | 53 | 89 | 10 | 7 | 6 | 50 | 301 | 18 | 231 | – | 200 |
| Пойма р. Егошиха | | | | | | | | | | | | | |
| Наил-ок | 0–2 | 291 | 113 | 318 | 9 | 4 | 53 | 46 | 266 | 20 | 204 | – | 500 |
| AJg | 0–15 | 338 | 99 | 458 | 6 | – | 38 | 42 | 286 | 20 | 230 | – | 500 |
| G [~] | 15–30 | 312 | 88 | 376 | 13 | 11 | 16 | 52 | 281 | 24 | 263 | – | 400 |
| C2g [~] | 30–50 | 280 | 123 | 343 | 10 | – | 46 | 64 | 266 | 22 | 262 | – | 400 |
| Пойма р. Ласьва | | | | | | | | | | | | | |
| Наил-ок | 0–2 | 63 | 43 | 629 | 17 | 8 | 20 | 69 | 407 | 23 | 151 | 12 | 100 |
| AJ | 0–10 | 50 | 23 | 69 | 4 | 4 | 16 | 67 | 217 | 26 | 267 | 14 | 100 |
| C1g [~] | 10–30 | 59 | 36 | 137 | 17 | 13 | 94 | 64 | 269 | 29 | 295 | 15 | 100 |
| C2g,h [~] | 30–50 | 51 | 39 | 76 | 13 | – | 16 | 59 | 228 | 25 | 307 | 14 | 100 |
| C3g [~] | 50–80 | 56 | 46 | 61 | 13 | 7 | 11 | 53 | 253 | 27 | 418 | 11 | 200 |
| C4g [~] | 80–100 | 40 | 25 | 62 | 16 | – | 16 | 61 | 234 | 29 | 412 | 11 | 100 |
| Пойма р. Мулянка | | | | | | | | | | | | | |
| AJg | 0–10 | 81 | 56 | 102 | 4 | 4 | 23 | 52 | 294 | 24 | 299 | 10 | 50 |
| C1g [~] | 10–20 | 63 | 70 | 114 | 18 | 7 | 21 | 54 | 279 | 26 | 242 | 11 | 70 |
| G [~] | 30–70 | 63 | 65 | 141 | 16 | – | 20 | 56 | 282 | 23 | 229 | 12 | 70 |
| ПДК | | 85 | 55 | 100 | | 2 | 30 | | | | | | |
| ОДК | | 80 | 132 | 220 | | 10 | 130 | | | | 350 | | |

Примечание. Здесь и далее прочерк – ниже предела обнаружения.

Таблица 37. Сравнение содержания тяжелых металлов/металлоидов в урбаноземах и реплантоземах с их содержанием в мелкоземе аллювиальных почв

| Элемент | Урбаноземы и реплантоземы* | | | | | Аллювиальные почвы | | | | | |
|---------|----------------------------|----------|---------|-----|------|--------------------|----------|---------|-----|------|----|
| | n | диапазон | среднее | σ | V, % | n | диапазон | среднее | σ | V, % | |
| Ni | 69 | 30–300 | 39 | 24 | 63 | 20 | 60–480 | 149 | 129 | 86 | |
| Cu | 70 | 20–1000 | 85 | 113 | 133 | 20 | 23–245 | 76 | 50 | 66 | |
| Zn | 70 | 60–500 | 140 | 93 | 66 | 20 | 61–629 | 212 | 163 | 77 | |
| Pb | 69 | 6–1500 | 71 | 181 | 254 | 20 | 6–94 | 32 | 25 | 78 | |
| Sr | 70 | 0–700 | 257 | 187 | 73 | 20 | 217–407 | 274 | 38 | 14 | |
| Cr | 70 | 20–700 | 238 | 132 | 55 | 20 | 50–1400 | 289 | 309 | 107 | |
| As | | Не опр. | | | | | 10 | 4–13 | 7 | 3 | 46 |

В табл. 37 даны средние значения содержания элементов и показатели их варьирования в мелкоземе как аллювиальных почв, так и урбаноземов и реплантоземов. Содержание свинца в аллювиальных почвах вдвое ниже, чем в урбаноземах и реплантоземах и составляет 32 мг/кг при низком коэффициенте вариации $V = 78\%$. Это не удивительно, учитывая, что основным источником загрязнения свинцом почв являются присадки к бензину, в результате чего Pb распространяется главным образом аэральным путем.

Иная ситуация с цинком и никелем. Среднее содержание Zn в аллювиальных почвах (212 мг/кг) в 1,5 раза выше, чем в урбаноземах и реплантоземах. Это говорит об интенсивном гидрогенном загрязнении почв цинком. Еще больше контраст в загрязнении никелем. В аллювиальных почвах его содержание (в среднем 149 мг/кг) в 4 раза выше, чем в урбаноземах и реплантоземах; при этом характерно значительное варьирование в количестве никеля: $V = 86\%$. Варьирование связано с неравномерным загрязнением аллювиальных почв. Сильнее всего загрязнены почвы в поймах рек Данилиха и Егошиха, где содержание никеля: 155–480 мг/кг, против среднего содержания 39 мг Ni/кг в урбаноземах и реплантоземах. Содержание хрома и меди также велико в аллювиаль-

ных почвах пойм рек Данилиха и Егошиха. Здесь содержится 300–1400 мг/кг, против среднего содержания хрома 238 мг/кг в урбаноземах и реплантоземах, и – 67–245 мг/кг, против среднего содержания 85 мг Cu/кг в урбаноземах и реплантоземах. Очевидно, что никель, хром и медь попадают в реки избирательно.

Для содержания некоторых химических элементов достоверных различий в почвах разного генезиса не обнаружено. Среднее содержание стронция в аллювиальных почвах (274 мг/кг) примерно соответствует его содержанию в урбаноземах и реплантоземах (257 мг/кг), хотя его варьирование гораздо ниже в аллювиальных (14%), чем в городских (73%) почвах. Можно говорить о более однородном распределении стронция в аллювиальных почвах, чем в перемешанных городских поверхностных образованиях.

Приуроченность техногенных тяжелых элементов к аллювиальным почвам легкого гранулометрического состава. Известно, что в осадочных породах, где тяжелые металлы сорбируются глинистыми коллоидами, их содержание в глинах гораздо выше, чем в песках. Так, в земной коре кларк цинка составляет в глинах 95 мг/кг, тогда как в песчаниках всего – 16 мг/кг (Добровольский, 2003). Такого рода различия установлены для многих других микроэлементов; поэтому ОДК для них приняты гораздо более высокими в суглинистых и глинистых почвах, чем в песчаных и супесчаных (Большаков, Водяницкий и др., 1999). Те же характеристики концентрации тяжелых элементов наблюдается и в фоновых почвах разного гранулометрического состава. В дисперсных природно-техногенных осадках тяжелые металлы и металлоиды также сорбируются на глинистых минералах, обеспечивая положительную корреляционную связь ряда микроэлементов с содержанием илистых частиц в наилке (Осовецкий и др., 2006).

Все это позволяло рассчитывать на прямую зависимость концентрации тяжелых элементов от содержания илистой

фракции в аллювиальных почвах. Но подсчет коэффициентов корреляции показал другую картину. Только для свинца коэффициент корреляции положительный, хотя и слабый $r = 0.10$. Для стронция, цинка, никеля, меди и хрома корреляция была отрицательной: $r = -0.42$; -0.47 ; -0.53 ; -0.55 и -0.56 соответственно. Следовательно, Sr, Zn, Ni, Cu и Cr при загрязнении аллювиальных почв концентрируются в почвах более легкого гранулометрического состава. В чем причина этого явления?

Вероятно, решающее значение имеет фильтрационная способность более легких почв, что позволяет ионам Sr, Zn, Ni, Cu, Cr мигрировать на большое расстояние. В самых тяжелых почвах гидрогенные поллютанты задерживаются прямо в ложе реки, не проникая далеко от русла. Таким образом, высокая загрязненность более легких почв свидетельствует, что основным фактором загрязнения аллювиальных почв является гидрогенный, а не твердофазный в составе техногенных осадков.

Тем не менее, в аллювиальных почвах откладываются техногенные осадки. Рассмотрим, насколько опасна перспектива аккумуляции аллювиальными почвами наилка.

Участие наилка в загрязнении аллювиальных почв. Помимо гидрогенного загрязнения тяжелыми металлами и металлоидами от сточных вод, аллювиальные почвы могут загрязняться наилком. Чтобы учесть его вклад, сопоставим химический состав наилок с составом толщи аллювиальных почв. Введем коэффициент «твердофазного загрязнения микроэлементами аллювиальных почв» $K(\text{наилко})$.

$$K(\text{наилко}) = C_i(\text{наилко}) / C_i(\text{почва}),$$

где $C_i(\text{наилко})$ и $C_i(\text{почва})$ – содержание i -го микроэлемента в наилке и его средневзвешенное содержание в профиле аллювиальной почвы. Очевидно, в случае $K(\text{наилко}) > 1$ можно говорить о потенциальном твердофазном загрязнении аллювиальных почв за счет отложения наилка. При продолжении этой тенденции с годами произойдет обогащение современ-

ного аллювия техногенными тяжелыми элементами преимущественно в составе твердой фазы.

В табл. 38 представлены значения коэффициентов твердофазного загрязнения тяжелыми элементами аллювиальных почв. Коэффициент $K(\text{наилко})$ варьирует в широких масштабах: от 0.26 для Cr в почве в пойме р. Данилиха до 3.95 для Zn в почве поймы р. Ласьва. При рассмотрении средних значений коэффициента $K(\text{наилко})$ для четырех почв наблюдается определенная закономерность. Высокими средними значениями коэффициента $K(\text{наилко}) > 1$ отличаются почвы в пойме рек Ива (1.27) и Ласьва (1.38). Очевидно, что эти аллювиальные почвы в настоящее время подвергаются твердофазному загрязнению за счет поступления наилка с речной водой. Напротив, в почве поймы р. Данилиха среднее значение коэффициента $K(\text{наилко})$ низкое $0.51 < 1$. Следовательно, эта почва загрязнена сильнее, чем поступающий с речной водой наилко.

Превышение значений ПДК и ОДК микроэлементов в мелкозем. Самое высокое содержание тяжелых металлов приходится на мелкозем почв загрязненных рек. В почве поймы р. Данилиха содержание Ni достигает 480, а цинка – 400 мг/кг. Минералогический анализ русловых осадков (наилков) р. Данилиха показал отсутствие в них минералов-носителей Ni и Zn (Осовецкий и др., 2006). Следовательно, накопление в почве Ni и Zn идет из сточных вод.

В почве бассейна р. Егошиха количество Ni достигает 340, а Zn – 460 мг/кг. Река Ива относительно чистая: в ее

Таблица 38. Значения коэффициента $K(\text{наилко})$ твердофазного загрязнения тяжелыми металлами аллювиальных почв

| Пойма реки | Ni | Cu | Zn | Cr | Pb | Rb | Sr | Zr | Среднее |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------|
| Данилиха | 0.42 | 0.32 | 0.45 | 0.26 | 0.71 | 0.55 | 0.91 | 0.45 | 0.51 |
| Ива | 1.81 | 1.51 | 1.48 | 1.0 | 1.38 | 1.14 | 0.91 | 0.91 | 1.27 |
| Егошиха | 0.95 | 1.07 | 0.82 | 1.16 | 1.53 | 0.85 | 0.96 | 0.81 | 1.02 |
| Ласьва | 1.22 | 1.19 | 3.95 | 0.77 | 0.66 | 1.16 | 1.67 | 0.42 | 1.38 |

почвах содержание никеля не превышает 90, а цинка – 120 мг/кг.

Сравним содержание тяжелых металлов и мышьяка в мелкозем с ПДК (для Ni, Cu, Zn и Pb) и ОДК (для As). Для мышьяка использовано ОДК, т.к. принятое значение ПДК (2 мг/кг) для мышьяка слишком низкое. Во-первых, оно меньше среднего содержания мышьяка в почвах мира (5 мг/кг) (Добровольский, 2003), что абсурдно. Во-вторых, в почвах бассейна чистой р. Ива наблюдается 2–4,5-кратное превышение ПДК для As, что не согласуется с данными о чистоте воды в реке. При ОДК для мышьяка, равном 10 мг/кг, принятом для суглинистых и глинистых почв с нейтральной реакцией (Большаков, Водяницкий и др., 1999), эту почву можно рассматривать как незагрязненную.

Мелкозем почвы бассейна р. Данилиха оказался весьма грязным: превышение ПДК для Ni составляет 1.8–5.6; для Cu – 1.2–4.5, для Zn – 1.7–4.0 (табл. 39). То же относится к мелкозему почвы бассейна р. Егошиха, где превышение ПДК для Ni составляет 3.3–4.0; Cu – 1.6–2.2; Zn – 3.2–4.6. Мелкозем почв бассейна рек Ласьва и Мулянка более чистый. В почве поймы р. Мулянка превышение ПДК незначительное. Еще чище почва в бассейне р. Ласьва: содержание пяти элементов в основном ниже ПДК.

Содержание Fe-роhrenштейнов и количество в них микроэлементов. Содержание роhrenштейнов в аллювиальных почвах показано в табл. 40. Больше всего их образовалось в светлогумусовой глееватой легкоглинистой почве в пойме р. Ласьва, где их содержание превышает 2% от массы мелкозема. Менее всего обогащена роhrenштейнами светлогумусовая глеевая типичная среднесуглинистая почва в пойме р. Ива, где их содержится всего 0.04 % от массы мелкозема.

Таблица 39. Превышение ПДК тяжелых элементов в мелкоземной аллювиальной почве $K_{ПДК} = C_{i\text{образец}} : C_{i\text{ПДК/ОДК}}$

| Пойма реки | Горизонт | Глубина, см | Ni | Cu | Zn | As* | Pb |
|----------------|--------------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Данилиха | Наилок | 0–2 | 1.8 | 1.2 | 1.7 | – | 1.6 |
| | AJg | 0–22 | 3,1 | 2,2 | 3,5 | – | 3,0 |
| | G [~] | 22–70 | 5,6 | 4,5 | 4,0 | – | 1,9 |
| Ива | Наилок | 0–2 | 1.4 | 1.6 | 1.4 | 0.4 | 0.5 |
| | AJg | 0–15 | 1,1 | 1,3 | 1,2 | – | 0,9 |
| | G [~] | 15–30 | 0,7 | 1,0 | 0,9 | – | 0,3 |
| Егошиха | Cg [~] | 30–70 | 0,7 | 0,9 | 0,9 | 0,7 | 0,2 |
| | Наилок | 0–2 | 3.4 | 2.1 | 3.2 | 0.4 | 1.8 |
| | AJg | 0–15 | 4.0 | 1.8 | 4.6 | – | 1.3 |
| Ласьва | G [~] | 15–30 | 3,7 | 1,6 | 3,8 | 1,1 | 0,5 |
| | C2g [~] | 30–50 | 3.3 | 2.2 | 3.4 | – | 1.5 |
| | Наилок | 0–2 | 0.7 | 0.8 | 6.3 | 0.8 | 0.6 |
| Мулянка | AJ | 0–10 | 0.6 | 0.4 | 0.7 | 0.4 | 0.5 |
| | C1g [~] | 10–30 | 0,7 | 0,6 | 1,4 | 1,3 | 3,1 |
| | C2g,h [~] | 30–50 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | – | 0.5 |
| | C3g [~] | 50–80 | 0.7 | 0.8 | 0.6 | 0.7 | 0.4 |
| | C4g [~] | 80–100 | 0,5 | 0,5 | 0,6 | – | 0,5 |
| | AJg | 0–10 | 0.9 | 1.0 | 1.0 | 0.4 | 0.8 |
| | C1g [~] | 10–20 | 0.7 | 1.3 | 1.2 | 0.7 | 0.7 |
| G [~] | 30–70 | 0.7 | 1.2 | 1.4 | – | 0.7 | |

* Превышение ОДК.

Данные роренштейны относятся к мелким. Если представить роренштейны в виде цилиндров, то их размеры можно выразить через диаметр и высоту (табл. 40). Максимальный объем (60 мм³) у роренштейнов из светлогумусовой глеевой типичной среднесуглинистой почвы в пойме р. Мулянка. Роренштейны из светлогумусовой глееватой почвы в пойме р. Ласьва достигают объема 30 мм³. У других роренштейнов объем еще меньше.

Переходя к анализу состава новообразований, начнем с основных различий в генезисе ортштейнов и роренштейнов

Таблица 40. Содержание, размер роренштейнов и количество в них тяжелых элементов

| Горизонт | Глубина, см | Роренштейны | Ni | Cu | Zn | Ga | As | Pb | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Cr | мм | | мг/кг |
|--------------------|-------------|-------------|--------|-----|-----|-----|----|----|------|----|-----|----|-----|----|------------------|-----------------|-------|
| | | | | | | | | | | | | | | | % от массы почвы | диаметр /длина, | |
| AJg | 0–15 | 0,04 | 0,5/3 | 31 | 25 | 76 | – | 9 | 23 | 35 | 453 | 32 | 188 | 8 | 100 | | |
| G [~] | 15–30 | 0,8 | 1,5/10 | 441 | 114 | 314 | – | – | 65 | 48 | 199 | 18 | 185 | 10 | 500 | | |
| AJg | 0–22 | 0,3 | 1,5/15 | 264 | 156 | 343 | – | 9 | 100 | 42 | 307 | 22 | 182 | 11 | 600 | | |
| AJg | 0–10 | 0,2 | 3/5 | 146 | 235 | 13 | 13 | 11 | 57 | 45 | 247 | 16 | 169 | 8 | 250 | | |
| C1g [~] | 10–20 | 0,3 | 3/5 | 95 | 108 | 260 | – | 14 | 25 | 49 | 339 | 21 | 183 | 11 | 140 | | |
| G [~] | 30–70 | 0,05 | 4/5 | 215 | 177 | 60 | 16 | – | 107 | 51 | 193 | 14 | 122 | 6 | 320 | | |
| AJ | 10–30 | 2,6 | 2/10 | 101 | 121 | 888 | 33 | 11 | 1530 | 87 | 278 | 28 | 220 | 6 | 100 | | |
| C2g,h [~] | 30–50 | 2,5 | 1,5/7 | 58 | 42 | 262 | 21 | 27 | 41 | 63 | 221 | 32 | 218 | 11 | 50 | | |
| C3g [~] | 50–80 | 1,3 | 1,5/5 | 73 | 74 | 677 | 6 | 42 | 59 | 63 | 222 | 34 | 248 | 14 | 60 | | |
| C4g [~] | 80–100 | 0,5 | 1,5/5 | 67 | 56 | 116 | 15 | 13 | 27 | 67 | 210 | 33 | 225 | 13 | 90 | | |

(Македонов, 1966). Важно отметить, что сведений об ортштейнах, как более распространенных новообразованиях, приводится гораздо больше, чем о роренштейнах, которые образуются преимущественно супераквальной среде.

В аллювиальных почвах г. Пермь образуются мелкие Фероренштейны с отверстиями, но не округлые ортштейны. Это согласуется с мнением Добровольского (1964), что трубчатые конкреции характерны для супераквальных условий и формируются непосредственно над уровнем грунтовых вод. Fe-роренштейны образуются под влиянием органических лигандов (оксалатов, цитратов и др.) в ризосфере.

Что касается округлых Fe-Mn ортштейнов, то они образуются другим путем – в основном за счет переменного редокс-режима при участии микроорганизмов. В период уменьшения E_H образуются подвижные формы Fe(II) и Mn(II), а в период увеличения E_H эти элементы окисляются и формируют округлые Fe-Mn ортштейны.

Отсутствие Fe-Mn ортштейнов в аллювиальных почвах объясняется многими причинами. Одна из них – слабое развитие оксидогенеза в почвах с высоким положением грунтовых вод. Это отражается в сохранении литогенных Fe(II)-минералов. Действительно, мессбауэровская спектроскопия выявила различные Fe(II)-минералы в наилке малых рек г. Перми. В наилке почвы в пойме р. Ласьва присутствуют магнетит и Fe(II)-глауконит; за счет чего коэффициент окисления железа $K_o = Fe^{3+} : (Fe^{3+} + Fe^{2+}) = 0.91$. В наилке почвы в пойме р. Егошиха присутствуют магнетит и Fe(II)-хлорит, благодаря которым коэффициент окисления железа K_o уменьшается до 0.77. Это достаточно низкие значения. Подчеркнем, что в подзолистых почвах Русской равнины с высоко развитым оксидогенезом, коэффициент окисления железа выше и в среднем составляет 0.94–0.98.

Оказалось, что в роренштейнах концентрация некоторых химических элементов гораздо больше, чем в мелкозем аллювиальных почв. В роренштейнах почвы бассейна Ласьва

количество Pb достигает 1530, тогда как количество в мелкозем – 16; количество Zn – 888, а в мелкозем – 69 мг/кг (табл. 40). Именно благодаря концентрации Pb и Zn в роренштейнах, мелкозем этой почвы остается относительно чистым..

Был выполнен расчет средних значений содержания тяжелых элементов и их вариации в роренштейнах (табл. 41). Отметим различие в варьировании содержания разных элементов. Повышенным варьированием в составе роренштейнов отличаются Cr, As ($V = 88-89\%$), Pb и Ga ($V = 230$ и 110%). Широкое варьирование в новообразованиях Cr, As, Pb и Ga связано с избирательным загрязнением аллювиальных почв.

В то же время ряд элементов отличается минимальным варьированием в составе роренштейнов. Это относится Sr ($V = 30\%$), Nb ($V = 30\%$) и Zr ($V = 18\%$). Очевидно, что эти элементы в основном природного происхождения. Цирконий обычно входит в состав литогенного минерала циркона (Перельман, 1975).

Обсудим вопрос о химическом сродстве свинца. Есть мнение, что в характерных для биосферы условиях свинец представлен оксидом PbO и диоксидом PbO₂ (Орлов и др.,

Таблица 41. Среднее содержание и варьирование тяжелых элементов в роренштейнах

| Элемент | Среднее | Диапазон | σ | $V, \%$ |
|---------|---------|----------|----------|---------|
| As | 14 | 0–42 | 12,5 | 89 |
| Zn | 323 | 60–888 | 265 | 82 |
| Ni | 150 | 31–264 | 126 | 84 |
| Cu | 102 | 25–177 | 51 | 50 |
| Pb | 203 | 23–1530 | 467 | 230 |
| Sr | 267 | 193–453 | 81 | 30 |
| Ga | 10 | 0–33 | 11 | 110 |
| Nb | 10 | 6–14 | 3 | 30 |
| Zr | 194 | 122–248 | 35 | 18 |
| Cr | 221 | 50–600 | 194 | 88 |

2002). Но Горбатов и Зырин (1988) в опытах с Pb^{2+} установили значительную его сорбцию черноземом и предположили, что на специфическое поглощение Pb в основном влияет органическое вещество. В дальнейшем это убедительно было доказано при использовании синхротронной рентгеновской техники. Свинец имеет сильное сродство к органическим лигандам и предпочтительно хелатируется функциональными группами ароматических колец, формируя прочные бидентантные комплексы (Heinrichs at al., 1977; Manceau, Boisset at al., 1996). В результате Pb стабилен в органических почвах, где его средний срок сохранения исчисляется от сотен до тысяч лет (Heinrichs at al., 1977).

Рассмотрим сродство меди к фазам-носителям. Ранее считалось, что Cu в почвах входит преимущественно в состав силикатов (Зырин, Обухов и др., 1974). Но позже геохимиками было доказано, что подавляющая часть меди находится в виде комплексов с органическим веществом (Линник и др., 1986). Это связано с образованием прочных связей Cu^{2+} с гумусовыми кислотами. Органические комплексы Cu^{2+} в почвах идентифицированы методами синхротронной рентгеновской техники (Manceau, Marcus at al, 2002). Накопление металлов-органофилов (Cu и Pb) подтверждает роль органических лигандов в формировании роренштейнов.

В почве поймы р. Ласьва роренштейны обогащены As. В поймах рек Егошиха и Данилиха роренштейны обогащены хромом. Арсенаты, так же как хроматы, прочно и в большом количестве закрепляются гидроксидами железа (Водяницкий, 2005; Pedersen at al., 2006). Так, на поверхности гетита $\alpha FeOOH$ образуются прочные комплексы с As(III) за счет внутрисферного механизма закрепления (Pedersen at al., 2006). Таким образом, приуроченность As и Cr к Fe-роренштейнам связана с новообразованием тонких реакционных частиц гидроксидов железа, прочно закрепляющих большое количество арсенатов и хроматов.

Малые масштабы закрепления роренштейнами в грязных аллювиальных почвах никеля (в среднем $Kk_{Ni} = 1.5$) приводят к его рассеиванию среди мелкозема. Подчеркнем, что в мелкоземе значительная часть токсичных элементов сорбирована обменно, т.е. слабее, чем в составе конкреций, где некоторые токсиканты (As, Cr и др.) прочно (не обменно) закреплены оксидами марганца и гидроксидами железа.

Концентрация микроэлементов в Fe-роренштейнах относительно мелкозема. Накопление микроэлементов в новообразованиях принято сравнивать с содержанием их в мелкоземе, используя коэффициент концентрации: $Kk = C_{\text{новообр.}} / C_{\text{мелк.}}$. При этом мы столкнулись с одним затруднением. В связи с низким содержанием некоторых элементов (As и Nb) коэффициент Kk для ряда роренштейнов обращается в бесконечность. Чтобы избежать этого, для тех образцов мелкозема, где содержание элементов ниже предела обнаружения, приняли, что количество As = 3 мг/кг (предел обнаружения мышьяка рентгенофлуоресцентным методом 4 мг/кг), а Nb = 5 мг/кг при пределе обнаружения 6 мг/кг. Это допущение обеспечивает минимальные значения коэффициента концентрации. В табл. 42 представлены статистические показатели распределения коэффициента Kk в роренштейнах.

Таблица 42. Статистические показатели распределения коэффициентов концентрации Kk тяжелых элементов в роренштейнах

| Элемент | Среднее | Max | Min | σ | $V, \%$ |
|---------|---------|------|-----|----------|---------|
| As | 3.2 | 3.0 | 0.0 | 2.7 | 84 |
| Zn | 3.0 | 6.5 | 0.4 | 3.3 | 110 |
| Ni | 1.5 | 3.4 | 0.3 | 0.8 | 53 |
| Cu | 1.8 | 3.4 | 0.4 | 0.9 | 50 |
| Pb | 4.1 | 16.3 | 0.8 | 4.6 | 112 |
| Sr | 1.0 | 1.7 | 0.8 | 0.3 | 30 |
| Nb | 1.2 | 2.2 | 0.4 | 0.6 | 50 |
| Zr | 0.7 | 0.8 | 0.5 | 0.1 | 14 |
| Ga | 1.0 | 3.2 | 0.0 | 1.1 | 110 |
| Rb | 1.0 | 1.4 | 0.7 | 0.2 | 20 |
| Y | 1.0 | 1.6 | 0.0 | 0.3 | 30 |
| Cr | 1.7 | 5.0 | 0.3 | 1.7 | 100 |

Размах варьирования коэффициента K_k широк: от 14 до 112%. Это, вероятно, связано с реакцией элементов на разнообразие физико-химических и прочих условий, в которых образуются роренштейны. Если какие-то элементы чувствительны к разным условиям в различных генетических горизонтах, то варьирование коэффициента K_k для них будет высоким, и наоборот. Как видно из табл. 42, широко варьируют коэффициенты K_k для Zn, Pb, Ga и Cr ($V > 100\%$). Вероятно, эти элементы чувствительны к изменениям физико-химических условий и накапливаются в разной степени в роренштейнах разных почв. Другие элементы (Sr, Zr, Rb, Y), у которых $V < 30\%$, не чувствительны к различию физико-химических условий в горизонтах аллювиальных почв.

По величине среднего значения коэффициента K_k все элементы можно разделить на три группы: одни концентрируются в роренштейнах, другие – нет, а третьими новообразования обеднены. К первой группе относятся Pb, As, Zn, Ni, Cu, Cr, для которых $K_k > 1$; ко второй – Sr, Nb, Ga и Y, $K_k \approx 1$; к третьей – Zr и Rb, $K_k < 1$.

Таким образом, в новообразованиях накапливаются весьма опасные элементы. При этом они концентрируются в роренштейнах в разной мере. В максимальной степени в роренштейнах накапливаются свинец, мышьяк и цинк: в среднем $K_{K_{Pb}} = 4.1$, $K_{K_{As}} = 3.2$, $K_{K_{Zn}} = 3.0$. Согласно Перельману (1975), Pb и Zn принадлежат к активным водным мигрантам. Они подвижны в кислой среде и малоподвижны в нейтральной и щелочной, в результате чего осаждаются на щелочном барьере. Но исследованные почвы не различаются по реакции среды – у почти всех она нейтральная. Эти металлы и мышьяк осаждаются главным образом на микрогеохимических барьерах вокруг новообразований. Роренштейны представляют собой пример адсорбционного микробарьера для многих элементов, закрепляющихся с участием гидроксидов железа.

Геохимическая значимость микробарьеров определяется содержанием конкреций и концентрацией в них микроэлементов. Оказывается, что только в аллювиальной почве поймы р. Ласва микробарьеры существенно влияют на геохимию Pb и Zn. В верхнем горизонте почвы доля Pb в составе роренштейнов достигает 42% от его количества в мелкозем, а доля Zn составляет 17%. В остальных почвах влияние геохимических микробарьеров несущественно из-за низкой доли конкреций.

Роренштейны, как и некоторые другие новообразования, не являются надежными хранителями токсичных микроэлементов. При кардинальной смене водно-воздушных и других условий в почве возможно разрушение роренштейнов, особенно мелких. Оценим, насколько увеличится содержание микроэлементов в мелкозем при полном разрушении роренштейнов. Оказывается, только в верхнем горизонте почвы в бассейне р. Ласва произойдет заметное увеличение содержания микроэлементов в мелкозем. Это относится к свинцу и цинку. Так, содержание Pb возрастет с 94 до 134 мг/кг, что значительно превысит ПДК (30 мг/кг). Содержание Zn увеличивается с 137 до 160 мг/кг и превысит ПДК (100 мг/кг). В остальных аллювиальных почвах вклад микроэлементов, депонированных в роренштейнах, при их полном разрушении не окажет заметного влияния на загрязненность мелкозема.

Не осаждаются на микроадсорбционных барьерах стронций, ниобий, галлий, иттрий. Обеднение роренштейнов цирконием и рубидием связано с относительным их накоплением в мелкозем, вероятно, в составе грубодисперсных фракций.

ГЛАВА 8. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ТОРФЯНЫХ ПОЧВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПРОДУКТОВ НЕФТЕДОБЫЧИ

Болотные ландшафты, занимающие около 40% территории Среднего Приобья, испытывают антропогенное воздействие за счет расширения нефтедобычи, увеличения протяженности коммуникаций, износа трубопроводной сети на давно освоенных месторождениях, многие из которых расположены как раз в наиболее заболоченных районах. При этом на торфяную почву влияют не только углеводороды нефти, но и сопутствующие минеральные вещества (Иларионов, 2004, Солнцева, 1998), среди которых есть как макроэлементы (K, Mg, Ca, P, S), так и тяжелые металлы.

Давно установлено, что в составе нефти всегда присутствуют два тяжелых металла: никель и ванадий (Органическая геохимия, 1974). Не удивительно, что ими обогащены тонкие частицы аэральных выбросов ТЭЦ, работающих на нефти (Jang et al., 2007). Позже были выявлены и другие тяжелые металлы: хром и цинк (Пиковский, 1993). Широкий набор тяжелых металлов обнаружен в составе субмикроскопических частиц аэральных выбросов нефтеперерабатывающих заводов и тепловых электростанций, работающих на нефти (Banat et al., 2006, Wang et al., 2010). Так, в составе аэральных выбросов Тайваньской ТЭЦ, сжигающей нефть, выявлены As, Cd, Cr, Ni, Pb (Wang et al., 2010).

В местах добычи нефти почвы загрязняются также компонентами минерализованных промышленных стоков, буровых растворов и шламов (Иларионов, 2004). Все они содержат примеси, хотя их состав иной, чем в нефти. Так, в амбары поступают хлоридно-кальциевые рассолы, обогащенные Ca, Fe, Mn, Pb, Sn, Cu, Ba (Черников, 2002). Отходы бурения, включающие шламы и пластовые воды, провоцируют «техногенный галогенез» (Солнцева, 1998). Одновременно в поч-

вах накапливаются металлы Ba, Zn, Cu (Дорожукова, Янин, 2006). Набор элементов-поллютантов может быть различным в местах разлива разных видов нефти и складирования буровых растворов и шламов.

Сильное загрязнение нефтью выражается в образовании битумной корки на поверхности почвы, а слабое – такой корки не дает. Засоление почв также может быть разным. Почвы засоляются сильно в зоне влияния шламовых амбаров, куда складировуют хлоридно-кальциевые рассолы, или же сразу после разлива пластовых вод. С течением времени в местах разлива пластовых вод засоление снижается. Мы изучали почвы сильного засоления в районе шламовых амбаров и слабого засоления в местах старого разлива пластовых вод. В рамках такого разделения и дано описание химического состава загрязненных почв в настоящей главе.

Накопление макроэлементов и микроэлементов (Mn, Cu, Zn, Ni) в верховых торфах, обедненных элементами питания, может при определенной концентрации положительно повлиять на растительность. Есть данные и о положительном действии лантанидов (Переломов, 2007). В то же время агрохимическое влияние тяжелых металлов (Sr, Ba, Cr, Pb) следует рассматривать как отрицательное.

Нефть и нефтепродукты являются мощным источником загрязнения природы. В местах добычи нефти изменяются все компоненты окружающей среды: почвы, биота, подземные и поверхностные воды, воздух. При этом компоненты среды страдают в разной степени. Это отражается на структуре расходов на их охрану. В США при разведке и добыче нефти расходы на охрану почв, воздуха и воды соотносятся как 1:5:35 (Солнцева, 1998). То, что расходы на охрану водных ресурсов в 35 раз превышают расходы на охрану почв, говорит об особой важности для человека сохранения чистых вод. Их загрязнение приводит к гибели водной флоры и фауны, а также болезням людей, пьющих загрязненную воду. При загрязнении воды контаминанты, распространяясь

далеко от источника, наносят вред на большой территории: локальное загрязнение превращается в региональное. В рассматриваемом регионе уже загрязнены не только крупная река Обь, но и подземные воды Среднеобского бассейна, где обнаружены в повышенном количестве Fe, Ba, Cl, Br, Cu, Pb (Солнцева, 1998). Важно подчеркнуть, что многие тяжелые металлы, которые очень опасны в воде, теряют в почве свою подвижность и токсичность (Водяницкий, 2012; Crompen-tuijn et al., 1997) благодаря прочному закреплению органическими и минеральными фазами. Очевидно, что состояние водных ресурсов в огромной мере зависит от буферности почв. Сохранение в почве какого-то количества привнесенных элементов предотвращает загрязнение поверхностных и природных вод.

Оценивая загрязнение в районах нефтедобычи, важно подчеркнуть зависимость его от типа почв. В минеральных почвах с высоким фоновым содержанием металлов превышение фона часто оказывается незначительным (Fiedler et al., 2009). Гораздо сильнее загрязняются торфяные почвы с низким фоновым содержанием тяжелых металлов. В первую очередь это относится к верховым торфам с низкой зольностью. Загрязнение выражается в сильном росте зольности верхового торфа.

Мало изучены до сих пор некоторые особенности засоления верховых болот в результате разливов нефти и пластовых вод. При техногенном засолении болотных почв главное внимание уделяют хлоридам, сульфатам и Na (Солнцева, 1998). Роль остальных галогенов в засолении торфов слабо исследована. Между тем, бром – неотъемлемый компонент рассолов нефтяных месторождений. В качестве тяжелой жидкости применяют броморганические соединения (Гринвуд, Эрншо, 2008). В нефтяных рассолах содержится до 10 мг Вг/л (Иванов, 1994–1997).

При бурении скважин используют барит $BaSO_4$, в результате болота в районе нефтедобычи загрязняются Ba и други-

ми щелочноземельными металлами (Дорожукова, Янин, 2006). Вред экосистемам Западной Сибири наносится металлами в составе нефти, пластовых вод, сточных буровых растворов, среди них: V, Ba, Cu, Pb, Cd, Ni, Cr, Zn (Арестова и др., 2006). В золе выживших растений многократно возрастает содержание тяжелых металлов, галогенов, щелочных и щелочноземельных металлов (Солнцева, 1998). Растения, как и почвы – главные депонирующие среды, определяющие скорость и характер миграции элементов в биосфере. Грунтовые и поверхностные воды, куда сносятся все поллютанты, наиболее уязвимы перед химическим загрязнением (Арестова и др., 2006).

Таким образом, под влиянием нефтедобычи в торфяных почвах образуются сильные техногеохимические аномалии. На их территории изменена не только органическая фаза (что к настоящему времени достаточно хорошо изучено), но и минеральная. В связи с этим, возникает вопрос, как меняется зольность и элементный состав торфяных почв на территории техногеохимических аномалий? Ответ на этот вопрос необходим для характеристики и прогноза экологической ситуации в болотных ландшафтах. Исследования проводили при участии С.Я. Трофимова, Н.А. Аветова и Е.А. Шишконокаковой.

Фоновая территория. Состав верховых торфов в средней тайге Среднего Приобья изучали на основании двух источников.

Во-первых, использовали данные о химическом составе фонового верхового торфа (разр. 1). Территория фонового участка (разр. 1) лежит за пределами месторождения в 40 км от места разлива нефти. Образцы отбирали в мочажине олиготрофного грядово-крупномочажинного комплекса, со сходными с загрязненным участком условиями. Общее поективное покрытие (ОПП) травяно-кустарничкового яруса 10–15%. Образцы торфа отбирали буром с глубин 0–20, 20–70 и 70–100 см.

Во-вторых, использовали данные об условно фоновом торфе на территории складирования и переработки шламов нефтедобычи (точка 1.1). Эта точка рассматривается как «условно фоновая», ее условность объясняется тем, что находится сравнительно недалеко – на расстоянии 86 м от шламового амбара. Образцы торфа отбирали с глубины 0–20 см. Углеводородами условно фоновый торф загрязнен слабо, их содержание не превышает общий фон районов нефтедобычи Среднего Приобья.

Химический состав золы верховых торфов средней тайги Среднего Приобья, где вели исследования, сравнивали со средним содержанием элементов в золе верховых торфов южной тайги Среднего Приобья, где Нечаевой и др. (2010) изучено большое число образцов торфа ($n = 150$). Содержание элементов в торфе в целом определяли в верховом торфе Васюганского болота в южной тайге Верхнего Приобья (Инишева, Езупенок, 2007, Цыбукова и др., 2000, Цыбукова и др., 2001). Для получения сопоставимых результатов мы свои данные, а также данные о торфе южной тайги Среднего Приобья (Нечаева и др., 2010), полученные на золе, которые пересчитали на содержание элементов в торфе в целом.

Участки, сильнозагрязненные нефтью. Образцы торфа отбирали на территории одного из нефтяных месторождений в восточной части Среднеобской низменности, в зоне средней тайги. Отличительная особенность болот таежной зоны Западной Сибири – абсолютное доминирование (более 90%) биогеоценозов верхового (олиготрофного) типа (Аветов, Шишконокова, 2010). Здесь распространены сосново-кустарничково-сфагновые (рямы), грядово-мочажинные и озерково-грядово-мочажинные болота.

Загрязненный торф отбирали на участке 100 олиготрофного грядово-мочажинного комплекса. На проходящем по его территории нефтепроводе, транспортирующим сырую неочищенную нефть, около 10–15 лет тому назад произошла сильная авария. Нефть разлилась по мочажине и прилегаю-

щей к ней гряде. Рекультивация на участке аварии не проводилась.

Образцы торфа отбирали буром из четырех точек с разным загрязнением с глубины 0–20, 20–70 и 70–100 см в зонах первичного и вторичного загрязнения торфа. На этих же площадках размером $2 \times 2 \text{ м}^2$ определяли общее проективное покрытие растительности, на участках с восстановившейся или сохранившейся растительностью проводили геоботанический анализ. Вскрыто три разреза.

Разр. 2 – в центре разлива. На поверхности сплошная смолисто-асфальтеновая корка. ОПП = 0%.

Разр. 3 – на гряде высотой 40–50 см. ОПП = 0%. Поверхность покрыта шная смолисто-асфальтеновой коркой.

Разр. 4 – на периферии в 15 м от центра разлива. Центр мочажины. На поверхности смолисто-асфальтеновая корка. ОПП 15–18%. Растительность сильно угнетена, генеративные органы не развиты.

Участки, загрязненные нефтью и буровыми сточными водами. Объекты подбирались по принципу различия загрязнителей: как преимущественно загрязненные нефтью, так и пластовыми водами. Были выбраны четыре ключевых участка. При этом каждый из объектов в момент отбора проб был на разной стадии самовосстановления: загрязненные недавно (до четырех лет) на начальной стадии восстановления, а загрязненные давно (свыше 10 лет) на продвинутой стадии. На каждой площадке определяли общее проективное покрытие.

Все ключевые участки (кроме площадки 09) относятся к группе средне- и слабозагрязненных, на них произошло самовосстановление растительности, а корки битуминизированной нефти занимают менее 10% участка. Рекультивацию на загрязненных участках не проводили. На участке 09 был свежий разлив нефти.

Анализ показал, что зольность торфов на загрязненных участках гораздо выше фоновой – зольность чистого верхового торфа всего 1–2%. Между тем, содержание золы в за-

грязненной почве достигает 47%, что определяет во многом загрязненность торфа химическими элементами.

На участке 09 в год исследований был разлив сырой нефти с компонентами бурового раствора. Участок представляет антропогенно эвтрофицированный олиготрофный грядово-мелкомочажинный комплекс. На участке изучены две точки 41 и 42. Точка 41 находится в центре разлива, в месте, осушенном канавой. Здесь изменения растительности наименьшие и сохранились элементы исходного олиготрофного грядово-мочажинного комплекса; ОПП = 65%. Точка 42 находится в конусе выноса нефти в подтопленном водой месте. На этой олиготрофной торфяной нарушенной почве, содержащей песчаный грунт, растительность угнетена, а ОПП снижается до 25%.

Участок 60, давно загрязненный нефтью, представляет собой болотный олиготрофный озерково-грядово-мочажинный комплекс. На нарушенной части растительность восстановилась. Общее проективное покрытие ОПП 60–70%. Почва олиготрофная торфяная нарушенная. Изучены три точки 16, 18 и 19. В точке 16 на берегу озерка в ложбине почва загрязнена мазутом. Растительность изменилась – появились эвтрофные и мезоэвтрофные виды растений. Точка 18 на периферии разлива в 20 м от берега озерка отделена от центра разлива невысокой до 15–20 см грядой. Здесь также появились эвтрофные и мезоэвтрофные виды. Точка 19 выбрана в мочажине, здесь состав растительности не отличается от фоновой.

Участок 73 давно (свыше 5 лет) загрязнен нефтью, на поверхности частично сохранилась смолисто-асфальтеновая корка. Участок представляет вторичное пушицевое болото, образованное на олиготрофном сосново-кустарничково-сфагновом комплексе. На нарушенной части растительность восстановилась. Изучены две точки 24 и 25. На почве в точке 24 из-за разлива нефти исходных видов растительности не сохранилось. Точка 25 находится в эвтрофизированной части

ряма. Здесь исходные виды сохранились, к ним примешиваются мезо- и эвтрофные виды.

Участок 86 недавно загрязнен пластовыми водами. Почва представляет антропогенно эвтрофицированный олиготрофный грядово-среднемочажинный комплекс. Изменения растительности значительные и коснулись видового состава всех ярусов биоценоза. Точка 39 взята на гряде высотой 30 см, здесь ОПП травяно-кустарничкового яруса 30–35%. Точка 38 расположена в мочажине, здесь ОПП травяно-кустарничкового яруса 40%, растения угнетены сильно.

Участки, загрязненные шламами амбаров. Амбары отличаются возрастом существования: один из них образовался недавно – 2 года назад, два другие давно – 30–40 лет тому назад. Для нейтрализации высокоактивных шламов к ним добавляют цемент, образуется буролит, используемый для строительства дорог. Внесение цемента меняет геохимическую обстановку вблизи старых амбаров. Поэтому можно говорить, что торф около нового амбара на участке 10 загрязнен шламами, а вблизи старых амбаров на участках 30 и 40 – преимущественно цементом.

Участок 10. Верховое болото представлено грядово-среднемочажинным комплексом. Торф изучали на двух площадках. Образец 1.3 отобран в буферной зоне в 23 м от шламового амбара. Площадка 1.4 находится в импактной зоне рядом со шламовым амбаром; здесь отобрали два образца: 1.4м – в мочажине и 1.4г – на гряде.

Участок 30. Вторично эвтрофизированное сосново-кустарничково-сфагновое болото. Возраст амбара 30–40 лет. В настоящее время сброс бурового шлама в амбар прекращен. Вблизи амбара разлита нефть, что определило восстановительные условия на участке: вблизи амбара содержится до 20.5% нефти, на удалении от него – 0.3% нефти. Торф изучали на трех площадках. Образец 3.1 отобран в дальней буферной зоне в 140 м от шламового амбара. Образец 3.2 взят в ближней буферной зоне в 95 м от шламового амбара.

Образец 3.3 – в импактной зоне рядом со шламовым амбаром.

Участок 40. Вторично эвтрофизированное сосново-кустарничково-сфагновое болото. Возраст амбара 30–40 лет. В настоящее время сброс бурового шлама в амбар прекращен. Торф изучали на двух площадках. Образец 4.2 отобран в буферной зоне в 60 м от шламового амбара. Образец 4.3 отобран в импактной зоне рядом со шламовым амбаром.

Исследования проводили 1–15 августа 2010 г. На каждой площадке определяли общее проективное покрытие растительности. Со всех пробных площадок методом конверта с глубины 0–10 см отбирали образцы торфа, высушивали до воздушно сухого состояния, а затем прокаливали в муфеле.

Уже первичный анализ полученных данных выявил важное обстоятельство: разделение в поле техногеохимических аномалий на буферные и импактные зоны не подтвердилось по результатам химического состава торфа. Приведем только один пример несоответствия. В импактной зоне вблизи амбара 30 содержание Cu и Pb в золе торфа оказалось ниже, чем в буферных зонах!

Таким образом, территории техногеохимических аномалий отличаются хаотическим, мозаичным перераспределением химических элементов. Это подтверждается и аномально высоким варьированием коэффициентов вариации ряда элементов ($V > 100\%$) на территориях техногеохимических аномалий.

Статистический анализ состоял в подсчете среднего содержания M каждого из химических элементов в пределах своей аномалии и подсчете ошибки среднего m . Затем сравнивали среднее содержание каждого элемента на своей аномалии с его содержанием на фоне и на другой аномалии. Достоверность различия среднего содержания элемента оценивали по t -критерию Стьюдента: оно должно превышать критическое значение $t_{кр}$ при $P = 0.95$. Оказалось, что по t -критерию среднее содержание большинства элементов в зо-

ле торфов вблизи старых амбаров 30 и 40 различается недостоверно. Поэтому, в дальнейшем химический состав торфов на участках 30 и 40 объединен в единую выборку – старых техногеохимических аномалий. Таким образом, мы анализировали химический состав техногеохимических аномалий, различая их по возрасту: молодую вблизи нового амбара 10 и обе старые вблизи старых амбаров 30 и 40.

Методика химического анализа. Поскольку концентрация большинства химических элементов в торфе низка, его озоляли, после чего их содержание в золе торфа определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе Респект (Savichev, Vodyanitskii, 2009). К сожалению, на этом приборе нельзя определять содержание Na. В некоторых образцах измеряли количество Na на приборе Tefa-6111. Содержание тяжелых галогенов Br и I определяли в сильнозагрязненном торфе, где их содержание в золе превышает 4–5 мг/кг. Таким образом, появляется возможность изучать содержание галогенов Cl, Br и I.

В некоторых образцах золы торфа сильнозагрязненной нефтью и покрытого смолисто-асфальтеновой коркой удалось определить содержание опасного компонента нефти – ванадия. В минеральных почвах определение ванадия рентгенофлуоресцентным методом невозможно из-за искажающего влияния высокого содержания Ti. Определение V ограничивается двумя факторами. Во-первых, при времени накопления спектра 350–400 с его можно обнаружить при концентрации свыше 100 мг/кг. Во-вторых, перекрытием линий VK_{α} и TiK_{β} . Экспериментально измеренное соотношение интенсивностей линий TiK_{β} : TiK_{α} в почвах составляет 0.14 ± 0.03 , причем разброс значений обусловлен матричным эффектом. Надежные интенсивности линий ванадия K_{α} можно получить только при определенном соотношении ванадия и титана: $V > 0.06 Ti$. Почти во всех минеральных почвах это неравенство не выполняется. Но в золе загрязненных торфов, благодаря относительно высокому содержанию диагностика

V становится возможной, хотя только при концентрации свыше 300 мг V/кг. Это позволило нам определить содержание ванадия в золе торфов со смолисто-асфальтеновой коркой. В фоновом образце содержание ванадия слишком низко для рентгенофлуоресцентного анализа. Для ориентировочной оценки обогащенности торфяных почв ванадием было использовано его фоновое содержание в торфах Приобья – 90 мг/кг по данным Е.Г. Нечаевой и др. (2010).

Важный показатель минерального загрязнения – рост зольности верхового торфа. Зольность фонового торфа очень низкая и не превышает 3%. В результате загрязнения отходами нефтедобычи зольность значительно возрастает. В дальнейшем будем условно считать зольность верхового торфа низкой – до 10%, средней – от 10 до 30%, высокой – свыше 30%.

Содержание химических элементов в почвенном профиле зависит от двух важнейших факторов: состава контаминантов и срока давности загрязнения. Состав контаминантов очень важен, так как в местах добычи нефти в почву попадают экзогенные вещества, различающиеся по свойствам. Очень грубо их можно разделить на два класса: нефть и солевые рассолы. Обычно они присутствуют совместно. Но соотношение между ними различное, и это определяет характер загрязнения и миграции химических элементов. Химический анализ золы загрязненных торфов позволяет установить доминирование в почве нефти или минеральных солей.

Так как постепенно идет очистка почвы, то второй важнейший фактор – срок давности загрязнения. Органические компоненты нефти со временем окисляются, хотя и неравномерно: быстро окисляются легкие фракции, тогда как доля тяжелых, битуминозных возрастает. Одновременно накапливаются фосфор и сера, способствующие закреплению многих металлов. Накопление фосфора возможно за счет использования ингибиторов отложения солей в трубах на основе

фосфорорганических соединений. Кроме того, в нефти всегда имеется сера, в Западной Сибири нефть в среднем содержит 0.9% серы (Солнцева, 1998). Благодаря аккумуляции серы, в нефтезагрязненных почвах, отношение Cl:SO₃ гораздо ниже, чем в почвах, загрязненных буровыми сточными водами. Отношение Cl:SO₃ меняется при самовосстановлении почвы: со временем сера накапливается относительно хлора благодаря большей устойчивости сульфатов, чем хлоридов при низкой температуре.

Химические критерии загрязнения почв. Доминирование в почве небольшого количества нефти или минеральных солей можно выявить на основе химического анализа торфов. Как известно, неотъемлемым спутником нефти является Ni, а солевых растворов – Br. В результате по отношению Ni:Br в золе загрязненного торфа можно судить о современном характере загрязнения. Отношение Ni:Br >1.5 характеризует участок, преимущественно загрязненный нефтью, при отношении Ni:Br < 0.7 – соевыми растворами, а при 0.7 < Ni:Br < 1.5 – загрязнение смешанное. На участках сильного нефтяного загрязнения, где на поверхности торфа образуется смолисто-асфальтеновая корка, в золе отношение Ni:Br достигает 30 и иногда даже выше. Отношение Ni:Br способно характеризовать и другие виды загрязнения. При сильном засолении торфа шламами отношение Ni:Br снижается до < 0.4.

Но одного такого критерия для характеристики загрязнения почв не достаточно. При анализе химического состава золы загрязненных торфов, мы обратили внимание на сильное варьирование содержания многих элементов. Это говорит о неоднородности выборок, включающей объекты разного состава. Для повышения однородности каждую из выборок (почвы, загрязненные нефтью, буровыми пластовыми водами или шламами) делили на две группы в зависимости от давности загрязнения, то есть от степени восстановления торфяных почв. Было бы желательно иметь химический по-

казатель степени восстановления загрязненных торфяных почв. В качестве такого показателя можно использовать соотношение галогенов. В первую очередь из почвы вымывается высоко подвижный Cl, тогда как содержание более тяжелого Br сокращается в меньшей степени или вовсе сохраняется. Таким образом, отношение Cl:Br в золе торфа способно отражать степень его очистки от загрязнений отходами нефтедобычи. Чем больше уменьшилось отношение Cl:Br, тем чище стала почва, сильнее освободилась от контаминантов. Отношение Cl:Br в торфе со смолисто-асфальтеновой коркой достигает 100 и более. В то же время в торфе, значительно освободившемся от пластовых вод оно снижается с 82 до 9.

Разделение объектов по давности техногенного воздействия могло бы помочь выявить влияние фактора времени на характер загрязнения торфяных почв. Однако у нас нет данных об изменении состава торфа на загрязненном объекте с течением времени. Сравнение «разновозрастных» объектов неизбежно осложняется неопределенностью за счет различия исходных природных особенностей почв, а также степени и характера загрязнения. Поэтому можно считать, что подгруппы различаются степенью загрязнения, обусловленной рядом факторов, в том числе и временем самовосстановления почвы.

Кроме того, содержание контаминантов в загрязненном торфе зависит от микрорельефа поверхности и глубины отбора проб.

По величине *t*-критерия Стьюдента оценивали достоверность отличия среднего содержания каждого из химических элементов в двух группах от фонового, а также – различия между собой.

Показатель обогащенности тяжелого металла в загрязненном торфе относительно фона $K_{об}$ определяли из выражения:

$$K_{об} = C_{загрязнение} : C_{фон},$$

где $C_{загрязнение}$ и $C_{фон}$ – содержание тяжелого металла в золе загрязненного и фонового торфов.

Показатель профильного распределения тяжелого металла в торфе R определяли из выражения:

$$R = C_{70-100} : C_{0-20},$$

где C_{70-100} и C_{0-20} – содержание тяжелого металла в нижнем и верхнем слоях торфа. При $R > 1$ металл накапливается в нижней толще торфа, а при $R < 1$ – в поверхностном слое.

Фоновый химический состав верховых торфов в Среднем Приобье

Оценить техногенное воздействие можно только, имея представление об исходном химическом составе торфов в зоне нефтедобычи. Сейчас определение фонового содержания химических элементов в местных торфах сопряжено с трудностями, поскольку некоторые особо подвижные поллютанты распространились на большое расстояние. Формальный выбор в поле «условного фона» на основе хорошего состояния растительности, оказывается грубым и часто не выдерживает проверки при химическом анализе торфа. Необходимость же знания максимально точного фона связана с распространением как положительных, так и отрицательных природных геохимических аномалий. Без этого высокие содержания некоторых элементов можно считать результатом загрязнения, хотя на самом деле они отражают природную положительную геохимическую аномалию. Также важно выявить и отрицательные природные геохимические аномалии: в них накопление некоторых техногенных элементов может улучшать питание растений (Обухов, 1990). В данном разделе мы попытались дать геохимическую характеристику верховых торфов в средней тайге Среднего Приобья и сравнить ее с южной тайгой Среднего и Верхнего Приобья.

Химический состав торфов Среднего Приобья изучен недостаточно. Верховые болота с автономным типом питания

обеднены как макро-, так и микроэлементами (Перельман, Касимов, 1999).

В табл. 43 и 44 приведено содержание химических элементов в золе верховых торфов в средней тайге Среднего Приобья по двум источникам. Несмотря на существенное расстояние (30 км) между двумя фоновыми площадками содержание большинства тяжелых металлов в золе торфов оказалось близким. Так, содержание Ba = 86–107, Sr = 114–129, Cr = 55–62, Cu = 62–55, Pb = 46–56 мг/кг. При этом нельзя сказать, что один из участков более обогащен тяжелыми металлами, чем другой. Варьирование, вероятно, связано со статистическим разбросом. Исключения представляют никель и лантаниды. Содержание никеля на ближнем фоне выше (32 мг/кг), чем на дальнем (17 мг/кг). Поэтому его усредненное фоновое содержание не очень надежно. Но, подчеркнем, что в зоне первичного загрязнения в золе торфа содержится 268–459 мг Ni/кг, и обогащенность торфа Ni не вызывает сомнения, хотя степень обогащенности, подсчитанная после нормирования по фону, может быть не очень точна. Второе исключение – лантаниды. Их сильное варьирование объясняется крайне низким содержанием в золе торфов. Так, в золе торфов содержится La = 2–4 мг/кг, тогда как кларк литосферы 35 мг/кг, а Ce = 3–6 мг/кг при кларке литосферы 66 мг/кг.

Рассмотрим содержание галогенов. Условный фон в точке 1.1 заметно ими загрязнен. Содержание хлора составляет 1.7, против 0.07% на удаленном фоне; содержание брома и йода составляет 29 и 28 мг/кг, тогда как на удаленном фоне эти галогены ниже предела обнаружения.

Данных по галогенам в верховом торфе южной тайги Верхнего Приобья мало. Содержание брома в нем высокое – 9–26 мг/кг (Инишева, Езупенок, 2007, Цыбукова и др., 2000), это значительно выше, чем в фоновом торфе средней тайги Среднего Приобья, где его содержание ниже предела обнаружения. Несмотря на ограниченность информации, можно

Таблица 43. Содержание макроэлементов и галогенов в фоновых торфах Приобья, %, Br и I, мг/кг

| Регион | Болото | Зола | Fe ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | K ₂ O | MgO | CaO | Cl | Br | I |
|--------------------------|--------------------------|------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-------|-------|------|------|------|
| Ср. тайга Ср. Приобье | Усл. фон 1.1 | 3.6 | 2.69 | 3.17 | 2.18 | 15.12 | 3.32 | 13.69 | 1.72 | 29 | 28 |
| | Фон | 1.7 | 2.62 | 3.24 | 2.99 | 2.23 | 1.86 | 5.38 | 0.07 | н.д. | н.д. |
| | Среднее | – | 2.64 | 3.22 | 2.79 | 5.45 | 2.23 | 7.46 | 0.48 | 29 | 28 |
| | Обь-Иртышье ¹ | 6.0 | 8.3 | н.д. | н.д. | н.д. | 2.30 | 6.3 | н.д. | н.д. | н.д. |
| Ю. тайга Ср. Приобье | Усл. фон 1.1 | – | 0.097 | н.д. | н.д. | 0.54 | 0.12 | 0.49 | н.д. | 1.04 | 1.0 |
| | Фон | – | 0.044 | н.д. | н.д. | 0.038 | 0.032 | 0.09 | н.д. | н.д. | н.д. |
| | Среднее | – | 0.06 | н.д. | н.д. | 0.16 | 0.05 | 0.19 | н.д. | н.д. | н.д. |
| | Обь-Иртышье ¹ | – | 0.36 | н.д. | н.д. | н.д. | 0.14 | 0.38 | н.д. | н.д. | н.д. |
| Ю. тайга Верхнее Приобье | Васюганье ² | – | 0.33 | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | 0.36 | н.д. | 9.0 | н.д. |
| | Васюганье ³ | – | 0.72 | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | 1.50 | н.д. | 26 | н.д. |
| | Среднее | – | 0.39 | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | 0.52 | н.д. | 11 | н.д. |

Примечание. Здесь и в табл. 44: ¹ Нечасва и др., (2010); ² Инишева, Езупенок, (2007); ³ Цыбукова и др., (2010, 2011); н.д. – нет данных.

Таблица 44. Содержание тяжелых металлов и лантанидов в фоновых торфах Приобья, мг/кг

| Регион | Болого | Ва | Волого | Ср | Мп | Сг | Ни | Су | Зн | Зг | Рб | У | Ла | Се |
|--------------------------|--------------------------|------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| Ср. тайга Ср. Приобье | Усл. Фон 1.1 | 80 | 100 | 2100 | 34 | 19 | 55 | 447 | 68 | 56 | 8 | 2 | 3 | |
| | Фон | 86 | 114 | 757 | 62 | 32 | 48 | 278 | 91 | 76 | 12.3 | 2.7 | 4 | |
| | Среднее | 84 | 110 | 1093 | 55 | 29 | 50 | 320 | 85 | 71 | 11.2 | 2.5 | 3.7 | |
| | Обь-Иртышье ¹ | 1000 | 400 | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | |
| Ю. тайга Ср. Приобье | Усл. Фон 1.1 | 2.88 | 3.6 | 76 | 1.22 | 0.68 | 1.98 | 16 | 2.45 | 20 | 0.29 | 0.07 | 0.11 | |
| | Фон | 1.46 | 1.9 | 13 | 1.05 | 0.54 | 0.82 | 5 | 1.56 | 1.3 | 0.21 | 0.05 | 0.07 | |
| | Среднее | 1.82 | 2.33 | 29 | 1.09 | 0.58 | 1.11 | 8 | 1.78 | 1.5 | 0.23 | 0.05 | 0.08 | |
| | Обь-Иртышье ¹ | 60 | 24 | 96 | 6 | 2.4 | 4.8 | 18 | 13.8 | 6/3 | н.д. | н.д. | н.д. | |
| Ю. тайга Верхнее Приобье | Васюганье ² | 75 | 60 | н.д. | 1.55 | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | 0.64 | 2.79 | |
| | Васюганье ³ | 73 | 123 | н.д. | 18 | н.д. | н.д. | 85 | н.д. | н.д. | 1.32 | 5.25 | н.д. | |
| | Среднее | 74 | 69 | н.д. | 3.9 | н.д. | н.д. | 85 | н.д. | н.д. | 1.32 | 1.30 | 2.79 | |
| | Воздушно-сухой торф | | | | | | | | | | | | | |

предположить, что верховые торфа Верхнего Приобья значительно богаче галогенами, чем торфа средней тайги Среднего Приобья.

При сравнении содержания СаО в воздушно сухих торфах выявилась такая картина. Фоновый торф средней тайги Среднего Приобья обеднен кальцием – в нем всего 0.09% СаО. Это значительно ниже содержания в торфах южной тайги Среднего и Южного Приобья: 0.4–1.5% СаО (Инишева, Езупенок, 2007, Нечаева и др., 2010, Цыбукова и др., 2000).

Аналогичная ситуация с Zr и Pb. В торфе среднего Приобья содержится в среднем 2 мг Zr/кг, тогда как в торфе южной тайги – 14 мг Zr/кг. Тоже и со свинцом: в торфе среднего Приобья содержится в среднем 1.5 мг Pb/кг, тогда как в торфе южной тайги – 6 мг Pb/кг.

Мы построили зависимости усредненного содержания металлов в верховом воздушно сухом торфе в трех регионах Приобья в направлении с северо-запада на юго-восток: от средней тайги к южной тайге Среднего Приобья и затем к южной тайге Верхнего Приобья (рис. 43). Отчетливо видно, что верховой торф в этом направлении последовательно обогащается многими металлами. Соответственно, можно считать, что верховой торф средней тайги Среднего Приобья представляет собой сильную отрицательную геохимическую аномалию большого ряда металлов и галогенов.

Обсудим причину образования сильной отрицательной геохимической аномалии металлов в болотах средней тайги Среднего Приобья, весьма заметную при сравнении с торфами Верхнего Приобья. Подчеркнем, что региональные различия отмечены ранее в верховых болотах европейской части России (Ефимов, 1986). Больше всего цинка и марганца находится в торфах Уральского региона. Здесь обогащение торфа явно обязано влиянию металоносных Уральских гор, за счет выпадения обогащенной металлами пыли. Ту же картину, но еще более выразительную, мы видим в Западной

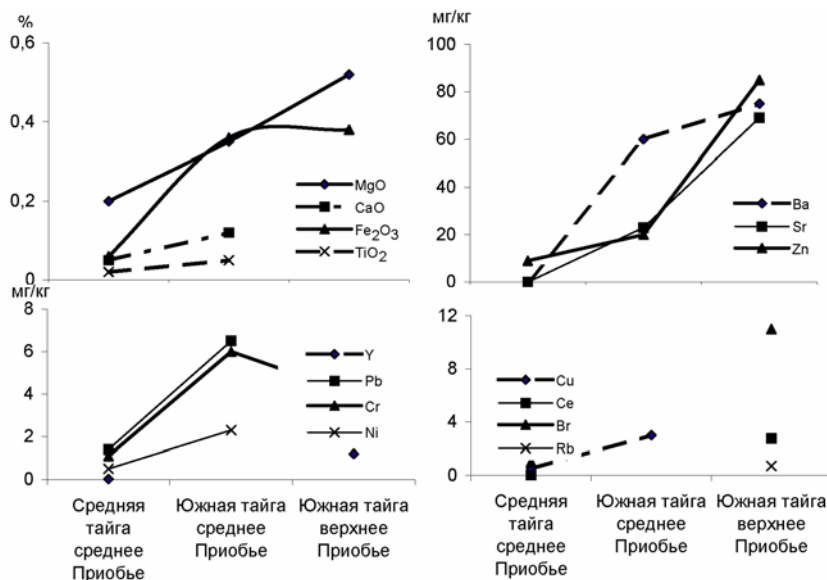


Рис. 43. Усредненное содержание химических элементов в воздушно-сухом торфе Приобья.

Сибири. Верховые торфа в предгорной части Верхнего Приобья по сравнению со Средним Приобьем обогащены очень многими металлами. Среди макроэлементов это Ca, Fe; галогенов – Br; щелочных металлов – Rb, Ba, Sr; среди тяжелых металлов – Cr, Zn, Ni, Nb; лантанидов – La и Ce. Налицо явное и разностороннее влияние на химический состав торфов гор юга Сибири. Но расположенные на значительном расстоянии от горных систем болота средней тайги Среднего Приобья лишены этого источника аэрального обогащения и остаются обедненными металлами, многие из которых растения используют в качестве микроэлементов питания.

Таким образом, верховой торф средней тайги Среднего Приобья представляет собой сильную отрицательную геохимическую аномалию многих металлов по сравнению с торфом южной тайги Среднего и Верхнего Приобья. Вероятно, в южной тайге сказывается близость горных систем

(Алтай, Салаирский кряж, Кузнецкий Алатау), и аэральный перенос пыли способствует обогащению многими металлами верховых болот, процесс, который недостижим для удаленного Среднего Приобья. При контроле загрязнения торфов в районе нефтедобычи необходимо учитывать, что обогащение торфа некоторыми техногенными элементами восполняет природный их дефицит.

Загрязнение нефтью, сопровождаемое образованием смолисто-асфальтеновой корки

В табл. 45 включены значения зольности, ОПП и содержание тяжелых металлов в золе торфа. У торфа сильно загрязненного нефтью и покрытого смолисто-асфальтеновой коркой, зольность по сравнению с фоном возрастает незначительно и не превышает 6%. Очевидно, что доминирует сильное органогенное, но не минеральное загрязнение торфа.

В золе торфа среднее отношение Ni:Br = 40, это очень высокое значение подтверждает загрязнение нефтью. Второй важный химический показатель отношение Cl:Br в золе торфа говорит о степени сохранности экзогенных веществ в торфе. Отношение Cl:Br варьирует от 20 до 200, составляя в среднем 105. Высокое значение отражает сохранность потенциально подвижного хлора и означает, что восстановления торфа нет.

Коэффициенты обогащенности тяжелыми металлами золы торфа по сравнению с фоном даны в табл. 46. Согласно значений коэффициентов обогащенности $K_{об}$, в верхнем слое торфа накопились семь металлов, расположенные в следующем порядке:

$$V (17) > Ni (14) > Sr (8) > Ba (6) = La (6) > Ce (3) = Zr (3).$$

Выделяются четыре металла, сильно загрязняющих золу торфа: «битумофилы» V и Ni и тяжелые щелочноземельные металлы: Sr и Ba. Как и следовало ожидать, в наибольшей степени в торфе накапливаются ванадий и никель, входящие в состав порфиринов нефти (Органическая геохимия, 1974).

Таблица 45. Содержание тяжелых металлов в золе торфов, сильнозагрязненных нефтью, на участке 100, мг/кг

| № образца | Глубина, см | ОПП Зола | | Ba | Sr | V | Cr | Ni | Cu | Zn | Zr | Pb | Y | La | Ce |
|----------------------------|-------------|----------|-----|-----|------|------|-----|-----|----|-----|-----|-----|----|----|-----|
| | | ОПП | % | | | | | | | | | | | | |
| Центр разлива. Разр. 2 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | 0-20 | 0 | 2.8 | 549 | 912 | 2130 | 164 | 315 | 28 | 94 | 218 | 107 | 17 | 34 | 16 |
| 5 | 20-70 | | 1.8 | 571 | 2739 | 900 | 62 | 94 | 85 | 387 | 80 | 97 | 19 | 9 | 10 |
| 6 | 70-100 | | 1.9 | 385 | 2022 | <300 | 82 | 81 | 55 | 369 | 45 | 47 | 11 | 5 | 7 |
| Гряды. Разр. 3 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | 0-20 | 0 | 5.2 | 682 | 617 | 1060 | 82 | 268 | 17 | 69 | 617 | 39 | 17 | 13 | 17 |
| 11 | 20-70 | | 3.8 | 313 | 517 | <300 | 75 | 78 | 76 | 402 | 517 | 27 | 15 | 9 | 11 |
| 12 | 70-100 | | 1.8 | 233 | 517 | <300 | 41 | 94 | 73 | 231 | 517 | 34 | 16 | 8 | 10 |
| Периферия разлива. Разр. 4 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0-20 | 7 | 2.6 | 641 | 1414 | 1290 | 48 | 459 | 8 | 134 | 174 | 81 | 15 | 9 | 10 |
| 2 | 20-70 | | 3.5 | 351 | 1482 | 560 | 116 | 40 | 39 | 300 | 72 | 96 | 11 | 5 | 5 |
| 3 | 70-100 | | 3.1 | 367 | 1960 | <300 | 137 | 48 | 42 | 665 | 80 | 90 | 11 | 5 | 7 |
| Фон | | | | | | | | | | | | | | | |
| 21 | 0-20 | 100 | 1.7 | 86 | 114 | <300 | 62 | 32 | 48 | 278 | 91 | 56 | 8 | 2 | 3 |
| 13 | 0-20 | 100 | 1.6 | 107 | 129 | <300 | 55 | 17 | 45 | 162 | 135 | 46 | 17 | 4 | 6 |
| Среднее | | | | 96 | 121 | 90* | 58 | 24 | 46 | 220 | 113 | 51 | 12 | 3 | 4.5 |

* Фоновое содержание ванадия по данным (Нечаева и др., 2010).

Таблица 46. Коэффициенты обогащенности тяжелыми металлами верхнего слоя (0-20 см) золы торфов, сильнозагрязненных нефтью, мг/кг

| № образца | Ba | Sr | V | Ni | Cr | Cu | Zn | Zr | Pb | Y | La | Ce |
|----------------------------|---------|---------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Центр разлива. Разр. 2 | | | | | | | | | | | | |
| 4 | 5.7 | 7.5 | 23.7 | 13.1 | 2.8 | 0.6 | 0.4 | 1.9 | 2.1 | 1.4 | 11.3 | 3.5 |
| Гряды. Разр. 3 | | | | | | | | | | | | |
| 10 | 7.1 | 5.1 | 11.8 | 11.2 | 1.4 | 0.3 | 0.3 | 5.5 | 0.8 | 1.4 | 4.3 | 3.8 |
| Периферия разлива. Разр. 4 | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 6.7 | 11.7 | 14.3 | 19.1 | 0.8 | 0.2 | 0.6 | 1.5 | 1.6 | 1.2 | 3 | 2.2 |
| Среднее | | | | | | | | | | | | |
| | 6.5±0.5 | 8.1±1.1 | 16.6±1.4 | 14.5±1.2 | 1.7±0.6 | 0.4±0.3 | 0.4±0.2 | 3.0±0.9 | 1.5±0.5 | 1.3±0.2 | 6.2±1.2 | 3.2±0.8 |

Крайне высокое содержание ванадия в золе: до 1000–2000 мг/кг – яркий химический «след» органогенного загрязнения нефтью.

Согласно современным данным опасность V в почвах очень велика, его токсичность выше, чем Hg (Crommentuijn et al., 1997). Опасность Ni в почвах лишь немного уступает опасности V и выше опасности As (Crommentuijn et al., 1997).

Лантаниды в торфяных почвах изучены плохо и, вероятно, что приуроченность La и Ce к нефтесодержащим поллютантам установлена впервые. Из всех лантанидов токсичность в почвах изучали только у высококларкового церия, и она оказалась низкой (Sneller et al., 2000). Учитывая сходство химических свойств, можно считать, что и другие лантаниды в почвах мало опасны. Характерно, что лантаниды на больших площадях применяют в Китае в качестве микроудобрений (Муравин, Титова; 2009; Evans, 1990; Wu, Guo, 1995). Поэтому некоторое обогащение церием и лантаном торфа при низком их фоновом содержании можно рассматривать как положительный эффект.

По характеру профилейного распределения все тяжелые металлы можно разделить на две группы. Одни из них накапливаются в верхнем, битуминозном слое торфа, другие распространяются вглубь толщи торфа.

Стронций, мигрируют вглубь толщи торфа ($R = 1.48$), а более тяжелый барий закрепляется асфальтенами в поверхностном слое торфа ($R = 0.54$).

В поверхностном слое торфа, загрязненном асфальтенами, закрепляются V и Ni ($R = 0.22$ и $R = 0.24$). Это объясняется вхождением их в состав порфиринов нефти, высокоароматических соединений, в ядре которых находятся Fe^{2+} , Ni^{2+} или V^{2+} . Благодаря такому родству Ni и V прочно закреплены в составе асфальтенов. Кроме них в поверхностном слое торфа закреплены цирконий ($R = 0.50$) и свинец ($R = 0.50$), а также лантаниды ($R = 0.44–0.77$).

Напротив, цинк и медь, образуя прочные связи с комплексонами, мигрируют с ними в глубину толщи торфа, у этих металлов показатель R достигает 4.

Загрязнение нефтью с пластовыми водами

Исследованы два ключевых участка: 09 и 60. Загрязнение нефтью ведет к отношению Ni:Vg в золе торфа выше 1.5

Как видно из табл. 47 и 48, сильное варьирование содержания многих элементов говорит о неоднородности выборки, включающей объекты разного состава. Для повышения однородности почвы обобщенной выборки поделили на две группы. В первой группе ($n = 8$) собраны образцы, загрязненные нефтью недавно. Ко второй группе ($n = 4$) относятся почвы давно загрязненные нефтью и отчасти самостоятельно восстановившиеся.

Разделение обобщенной выборки на две в зависимости от давности загрязнения делает их более однородными. Так, в обобщенной выборке коэффициент вариации Fe достигает $V = 35\%$, тогда как в подгруппах $V = 27$ и 25% , коэффициент вариации Cl в обобщенной выборке $V = 94\%$, тогда как в подгруппах $V = 62$ и 67% , коэффициент вариации P в обобщенной выборке $V = 84\%$, тогда как в подгруппах $V = 73$ и 23% . Среднее содержание (и ошибка) химических элементов в двух группах почв, различающихся по степени (сроку) загрязнения нефтью даны в табл. 49 и 50.

Участки свежего и давнего загрязнения нефтью отличаются по многим показателям. Прежде всего – по степени зольности торфа. У свежезагрязненного торфа зольность достигает 45%, при этом ожелезненностью золы в среднем достигает 11.3% Fe_2O_3 . Резкое увеличение зольности, вероятно, связано с попаданием в торф буровых сточных вод. Зольность частично восстановившегося торфа снижается до 4–8%, а ожелезненность золы – в среднем до 6.7% Fe_2O_3 .

Огромный вклад минерального загрязнения по сравнению с рассмотренным выше органогенным, выражается не только

Таблица 47. Содержание макроэлементов и галогенов в золе торфов, слабозагрязненных нефтью, %

| № об-разца | Глубина, см | Зола | Fe ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | K ₂ O | MgO | CaO | Cl | Br, мг/кг |
|---------------------------------------|-------------|------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|----------|----------|-----------|-----------|
| Свежее загрязнение | | | | | | | | | | |
| Участок № 09, точка 41, Ni : Br = 2.0 | | | | | | | | | | |
| 46 | 0-10 | 65 | 7.9 | 3.53 | 7.17 | 1.63 | 3.27 | 12.41 | 0.52 | 69 |
| 47 | 10-30 | | 15.8 | 1.56 | 3.17 | 1.61 | 1.55 | 8.10 | 0.42 | 27 |
| 48 | 30-50 | | 44.8 | 0.98 | 2.06 | 1.85 | 1.29 | 5.62 | 0.30 | 6 |
| 49 | 50-100 | | 12.8 | 0.80 | 1.74 | 1.59 | 0.36 | 6.85 | 0.65 | 42 |
| Участок № 09, точка 42, Ni : Br = 3.5 | | | | | | | | | | |
| 50 | 0-10 | 20 | 46.8 | 0.68 | 1.00 | 2.40 | 0.99 | 2.98 | 0.05 | 9 |
| 51 | 10-30 | | 24.7 | 0.54 | 1.66 | 2.32 | 1.98 | 8.13 | 0.11 | 19 |
| 52 | 30-50 | | 10.9 | 0.98 | 2.04 | 1.95 | 3.34 | 11.42 | 0.30 | 55 |
| 53 | 50-100 | | 14.0 | 2.66 | 3.09 | 3.15 | 1.07 | 8.04 | 0.18 | 88 |
| Давнее загрязнение | | | | | | | | | | |
| Участок № 60, точка 16, Ni : Br = 4.4 | | | | | | | | | | |
| 15 | 0-10 | 60 | 4.5 | 5.26 | 9.26 | 2.06 | 4.07 | 7.43 | 0.021 | - |
| 16 | 10-30 | | 3.9 | 7.44 | 5.25 | 9.39 | 0.93 | 11.97 | 0.050 | 41 |
| 17 | 30-50 | | 4.1 | 6.70 | 5.65 | 10.23 | 1.00 | 10.92 | 0.003 | 4 |
| 18 | 50-100 | | 2.1 | 8.36 | 8.13 | 9.05 | 0.76 | 19.44 | 0.041 | 89 |
| Фон, участок № 13 | | | | | | | | | | |
| 13 | 0-10 | 100 | 1.6 | 2.45 | 3.08 | 2.40 | 3.17 | 4.25 | 0.04 | - |
| 14 | 10-30 | | 1.4 | 2.71 | 3.32 | 3.89 | 1.79 | 6.53 | 0.06 | - |
| 15 | 30-50 | | 2.0 | 2.71 | 3.33 | 2.68 | 1.72 | 5.37 | 0.12 | - |
| Среднее | | | 2.62±0.1 | 3.24±0.1 | 2.99±0.5 | 2.23±0.5 | 1.86±0.2 | 5.38±0.6 | 0.07±0.02 | - |

Примечание. Прочерк – ниже предела обнаружения, для йода все значения ниже предела обнаружения.

Таблица 48. Содержание тяжелых металлов в золе торфов, слабозагрязненных нефтью, мг/кг

| № об-разца | Глубина, см | Va | Sr | Mn | Cr | Ni | Cu | Zn | Pb | Y | La | Ce |
|---------------------------------------|-------------|-------|-------|--------|-------|------|------|--------|-------|------|-------|-----|
| Свежее загрязнение | | | | | | | | | | | | |
| Участок № 09, точка 41, Ni : Br = 2.0 | | | | | | | | | | | | |
| 46 | 0-10 | 819 | 2743 | 1294 | 34 | 112 | 75 | 469 | 124 | 14 | 10 | 13 |
| 47 | 10-30 | 1113 | 1661 | 876 | 68 | 63 | 22 | 294 | 154 | 14 | 16 | 25 |
| 48 | 30-50 | 802 | 518 | 473 | 55 | 30 | 22 | 83 | 170 | 11 | 14 | 23 |
| 49 | 50-100 | 684 | 1347 | 914 | 109 | 49 | 8 | 113 | 150 | 13 | 12 | 17 |
| Участок № 09, точка 42, Ni : Br = 3.5 | | | | | | | | | | | | |
| 50 | 0-10 | 902 | 418 | 1356 | 123 | 79 | 47 | 225 | 234 | 44 | 42 | 73 |
| 51 | 10-30 | 752 | 820 | 1300 | 144 | 117 | 76 | 296 | 208 | 35 | 31 | 57 |
| 52 | 30-50 | 547 | 1108 | 1760 | 62 | 100 | 51 | 398 | 174 | 34 | 20 | 36 |
| 53 | 50-100 | 734 | 1134 | 2255 | 89 | 123 | 130 | 877 | 166 | 39 | 24 | 46 |
| Давнее загрязнение | | | | | | | | | | | | |
| Участок № 60, точка 16, Ni : Br = 4.4 | | | | | | | | | | | | |
| 15 | 0-10 | 775 | 722 | 922 | 89 | 200 | 39 | 501 | 191 | 15 | 21 | 37 |
| 16 | 10-30 | 506 | 1414 | 1155 | 96 | 109 | 73 | 522 | 98 | 16 | 12 | 19 |
| 17 | 30-50 | 614 | 1374 | 1110 | 62 | 215 | 90 | 599 | 171 | 14 | 14 | 23 |
| 18 | 50-100 | 178 | 375 | 1390 | 61 | 56 | 46 | 212 | 62 | 13 | 6 | 12 |
| Фон, участок № 13 | | | | | | | | | | | | |
| 13 | 0-10 | 107 | 129 | 860 | 55 | 17 | 45 | 162 | 135 | 17 | 4 | 6 |
| 14 | 10-30 | 79 | 102 | 767 | 27 | 32 | 53 | 235 | 75 | 10 | 2 | 3 |
| 15 | 30-50 | 73 | 111 | 643 | 103 | 46 | 45 | 437 | 64 | 10 | 2 | 3 |
| Среднее | | 86±10 | 114±8 | 757±63 | 62±22 | 32±8 | 48±3 | 278±82 | 91±22 | 12±2 | 3±0.6 | 4±1 |

Таблица 49. Среднее содержание (и ошибка) макроэлементов и галогенов в золе торфов, слабозагрязненных нефтью (%), Br и I, мг/кг) и значения *t*-критерия Стьюдента, отражающего различие средних по вариантам

| Загрязнение нефтью | Fe ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | K ₂ O | MgO | CaO | Cl | Br | <i>t</i> _{кр} |
|---|--------------------------------|-------------------------------|--------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|-------|------------------------|
| Свежее (Fe ₂ O ₃ ср > 8%) | 11.32±1.13 | 1.47±0.38 | 2.74±0.68 | 2.06±0.19 | 1.73±0.38 | 7.95±1.06 | 0.32±0.07 | 39±10 | – |
| Давнее (Fe ₂ O ₃ ср < 8%) | 6.73±0.83 | 6.07±0.7 | 9.48±0.26 | 1.19±0.30 | 4.16±0.9 | 12.44±2.5 | 0.03±9.01 | 34±20 | – |
| | | | <i>t</i> -критерий | | | | | | |
| Свежее ↔ Фон | 7.63 | 4.54 | 0.30 | 0.32 | 0.30 | 2.11 | 4.30 | – | 2.26 |
| Давнее ↔ Фон | 4.90 | 5.66 | 11.50 | 1.78 | 2.49 | 2.74 | 1.82 | – | 2.57 |
| Свежее ↔ Давнее | 3.27 | 5.77 | 9.25 | 2.45 | 2.49 | 1.65 | 4.10 | – | 2.23 |

Таблица 50. Среднее содержание (и ошибка) тяжелых металлов в золе торфов, слабозагрязненных нефтью (мг/кг) и значения *t*-критерия Стьюдента, отражающего различие средних

| Загрязнение нефтью | Ba | Sr | Mn | Cr | Ni | Cu | Zn | Zr | Pb | Y | La | Ce | <i>t</i> _{кр} |
|---|-------|-------|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------|
| Свежее (Fe ₂ O ₃ ср > 8%) | 794± | 1219± | 1278± | 85± | 84± | 53± | 344± | 172± | 77±1 | 25± | 21± | 36± | – |
| Давнее (Fe ₂ O ₃ ср < 8%) | 59 | 262 | 195 | 13 | 12 | 14 | 89 | 12 | 5 | 5 | 4 | 7 | – |
| | 518± | 984± | 1144± | 77± | 145± | 62± | 458± | 130± | 311± | 14± | 13± | 23± | – |
| | 126 | 250 | 96 | 9 | 38 | 12 | 85 | 30 | 72 | 0.6 | 3 | 5 | – |
| | | | <i>t</i> -критерий | | | | | | | | | | |
| Свежее ↔ Фон | 11.86 | 4.10 | 2.54 | 0.70 | 3.60 | 0.35 | 0.54 | 3.23 | 0.05 | 2.41 | 4.44 | 4.52 | 2.26 |
| Давнее ↔ Фон | 3.42 | 3.37 | 3.37 | 1.09 | 2.91 | 1.13 | 1.52 | 1.05 | 3.19 | 0.96 | 3.27 | 1.76 | 2.57 |
| Свежее ↔ Давнее | 1.98 | 0.65 | 0.62 | 0.51 | 1.53 | 0.49 | 0.93 | 1.30 | 3.18 | 2.18 | 1.60 | 1.51 | 2.23 |

в высокой зольности торфа, но и в особенностях химического состава золы. Так, в высоко минерализованном торфе содержание ванадия ниже предела обнаружения, тогда как в низко минерализованном, нефтью загрязненном торфе (описанном в предыдущем параграфе) содержится до 1000–2000 мгV/кг.

Свежее загрязненный торф. Химический состав золы торфа сильно отличается от фонового. В загрязненных торфах достоверно превышено содержание Fe и Cl. Большое количество хлора подтверждает участие буровых сточных вод даже когда в поле заметно только загрязнение нефтью и не видно признаков техногенного засоления.

Заметно превышено также количество Ba, Sr, Mn, Ni, Zr и всех трех лантанидов. Исключая, неизбежный спутник нефти – хлор, все остальные элементы – тяжелые металлы. Все эти металлы входят в состав сырой нефти, содержащей компоненты буровых растворов.

Давно загрязненный торф. Прежде всего, повторим, что минерализация торфа постепенно снижается, зольность уменьшается с 8–25 до 2–4%, т.е. до фонового уровня. Химический состава золы со временем также приближается к составу фонового торфа. Это касается железа, хлора, калия, бария и трех лантанидов: Y, Ce, La, вероятно, за счет вымывания из загрязненного торфа.

Содержание других элементов в золе торфа со временем возросло. Увеличилось количество P, S, Mg и Ca. Попытаемся объяснить этот эффект. Что касается фосфора, то обогащение им почвы в ходе деструкции нефти хорошо известно. Так, после длительного окисления нефти в почве в Сербии, когда общее количество углеводов сократилось с 41 до 23 г/кг, содержание в почве фосфора увеличилось с 280 до 350 мг/кг (Maletic et al., 2009). Увеличение – результат остаточного накопления «нефтяного» фосфора. То же относится и к сере. Увеличение количества Mg и Ca в золе торфа мож-

но объяснить улучшением состояния растительности, которая после отмирания обогащает торф макроэлементами.

Содержание в золе торфа тяжелых металлов Zn, Pb и особенно Ni со временем возросло в результате аккумуляции техногенных частиц. При обсуждении фактора времени нужно обратить внимание, что на загрязненной почве начинается зарастание безжизненного пространства. Как только растения приживаются, они, улучшая условия своей жизни, ускоренно очищают почву и почвенный раствор. Это убедительно показано в работах по использованию сконструированных плавучих ветлендов для очистки загрязненных сточных вод (Allen et al., 2002, Tanner et al., 1995, Van de Moortel et al., 2010). Доказано, что органогенные ветленды с растительностью лучше очищают сточные воды, чем безжизненные ветленды. Сравним результаты по использованию плавучих ветлендов с нашими данными по самовосстановлению торфов, загрязненных нефтью. Такое сравнение возможно, поскольку органогенные почвы в условиях любого загрязнения очищают жидкую фазу.

Оказалось много общего в способности растений очищать загрязненную органогенную почву. Выделим основные факторы влияния. Во-первых, благодаря выделению кислорода на участках с растительностью возрастает редокс потенциал, по крайней мере, в верхнем слое почвы (Picard et al., 2005, Van de Moortel et al., 2010). На наших объектах, возможное повышение E_H за счет растительности может усилить аэробное окисление нефти. Во-вторых, доказано повышенное по сравнению с безжизненным ветлендом потребление из загрязненной воды фосфора (Picard et al., 2005, Van de Moortel et al., 2010). На наших объектах после самовосстановления почв, ранее загрязненных нефтью, содержание фосфора в золе торфа возросло очень сильно – в 4 раза, что можно объяснить усиленным накоплением фосфора из разлитой нефти. В-третьих, в вегетирующих ветлендах по сравнению с безжизненными, меняется степень поглощения из загрязненных

вод тяжелых металлов. В вегетирующих ветлендах содержание одних – Fe и Mn – снижается, других возрастает – Zn, Cu, Ni, Pb (Headley, Tanner, 2006). Снижение потребления из загрязненной воды железа и марганца можно объяснить уменьшением их подвижности и биологической доступности при возрастании E_H в вегетирующих бедлендах. Что касается остальных тяжелых металлов, то они, вероятно, усиленно закрепляются в ризосфере растений. Закрепление Zn и Pb в ризосфере доказано экспериментально (Martinez-Alcala et al., 2009). Примечательно, что на загрязненных нефтью торфах нами получены сходные результаты. По сравнению со свежим загрязнением, на участке старого загрязнения снизилось содержание Fe и возросло количество P, Zn, Pb и Ni. Таким образом, самозарастание торфа восстанавливает среду за счет очистки порового раствора. Это серьезный аргумент против радикальных приемов рекультивации загрязненных торфов с нарушением верхнего растительного покрова.

Отношение Cl:Br в золе торфа отражает степень его очистки от загрязнения; чем больше уменьшилось отношение Cl:Br, тем чище стала почва. Среднее отношение Cl:Br в торфе снижается с 82 на участке свежего загрязнения до 9 в восстановленных местах. Такое заметное снижение доли хлора относительно брома говорит о значительной очистке торфа.

В силу дефицита многих металлов изучаемая территория относится к сильным отрицательным аномалиям. В частности, фон отличается крайне низким содержанием лантанидов (Ln). Так, среднее содержание в торфе La всего 0.03 мг/кг. На сильнозагрязненном нефтью участке в торфе содержание La в среднем возрастает до 4.6 мг/кг. Увеличивается и содержание других лантанидов: Ce до 8 мг/кг, и Y до 5.5 мг/кг. На участке старого загрязнения количество лантанидов в торфе снизилось: в среднем La = 0.5 мг/кг, Ce = 1 мг/кг, Y = 0.6 мг/кг, но эти значения все же заметно выше, чем на фоновом болоте.

Поступление экзогенных металлов компенсирует природный недостаток многих из них. В связи с этим, приведем цитату из статьи Обухова (1990, с. 53): «... любое накопление металлов в почвах, даже превышающее их фоновый уровень в 2–3 раза, не может служить критерием их загрязненности, так как для многих тяжелых металлов (медь, цинк, кобальт, марганец, железо и др.) в зависимости от почвенно-геохимической ситуации, этот уровень может быть даже полезным для почв и растений». Обогащенность химическими элементами промышленного происхождения бедного верхового торфа не обязательно означает его «загрязнение», вполне вероятно улучшение питания растений. Таким образом, в ходе самовосстановления торфяной почвы ее химический состав заметно изменился и по многим элементам приблизился к фоновому.

Засоление пластовыми водами

Исследованы три участка: 60, 73, 86, с засоленными почвами с низким отношением Ni:Br в золе торфа. Засоление пластовыми водами, сопровождалось средней и слабой минерализацией торфа.

При анализе химического состава золы торфов, загрязненных пластовыми водами, обращает на себя внимание сильное варьирование содержания многих элементов. Это говорит о неоднородности выборки. Поделим обобщенную выборку на две группы (табл. 51 и 52). В первой группе ($n = 5$) собраны образцы, засоленные недавно и отличающиеся высоким содержанием хлора: в среднем 5.2%. Ко второй группе ($n = 4$), относятся почвы в сильной мере рассоленные: в них в среднем 0.2% Cl. Разделение обобщенной выборки на две по признаку давности загрязнения делает подвыборки более однородными. Если в обобщенной выборке коэффициент вариации Va составляет $V = 101\%$, а в подгруппах снижа-

Таблица 51. Содержание макроэлементов и галогенов в золе слабозасоленных торфов, %, Br и I, мг/кг

| Рельеф | № образца | Глу-бина, см | ОПП | Зола | Fe ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | K ₂ O | MgO | CaO | Cl | Br | I | | | | | | |
|-------------------------|-----------|--------------|-----|------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|--|--|
| <i>Свежее засоление</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Участок № 86, точка 38 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Мочажина | 41 | 0–10 | 40 | 13.5 | 5.43 | 3.68 | 2.91 | 1.97 | 1.71 | 5.74 | 1.76 | 504 | 36 | | | | | | |
| | 42 | 10–30 | | 3.4 | 2.20 | 3.11 | 4.87 | 0.76 | 0.74 | 7.94 | 4.89 | 580 | 38 | | | | | | |
| Участок № 86, точка 39 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Гряды | 44 | 0–10 | 35 | 12.6 | 12.79 | 3.74 | 2.48 | 2.42 | 1.92 | 9.55 | 1.04 | 1170 | 72 | | | | | | |
| | 45 | 10–30 | | 5.1 | 4.32 | 1.38 | 3.84 | 0.55 | <0.2 | 16.83 | 13.01 | 752 | 40 | | | | | | |
| <i>Давнее засоление</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Участок № 73, точка 25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Рям | 28 | 0–10 | 30 | 27.0 | 2.94 | 2.04 | 1.60 | 1.98 | 0.77 | 2.52 | 0.37 | 89 | - | | | | | | |
| | 29 | 10–30 | | 3.4 | 2.15 | 4.81 | 3.34 | 0.93 | 1.12 | 5.44 | 0.41 | 65 | - | | | | | | |
| Участок № 60, точка 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Гряды | 19 | 0–10 | 60 | 4.9 | 3.12 | 3.77 | 4.00 | 1.37 | 1.89 | 8.33 | 0.097 | 57 | - | | | | | | |
| | 20 | 10–30 | | 5.1 | 2.84 | 3.15 | 3.60 | 1.18 | 1.99 | 7.91 | 0.123 | 70 | - | | | | | | |
| | 21 | 30–50 | | 6.4 | 2.22 | 1.83 | 2.06 | 0.42 | 1.16 | 5.09 | 0.046 | 35 | - | | | | | | |
| <i>Фон</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Среднее | 13 | 0–10 | 100 | 1.6 | 2.45 | 3.08 | 2.40 | 3.17 | 2.17 | 4.25 | 0.04 | - | - | | | | | | |
| | 14 | 10–30 | | 1.4 | 2.71 | 3.32 | 3.89 | 1.79 | 1.82 | 6.53 | 0.06 | - | - | | | | | | |
| | 15 | 30–50 | | 2.0 | 2.71 | 3.33 | 2.68 | 1.72 | 1.59 | 5.37 | 0.12 | - | - | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | 2.62±0.1 | 3.24± | 2.23± | 1.86± | 5.38± | 0.07± | | |
| | | | | | | | | | | | | 0.1 | 0.5 | 0.5 | 0.2 | 0.6 | 0.02 | | |

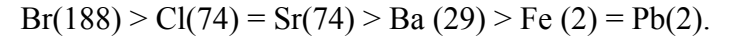
Таблица 52. Содержание тяжелых металлов в золе слабозасоленных торфов, мг/кг

| Рельеф | № образца | Глубина, см | ОПП | Зола | Ba | Sr | Mn | Cr | Ni | Cu | Zn | Zr | Pb | Y | La | Ce |
|-------------------------|-----------|-------------|-----|------|-------|-------|------|-------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| <i>Свежее засоление</i> | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Участок № 86, точка 38 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Мочажина | 41 | 0-10 | 40 | 13.5 | 2187 | 4700 | 510 | 41 | 60 | 76 | 227 | 198 | 233 | 8 | 22 | 29 |
| | 42 | 10-30 | | 3.4 | 1500 | 8310 | 270 | 89 | 58 | 58 | 215 | - | 88 | 8 | 9 | 12 |
| Участок № 86, точка 39 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Гряды | 44 | 0-10 | 35 | 12.6 | 3806 | 7560 | 775 | 41 | 47 | 59 | 409 | 50 | 148 | 7 | 17 | 21 |
| | 45 | 10-30 | | 5.1 | 2500 | 13220 | 390 | 164 | 24 | 33 | 204 | - | 140 | 6 | 5 | 6 |
| <i>Давнее засоление</i> | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Участок № 73, точка 25 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Рям | 28 | 0-10 | 30 | 27.0 | 496 | 1800 | 302 | 34 | 22 | 29 | 69 | 264 | 43 | 11 | 11 | 16 |
| | 29 | 10-30 | | 3.4 | 395 | 530 | 519 | 41 | 35 | 61 | 215 | 101 | 52 | 14 | 5 | 7 |
| Участок № 60, точка 18 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Гряды | 19 | 0-10 | 60 | 4.9 | 252 | 507 | 845 | 48 | 28 | 41 | 301 | 163 | 105 | 19 | 14 | 17 |
| | 20 | 10-30 | | 5.1 | 218 | 509 | 750 | 41 | 24 | 43 | 244 | 147 | 89 | 16 | 11 | 13 |
| | 21 | 30-50 | | 6.4 | 217 | 326 | 560 | 20 | 31 | 25 | 201 | 54 | 64 | 10 | 8 | 10 |
| <i>Фон</i> | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Среднее | 13 | 0-10 | 100 | 1.6 | 107 | 129 | 860 | 55 | 17 | 45 | 162 | 135 | 82 | 17 | 4 | 6 |
| | 14 | 10-30 | | 1.4 | 79 | 102 | 767 | 27 | 32 | 53 | 235 | 75 | 100 | 10 | 2 | 3 |
| | 15 | 30-50 | | 2.0 | 73 | 111 | 643 | 103 | 46 | 45 | 437 | 64 | 46 | 10 | 2 | 3 |
| | | | | | 86±10 | 114±8 | 757± | 62±22 | 32±8 | 48±3 | 278± | 91± | 76± | 12± | 3± | 4±1 |
| | | | | | | | 63 | | | | 82 | 22 | 16 | 2 | 0.6 | |

ется до $V = 43$ и 35% , коэффициент вариации Sr в обобщенной выборке $V = 111\%$, тогда как в подгруппах $V = 31$ и 73% . Затем по величине t -критерия Стьюдента оценивали достоверность отличия среднего содержания каждого из химических элементов в двух группах от фонового, а также – различие их между собой. Результаты расчетов даны в табл. 53 и 54.

Влияние недавнего засоления. Рассмотрим, каково накопление тяжелых металлов в золе недавно засоленного торфа по сравнению с фоном. В золе засоленного торфа значительно превышено содержание тяжелых щелочноземельных металлов: Ba и Sr. Обратим внимание на резкую неоднородность выборки недавно засоленных почв. Несмотря на первичную гомогенизацию выборок (по сроку засоления), неоднородность выборки недавно засоленных почв остается все же ощутимой. Причина ее неоднородности во влиянии дополнительного фактора: глубины отбора проб. Влияние этого фактора рассмотрим ниже.

По значениям коэффициента $K_{об}$ химические элементы в свежезасоленном торфе выстраиваются в ряд:



Отметим отсутствие в этом списке щелочноземельных металлов Ca и Mg, с которыми связывают засоление почв пластовыми водами. Таким образом, явно выделяется четыре самых сильных поллютанта: Br, Cl, Sr и Ba. Исходя из этих данных, можно полагать, что основное воздействие пластовые воды оказывают на хлоридно-бромидно-стронций-бариевый состав верхового торфа.

Влияние рассоления. По мере рассоления зольность торфа практически не изменилась, оставаясь в среднем $\sim 9\%$. Но химический состав золы торфа поменялся существенно. Содержание почти всех изученных элементов снижается. Особенно заметно уменьшилось содержание галогенов: хлора и брома, а также кальция и железа. Одновременно в золе рассоленного торфа значительно сократилось содержание щелочноземельных металлов Ba, Sr, а также тяжелых металлов:

Таблица 53. Среднее содержание (и ошибка) макроэлементов и галогенов в золе слабозасоленных торфов (% Br и I, мг/кг) и значения *t*-критерия Стьюдента, отражающего различие средних по вариантам

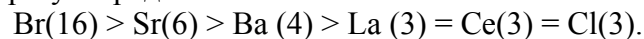
| Вариант | <i>t</i> _{кр} | Fe ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | K ₂ O | MgO | CaO | Cl | Br |
|---|------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-----------|------------|------------|---------|
| Свежее засоление | | 6.18±2.30 | 2.98±0.55 | 3.52±0.53 | 1.42±0.45 | 1.14±0.40 | 10.0±2.4 | 5.17±2.74 | 751±149 |
| Давнее засоление | | 2.65±0.20 | 3.12±0.55 | 2.92±0.46 | 1.18±0.25 | 1.39±0.24 | 5.86±1.1 | 0.21±0.08 | 63±9 |
| <i>t</i> -критерий | | | | | | | | | |
| Свежее засоление ↔ Фон | 2.45 | 1.55 | 0.46 | 0.73 | 1.20 | 1.61 | 1.87 | 1.86 | – |
| Давнее засоление ↔ Фон | 2.57 | 0.13 | 0.21 | 0.10 | 1.88 | 1.50 | 0.38 | 1.70 | – |
| Свежее засоление ↔ Давнее засоление | 2.36 | 1.53 | 0.18 | 0.85 | 0.47 | 0.54 | 1.57 | 1.80 | 4.61 |
| Подсовокупности на участках свежего засоления | | | | | | | | | |
| Поверхность | | 9.11±3.69 | 3.71±0.03 | 2.69±0.21 | 2.19±0.23 | 1.81±0.11 | 7.64±1.91 | 1.4±0.36 | 837±334 |
| Подповерхность | | 3.26±2.11 | 2.24±0.86 | 4.35±0.52 | 0.65±0.10 | 0.47±0.27 | 12.38±4.46 | 8.94±4.06 | 666±86 |
| <i>t</i> -критерий | | | | | | | | | |
| Поверхность ↔ Подповерхность | 2.36 | 1.38 | 1.69 | 2.96 | 6.14 | 4.60 | 0.98 | 1.82 | 0.50 |
| Подсовокупности на участках давнего засоления | | | | | | | | | |
| Поверхность ↔ Подповерхность | | 3.03±0.09 | 2.90±0.86 | 2.80±1.20 | 1.67±0.30 | 1.33±0.56 | 5.42±2.9 | 0.233±0.13 | 73±16 |
| Подповерхность | | 2.40±0.22 | 3.26±0.86 | 3.00±0.50 | 0.84±0.22 | 1.42±0.28 | 6.15±0.9 | 0.193±0.11 | 57±11 |
| <i>t</i> -критерий | | | | | | | | | |
| Поверхность ↔ Подповерхность | 2.36 | 2.65 | 0.30 | 0.15 | 2.23 | 0.14 | 0.24 | 0.24 | 0.82 |

Таблица 54. Среднее содержание тяжелых металлов в золе слабозасоленных торфов (мг/кг) и значения *t*-критерия Стьюдента, отражающего различие средних по вариантам

| Вариант | <i>t</i> _{кр} | Va | Sr | Mn | Cr | Ni | Cu | Zn | Zr | Pb | Y | La | Ce |
|---|------------------------|----------|------------|---------|--------|-------|-------|---------|--------|--------|----------|----------|----------|
| Свежее засоление | | 2498±483 | 8447±1770 | 486±108 | 84±29 | 47±8 | 56±9 | 286±44 | 62±47 | 152±30 | 7±0.5 | 13±4 | 13±5 |
| Давнее засоление | | 316±56 | 734±268 | 595±94 | 37±5 | 28±2 | 40±6 | 206±38 | 146±35 | 71±11 | 14±1.6 | 10±1.5 | 12±2 |
| <i>t</i> -критерий | | | | | | | | | | | | | |
| Свежее засоление ↔ Фон | 2.45 | 5.00 | 4.70 | 2.17 | 0.60 | 1.33 | 0.84 | 0.09 | 0.56 | 2.24 | 2.42 | 2.47 | 1.76 |
| Давнее засоление ↔ Фон | 2.57 | 4.04 | 2.13 | 1.43 | 1.11 | 0.48 | 1.19 | 0.80 | 1.33 | 0.26 | 1.95 | 4.33 | 3.58 |
| Свежее засоление ↔ Давнее засоление | 2.36 | 4.49 | 4.31 | 0.76 | 1.60 | 2.30 | 1.48 | 1.38 | 1.43 | 2.53 | 2.49 | 0.70 | 0.19 |
| Подсовокупности на участках свежего засоления | | | | | | | | | | | | | |
| Поверхность | | 2997±812 | 6130±1434 | 642±133 | 41±0 | 53±6 | 67±8 | 318±91 | 124±75 | 190±42 | 7.5±0.5 | 19±2.5 | 25±4 |
| Подповерхность | | 2000±501 | 10765±2462 | 330±60 | 126±38 | 41±17 | 45±13 | 254±40 | 1±0 | 114±26 | 7±1 | 7±2 | 9±3 |
| <i>t</i> -критерий | | | | | | | | | | | | | |
| Поверхность ↔ Подповерхность | 2.36 | 1.04 | 1.63 | 2.14 | 2.24 | 0.66 | 1.44 | 0.64 | 1.64 | 1.54 | 0.45 | 2.44 | 3.20 |
| Подсовокупности на участках давнего засоления | | | | | | | | | | | | | |
| Поверхность | | 374±122 | 1153±648 | 573±272 | 41±7 | 25±2 | 35±6 | 185±116 | 213±51 | 74±31 | 15±4 | 12.5±1.5 | 16.5±0.5 |
| Подповерхность | | 274±59 | 455±65 | 610±71 | 34±7 | 30±3 | 43±10 | 220±13 | 101±27 | 68±11 | 13.3±1.8 | 8±1.7 | 10±1.7 |
| <i>t</i> -критерий | | | | | | | | | | | | | |
| Поверхность ↔ Подповерхность | 2.36 | 0.74 | 1.07 | 0.13 | 0.71 | 1.39 | 0.68 | 0.30 | 1.94 | 0.18 | 0.39 | 1.98 | 3.67 |

Cr, Ni, Pb. Возможно, что миграция некоторых из них спровоцирована образованием высокоподвижных хлоридов (Орлов и др., 2002). Освобождение от этих элементов и поступление их в водные системы – главный результат рассоления почвы.

С течением времени, хлор вымывается, степень засоления снижается, изменяется характер засоления. По значениям коэффициента $K_{об}$ химические элементы в давно засоленном торфе образуют ряд:



Как указывалось, отношение Cl:Br в золе торфа отражает степень его очистки от загрязнения отходами нефтедобычи. Чем больше уменьшилось отношение Cl:Br, тем чище стала почва, сильнее освободилась от контаминентов. Отношение Cl:Br в золе сильнозасоленного торфа в среднем 69. На рассоленных участках оно уменьшилось, хотя и не очень сильно: в среднем до 33.

Зависимость содержания тяжелых металлов в торфе от глубины отбора проб. Обсудим результаты второй гомогенизации выборки засоленных почв, путем выделения влияния глубины отбора проб. Сравнивая степень отличия средних в паре «поверхностный слой – подповерхностный слой» по t -критерию можно выявить влияние профильного перераспределения химических элементов. Высокое значение t -критерия для пары «поверхностный слой – подповерхностный слой» означает влияние способности данного элемента закрепляться на поверхности или мигрировать вглубь почвы. Результаты расчетов даны в табл. 53 и 54.

Используем достоверные значения t -критерия, характеризующего отличие средних содержаний. Элементов, распределение которых в сильнозасоленных почвах зависит от способности их закрепляться на поверхности или мигрировать вглубь почвы, оказалось много. К ним относятся S, K, Cl, Mg, Mn, Cr, Pb, La, Ce. При этом большинство закрепляется на поверхности почвы: K, Mg, Mn, Pb, La и Ce. Все эти метал-

лы катионогенные, способные притягиваться отрицательно заряженными коллоидами торфа.

Другие же элементы: Cl, S, Cr – как наиболее подвижные, мигрируют вглубь почвы. Два из них (Cl и S) – анионогенные элементы, слабо закрепляющиеся отрицательно заряженными коллоидами торфа.

Что касается хрома, то имеет смысл сравнить его распределение с другим металлом с переменной валентностью – Mn. Характерно различие в распределении этих двух металлов. Марганец, который осаждается на окислительном барьере, накапливается на поверхности торфяной почвы. Напротив, хром, который осаждается на восстановительном барьере, накапливается на глубине. Вероятно, такое перераспределение металлов отражает различие в редокс условиях торфяной засоленной почвы: более окислительные условия образуются на ее поверхности и более восстановительные – на глубине 10–30 см. Это не удивительно, учитывая профильную контрастность редокс условий торфяных почв. Так, Козловский (1959) установил резкое снижение E_h на глубине 20 см по сравнению с глубиной 5 см в фоновых торфяно-болотных почвах центральной Барабы.

В ходе рассоления большинство металлов (Zr, Fe, K, La, Ce) закрепляется на поверхности торфа. Это все катионогенные металлы, имеющие сродство к отрицательно заряженным органическим коллоидам торфа.

Загрязнение шламами и цементом

Главная особенность шламов – очень высокая концентрация солей в рассолах. Загрязнение шламами, сопровождается средней и даже сильной минерализацией торфа, до 45%. Другое следствие – степень засоленности верховых торфов значительно выше от шламовых рассолов, чем торфов, засоленных пластовыми водами, рассмотренных нами ранее. Например, если в золе торфов свежезасоленных пластовыми водами в среднем содержится Cl = 5.2%, а в старозасоленных

0.2 %, то в золе торфов, засоленных шламами, среднее содержание Cl достигает 14.1 и 1.2%, соответственно. Таким образом, степень засоленности торфа хлором от шламов в разы выше, чем от пластовых вод. Другой важнейший фактор, внесение цемента для нейтрализации шламовых рассолов. Влияние цемента распространяется на торф, в результате чего состав торфяной золы вблизи старых амбаров, мелиорированных цементом, значительно меняется. Таким образом, вблизи новых амбаров на торф влияют преимущественно шламовые рассолы, а вблизи старых амбаров, где шламы превратили в буролит, сильно сказывается влияние цемента.

Влияние шламов вблизи новых амбаров. Как видно из табл. 55 и 56, на территории новой техногеохимической аномалии зольность торфов (12–45%) значительно выше, чем на фоне ~2%. Очевидно, что рост зольности – это результат загрязнения торфа минеральными компонентами от свежих шламов. Такая высокая зольность совершенно не характерна для верхних торфов.

Изменения в составе золы торфов по сравнению с фоном значительны. Сильно увеличилось содержание щелочных металлов: в среднем с 3.2 до ~11% K₂O и с 4.2 до 10.4% CaO. Одновременно в золе торфа вблизи нового амбара снизилась доля фосфора: с 3.1 до 1.1% P₂O₅. Изменения в химическом составе торфов еще сильнее, благодаря высокой зольности по сравнению с фоновыми торфами. Среднее содержание калия возросло в 85 раз, кальция – в 43 раза.

Вблизи новых амбаров засоленность торфа максимальна, так как масса солей от вновь поступающих шламов превосходит массу, уносимых с территории. Крайне высоко загрязнение хлором и другими галогенами. В золе торфа содержание Cl в среднем превышает в 350 раз его количество в фоновом торфе (0.04%). В золе в большом количестве появились

Таблица 55. Общее проективное покрытие (ОПП) в районе шламовых амбаров, а также зольность торфов и содержание в золе макроэлементов и галогенов

| № об- разца | ОПП | Зола | % | | | | | | | | | | Br | I |
|----------------|-----|------|------------------|----------|-----------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|----------|---------|--------|--|----|---|
| | | | K ₂ O | MgO | CaO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | Cl | | | | | |
| 1.3 | 30 | 12.4 | 10.64 | 1.68 | 10.15 | 1.86 | 1.61 | 6.55 | 12.62 | 311 | 28 | | | |
| 1.4 м | 2 | 43.2 | 12.27 | 2.15 | 5.94 | 0.88 | 4.29 | 12.14 | 19.69 | 324 | 14 | | | |
| 1.4 гр | 2 | 45.0 | 9.16 | 0.60 | 15.21 | 0.57 | 1.18 | 6.08 | 9.97 | 123 | 53 | | | |
| Среднее | | | 10.7±0.9 | 1.48±0.5 | 10.43±2.6 | 1.10±0.4 | 2.36±1.0 | 8.26±1.9 | 14.1±3 | 253±65 | 32±12 | | | |
| 3.1 | 30 | 3.0 | 3.88 | 3.13 | 11.60 | 7.22 | 3.18 | 14.71 | 1.45 | 814 | 127 | | | |
| 3.2 | 40 | 6.5 | 1.52 | 1.82 | 15.99 | 3.33 | 2.71 | 6.17 | 0.86 | 442 | 50 | | | |
| 3.3 | 70 | 11.6 | 3.76 | 1.47 | 10.38 | 3.42 | 3.96 | 7.72 | 0.79 | 157 | 16 | | | |
| 4.2 | 40 | 4.6 | 7.33 | 3.81 | 12.31 | 8.54 | 2.35 | 11.71 | 1.66 | 178 | 100 | | | |
| 4.3 | 40 | 8.1 | 2.29 | 1.21 | 18.06 | 4.06 | 2.29 | 21.23 | 1.20 | 1219 | 362 | | | |
| Среднее | | | 3.76±1.0 | 2.29±0.5 | 13.67±1.4 | 5.1±1.2 | 2.92±0.3 | 12.3±2.7 | 1.2±0.16 | 562±202 | 311±61 | | | |
| 13 | 100 | 1.6 | 3.17 | 2.17 | 4.25 | 3.08 | 2.40 | 2.45 | 0.04 | – | – | | | |

Таблица 56. Содержание тяжелых металлов в золе торфа вблизи шламовых амбаров, мг/кг

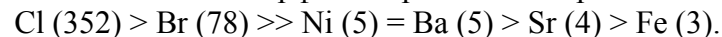
| № об-разца | Sr | Ba | Mn | Cr | Ni | Cu | Zn | Zr | Pb | Y | La | Ce |
|----------------------------------|-----------|----------|-----------|------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Новая аномалия: участок 10 | | | | | | | | | | | | |
| 1.3 | 626 | 460 | 1540 | 27 | 59 | 79 | 484 | 183 | 89 | 12 | 10 | 14 |
| 1.4 м | 548 | 564 | 2190 | 48 | 169 | 30 | 170 | 181 | 24 | 15 | 13 | 21 |
| 1.4 гр | 438 | 588 | 1150 | 55 | 45 | 37 | 216 | 211 | 34 | 17 | 14 | 23 |
| Среднее | 537±54 | 538±40 | 1627±303 | 43±8 | 91±39 | 49±14 | 290±98 | 192±10 | 49±20 | 15±1.4 | 12±1.2 | 19±2.7 |
| Старые аномалии: участки 30 и 40 | | | | | | | | | | | | |
| 3.1 | 4202 | 1062 | 1750 | 82 | 114 | 419 | 604 | 72 | 327 | 9 | 9 | 13 |
| 3.2 | 3490 | 969 | 1790 | 68 | 71 | 120 | 676 | 103 | 134 | 7 | 10 | 14 |
| 3.3 | 1508 | 1022 | 2820 | 41 | 56 | 54 | 308 | 113 | 51 | 12 | 11 | 16 |
| 4.2 | 1764 | 1363 | 6750 | 41 | 87 | 106 | 593 | 62 | 119 | 12 | 11 | 15 |
| 4.3 | 10273 | 5116 | 5530 | 62 | 121 | 82 | 336 | - | 133 | 9 | 13 | 18 |
| Среднее | 4246±1587 | 1906±805 | 3728±1020 | 59±8 | 90±12 | 156±66 | 503±75 | 78±13 | 153±46 | 10±1 | 11±0.7 | 15±0.8 |
| Фон | | | | | | | | | | | | |
| 13 | 129 | 107 | 860 | 55 | 17 | 45 | 162 | 135 | 82 | 17 | 4 | 6 |

йод и бром: в среднем содержится 253 мг Вг/кг и 32 мг I/кг, тогда как на фоновой территории их содержание в золе торфа ниже предела обнаружения методом рентгенофлуоресцентного анализа, т.е. менее 5 мг/кг. Степень засоленности торфа еще выше: среднее содержание Cl по сравнению с фоном возросло в 3500 раз. Влияние свежих шламов выражается в мощном засолении – загрязнении торфа галогенами, не свойственными для гумидной зоны: в первую очередь Cl, а также Вг и I.

Вблизи нового амбара в золе превышено фоновое содержание ряда металлов. Так, ожелезненность золы значительно возросла: до 8.3 против 2.4% Fe₂O₃ на фоне. Ожелезненность торфа увеличилась еще сильнее: в 56 раз. Сильная ожелезненность торфа на территории новой аномалии способна влиять на перераспределение тяжелых металлов, благодаря накоплению высокоактивных новообразованных гидроокислов железа. При высокой зольности торфа они способны выполнять роль сорбентов тяжелых металлов, формируя сорбционные барьеры.

В 5 раз превышено содержание Ni и в 3 раза – лантанидов цериевой группы La и Ce. Так же как у тяжелых щелочноземельных металлов и Ni, у лантанидов цериевой группы, вероятно, техногенная природа. Лантаниды (La и Ce) на территории новой аномалии могут оказывать положительное агрохимическое действие. Иное дело – тяжелые щелочноземельные металлы Sr и Ba. Их накопление в золе явно ухудшает экологическую обстановку в торфяной почве.

По значениям коэффициента K_{об} химические элементы в золе свежезасоленного торфа выстраиваются в ряд:



Отметим отсутствие в этом списке щелочноземельных металлов Ca и Mg, с которыми обычно связывают засоление почв шламами. Явно выделяется два сильных поллютанта-галогена: Cl и Вг. Можно полагать, что шламы существенно меняют хлоридно-бромный состав верхового торфа.

Влияние цемента вблизи старых амбаров. Здесь зольность торфов снизилась до 2–12%, вероятно, за счет отмыва галогенов и других подвижных элементов, содержание которых, действительно, в золе торфа резко уменьшилось. Значительно сократилось содержание калия: в среднем до 3.8 против 10.7% K_2O на новой аномалии.

Вблизи старого амбара засоленность торфа снизилась по сравнению с новой аномалией. Это видно по составу золы. В составе золы доля Cl сократилась до 1 против 14% на площади новой аномалии. Примечательно, что с течением времени изменяется характер остаточного засоления: из хлоридного оно превращается в хлоридно-сульфатное. Это видно из величин отношения Cl/S в золе торфа. На территории новой аномалии это отношение составляет в среднем ~ 15 . Напротив, на территории старых аномалий оно снизилось до 1.

Несмотря на резкое сокращение количества хлора в золе, концентрация более тяжелых галогенов: Br и I , наоборот возросла по сравнению со свежей аномалией. В результате в районе старых амбаров отношение $Cl:Br$ снизилось в среднем до 21, тогда как вблизи нового – оно достигало 560. Еще контрастнее изменилось отношение $Cl:I$ – под влиянием цемента оно снизилось с 4400 до 38. Это говорит о закреплении в торфе, обогащенном цементом, Br и особенно I . Таким образом, под влиянием цемента в золе торфа резко дифференцировалось содержание галогенов: количество легкого Cl сократилось, тогда как количество тяжелых: Br и особенно I возросло.

Под влиянием щелочного, спровоцированного цементом, геохимического барьера, ожелезненность золы торфа возрастает – до 12.3% Fe_2O_3 .

Под влиянием подщелачивания за счет цемента, в золе торфа накопились и другие металлы. Прежде всего, это относится к тяжелым щелочноземельным металлам: Sr и Ba . Среднее содержание Sr в золе достигло 4246 мг/кг, тогда как вблизи нового амбара только 537 мг/кг, а на фоне – 114

мг/кг. Среднее содержание Ba в золе достигло 1906 мг/кг, против 538 мг/кг вблизи нового амбара и всего 86 мг/кг на фоне. Таким образом, в 5 раз возросло среднее количество Sr и Ba .

На щелочном барьере, как известно, осаждаются Mn : его в среднем в 2 раза больше, чем вблизи нового амбара. Заметно усилилось обогащение золы торфа цинком и свинцом. Около старых амбаров среднее содержание Zn почти вдвое, а Pb втрое выше, чем на участке новой аномалий.

С течением времени, хлор вымывается, степень засоления снижается, изменяется характер засоления. По значениям коэффициента $K_{об}$ химические элементы в золе торфа вблизи старых амбаров выстраиваются в ряд:

$Br (140) > Cl (60) > Sr (33) > Ba (18) > Ni (5) = Fe (5)$.

Здесь также отсутствуют щелочноземельные металлы Ca и Mg , а явно лидируют четыре поллютанта: Br , Cl , Sr и Ba . Благодаря влиянию цемента, воздействие на торф становится хотя и слабее, но разнообразнее: число главных поллютантов возрастает до четырех. Существенно изменяется бромидно-хлоридно-стронций-бариевый состав верхового торфа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заканчивая книгу, хотелось бы подвести итоги. По словам Н. Винера «Если какая-либо новая отрасль науки является действительно жизненной, то центр интереса в ней с годами неизбежно должен перемещаться». Это утверждение знаменитого основателя кибернетики вполне справедливо и для экологической геохимии как живой, развивающейся науки. Рассматривая химию тяжелых металлов в загрязненных почвах, можно выделить две главные тенденции, вполне сформировавшиеся в последние годы.

Во-первых, сменились главные виды загрязнения почв. Если в середине прошлого века основным было аэральное загрязнение почв тяжелыми металлами, то сейчас в Западной и Центральной Европе и Северной Америке атмосфера очистилась. Сократились аэральные выпадения тяжелых металлов, прекратились кислотные дожди. Правда, это серьезное улучшение в окружающей среде имеет и негативную сторону. Известны два таких последствия: возник дефицит серы в пахотных почвах и усилилась подвижность мышьяка. Европейские и американские геохимики вынуждены реагировать на новые реалии.

На фоне сокращения аэральных выбросов (в основном на Западе) растет загрязнение тяжелыми металлами от новых источников. В России опасные масштабы приобрело импактное загрязнение жидкими и твердыми контаминатами. В нашей стране – экспортере углеводородов увеличивается загрязнение от разливов нефти, пластовых вод, шламов в местах нефтедобычи. В книге показано, что при попадании этих контаминантов в торфяные почвы драматически возрастает содержание тяжелых металлов и металлоидов. Исследования загрязненных нефтью почв приобретают все большую актуальность.

Всеобщая урбанизация и индустриализация ведет к росту массы твердых отходов. Городские отходы – это осадки сточных вод, складываемые на окраинах, и свалки твердых бытовых отходов, загрязняющие пригороды. Состав их весьма однородный. Кроме того, образуются специализированные отходы, в результате разведки, добычи и переработки минеральных полезных ископаемых. Отвалы вскрышных пород, шлаков, золы, отходов обогащения и т.п. по химическому и минеральному составу уникальны и требуют индивидуального подхода к мониторингу и ремедиации загрязненных территорий.

Второе развивающееся направление в геохимии тяжелых металлов – это изменение в методологии анализа загрязненных почв. Еще 30–40 лет назад главным и единственным приемом анализа форм соединений металлов были методы химической экстракции. Недостатки этих методов известны давно, но замены им не было. Но, за последние 10–20 лет они уступили первенство физическим, неразрушающим методам анализа, в первую очередь, спектроскопическим. К ним относятся: ядерная гамма резонансная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия с фурье-преобразованием, ядерный магнитный резонанс, рентгеновская абсорбционная спектроскопия.

Особенно эффективна рентгеновская абсорбционная спектрометрия. Соответствующая глава в книге написана по данным зарубежных ученых. Именно с помощью рентгеновской абсорбционной спектрометрии установлены многие новые факты: окислительный статус элементов с переменной валентностью, реальные фазы-носители многих тяжелых металлов в контаминантах и загрязненных почвах. В силу низкого содержания тяжелых металлов рентгеновская абсорбционная спектрометрия пока не применяется к изучению фаз-носителей в органогенных (торфяных) почвах. Дефицит информации о фазах-носителях тяжелых металлов мы постоянно ощущали при написании главы 8, посвященной загряз-

нению торфяных почв тяжелыми металлами в местах добычи нефти.

Применение новых методик анализа фаз-носителей тяжелых металлов открывает возможности для развития теории загрязнения минеральных почв. Возникает прочная основа для построения новых гипотез для объяснения фактов, полученных за последние 15–20 лет, о специфике загрязнения почв тяжелыми металлами.

Значение новых методик не ограничивается развитием только теории, кроме того, очень важна и практическая ценность инноваций. Например, устройство искусственных барьеров для предотвращения попадания тяжелых металлов/металлоидов в поверхностные и грунтовые воды невозможно без знания форм соединений металлов/металлоидов. Без этого нельзя спроектировать дешевый, эффективный и длительно действующий геохимических барьер.

Таким образом, экологическая геохимия – активно развивающаяся наука. Она ждет молодых исследователей, способных ответить на новые вызовы современности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аветов Н.А., Шишконокова Е.А.* Нефтяное загрязнение болот Западной Сибири // *Природа*. 2010. № 11. С. 14–24.
- Агафонов Б.М., Тимофеева-Ресовская Е.А., Тимофеев-Ресовский Н.В.* О судьбе радиоизотопов в водоемах // *Тр. ин-та биологии Ур. АН СССР*. 1962. Вып. 62. С.
- Агрохимия* / Под ред. Б.А. Ягодина. М.: Колос, 1982. 574 с.
- Айсыева Т.С., Гуничева Т.Н.* Повышение достоверности аналитических данных при определении микроэлементов в почвах // *ЖАХ*. 2003. Т. 58. № 9. С. 932–937.
- Алтухова Е.Ю.* Оценка предельно допустимой техногенной нагрузки на почву, загрязненную тяжелыми металлами, путем учета фитомассы растений. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2010. 24 с.
- Арестова И.Ю., Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю., Кукушкин С.Ю.* Эколого-геохимическая оценка состояния природной среды в районах нефтедобычи // *Геохимия биосферы*. М.–Смоленск, 2006. С. 41–42.
- Аржанова В.С., Елпатьевская В.П., Елпатьевский П.В.* Трансформация почв под влиянием горнопромышленного типа техногенеза: методические аспекты и результаты // *Современные проблемы загрязнения почв*. I Межд. конф. М., 2004. Т. I. С. 11–16.
- Артамонова С.Ю.* Мерзлотные почвы Алданского золоторудного района (Якутия) // *Современные проблемы загрязнения почв*. I Межд. конф. М., 2004. С. 167–169.
- Архипов И.А., Сакладов А.С., Робертус Ю.В., Пузанов А.В.* Воздействие техногенных выбросов горно-добывающего производства и эколого-геохимические особенности распределения ртути в почвах высокогорного пояса (на примере Акташского горнометаллургического предприятия) // *Современные проблемы загрязнения почв*. II Межд. конф. М., 2004. Т. I. С. 54–57.
- Аханов Ж.У., Томина Т.К.* Проблемы техногенного загрязнения почв Казахстана // *Современные проблемы загрязнения почв*. I Межд. конф. М., 2004. С. 169–172.
- Ахтямова Г.Г., Янин Е.П.* Особенности химического состава руслового аллювия малых рек городских ландшафтов // *Геохимия биосферы*. М.–Смоленск, 2006. С. 49–50.
- Бабкина Э.И., Сатаева Л.В., Сурнин В.А.* Загрязнение почв Российской Федерации пестицидами и тяжелыми металлами за 10 лет // *Современные проблемы загрязнения почв*. Межд. научн. конф. М., 2004. С. 28–30.

Бабошкина С.В., Горбачев И.В., Пузанов А.В. Загрязнение тяжелыми металлами почв и растений ландшафтов северо-западного Алтая, подверженных техногенной нагрузке // Современные проблемы загрязнения почв. I Межд. конф. М., 2004. Т. I. С. 57–61.

Баздырев Г.И., Пронина Н.Б., Родригес Д.Р. Тяжелые металлы в системе почва–растение на склоновых землях // Изв. ТСХА. 2001. Вып. 2. С. 81–104.

Башкин В.Н., Курбатова А.С. Биогеохимические и геоэкологические подходы для оценки комплексного экологического воздействия // Современные проблемы загрязнения почв. I Межд. конф. М., 2004. С. 174–176.

Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д. Оценка содержания тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных угодий Республики Коми // Современные проблемы загрязнения почв. Межд. конф. М., 2004. С. 176–178.

Большаков В.А., Белобров В.П., Шишов Л.Л. Словник. Термины, их краткое определение, справочные материалы по почвенной экологии, географии и классификации почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2004. 138 с.

Большаков В.А., Краснова Н.М., Борисочкина Т.И., Сорокин С.Е., Граковский В.Г. Аэрогенное загрязнение почвенного покрова тяжелыми металлами: источники, масштабы, рекультивация. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1993. 90 с.

Большаков В.А., Сорокин С.Е., Свищев Л.Е. Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный метод анализа почв в целях контроля уровня их загрязнения. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1982. 48 с.

Борходоев В.Я. Рентгенофлуоресцентное определение рубидия, стронция, иттрия, циркония и ниобия в горных породах // ЖАХ. 1996. Т. 51. № 2. С. 226–233.

Борходоев В.Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. 279 с.

Боярко Г.Ю. Применение ядерно-физических методов для анализа фосфатных руд месторождений Южной Якутии // Изв. Томского политехнического ун-та. Сер. Естественные науки. 2003. Т. 306. № 6. С. 18–20.

Варава О.А. Почвы речных долин городских территорий. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2010. 26 с.

Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Четия Д.Н. и др., Гуминовые кислоты как природный комплекснообразующий сорбент, концентрирующий тяжелые металлы в объектах окружающей среды // Геохимические барьеры в зоне гипргенеза. Межд. симпозиум. М., 1999. С. 51–53.

Васильевская В.Д., Богатырев Л.Г. Микроэлементы в почвах западного Таймыра // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 1970. № 4. С. 53–59.

Верихов Б.В. Гигиеническая оценка химического воздействия на состояние костно-мышечной системы у детей в промышленных городах Пермской области. Автореф. дис. ... канд. мед. наук. Пермь, 2007. 27 с.

Витковская С.Е., Дричко В.Ф. Сурьма в окружающей среде // Агрохимия. 1998. № 6. С. 86–90.

Водяницкий Ю.Н. Геохимическое фракционирование лантанидов в почвах и горных породах (обзор литературы) // Почвоведение. 2012. № 1. С. 69–81.

Водяницкий Ю.Н. Изучение тяжелых металлов в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2005. 109 с.

Водяницкий Ю.Н. Оксиды марганца в почвах. М.: Почв. ин-т им. Докучаева, 2005. 95 с.

Водяницкий Ю.Н. Опыт составления картограммы магнитной восприимчивости дерново-подзолистой почвы // Почвоведение. 1979. № 11. С. 83–87.

Водяницкий Ю.Н. Средство тяжелых металлов и металлоидов к фазам-носителям в почвах // Агрохимия. 2008б. № 9. С. 87–94.

Водяницкий Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. М.: Почв. ин-т им. Докучаева, 2009а. 182 с.

Водяницкий Ю.Н. Функциональные различия тяжелых и сверхтяжелых металлов и металлоидов в почвах // Бюл. Почв. ин-та им. Докучаева. 2009б. Вып. 64. С. 50–56.

Водяницкий Ю.Н. Хром и мышьяк в загрязненных почвах // Почвоведение. 2009в. № 5. С. 551–559.

Водяницкий Ю.Н. Состояние и поведение природных и техногенных форм As, Sb, Se, Te в рудных отвалах и загрязненных почвах // Почвоведение. 2010. № 1. С. 37–46.

Водяницкий Ю.Н., Большаков В.А. Выявление техногенности химических элементов в почвах // Антропогенная деградация почвенного покрова и меры ее предупреждения. Тез. докл. Всерос. конф. М., 1998. Т. 2. С. 116–119.

Водяницкий Ю.Н., Большаков В.А., Сорокин С.Е., Фатеева Н.М. Техногеохимическая аномалия в зоне влияния Череповецкого металлургического комбината // Почвоведение. 1995. № 4. С. 498–507.

Водяницкий Ю.Н., Добровольский В.В. Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 1998. 216 с.

Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Лесовая С.Н., Сатаев Э.Ф., Сивцов А.В. Образование оксидов марганца в почвах // Почвоведение. 2004. № 6. С. 663–675.

Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Савичев А.А., Чащин А.Н. Влияние техногенных и природных факторов на содержание тяжелых металлов в почвах Среднего Предуралья (г. Чусовой и окрестности) // Почвоведение. 2010а. № 5. С. 1089–1099.

Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Власов М.Н. Гидрогенное загрязнение тяжелыми металлами аллювиальных почв г. Пермь // Почвоведение. 2008. № 11. С. 1399–1408.

Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Лобанова Е.С. Загрязнение тяжелыми металлами и металлоидами почв г. Пермь // Агрохимия. 2009. № 4. С. 60–68.

Водяницкий Ю.Н., Горшков А.И., Сивцов А.В. Особенности оксидогенеза марганца в почвах Русской равнины // Почвоведение. 2002. № 10. С. 1171–1180.

Водяницкий Ю.Н., Горячкин С.В., Савичев А.Т. Распределение редкоземельных (Y, La, Ce) и других тяжелых металлов в профиле почв подзолистого ряда // Почвоведение. 2011а. № 4. С. 546–555.

Ю.Н. Водяницкий, Ф.Р. Зайдельман. Железистые и марганцевые минералы в конкрециях дерново-подзолистых почв разной степени оглеения на разных материнских породах // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2000. № 3. С. 3–12.

Водяницкий Ю.Н., Косарева Н.В., Савичев А.Т. Содержание лантанидов (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm) и актинидов (Th, U) в почвах Хибинско-Ловозерской провинции // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2010б. Вып. 65. С. 75–86.

Водяницкий Ю.Н., Плеханова И.О., Прокопович Е.В., Савичев А.Т. Загрязнение почв тяжелыми металлами, фосфором и серой предприятиями цветной металлургии (Среднеуральский медеплавильный завод и Норильский горно-металлургический комбинат) // Почвоведение. 2011б. № 2. С. 240–249.

Водяницкий Ю.Н., Савичев А.Т., Васильев А.А., Лобанова Е.С., Чащин А.Н., Прокопович Е.В. Содержание тяжелых щелочноземельных (Sr, Ba) и редкоземельных (Y, La, Ce) металлов в техногенно-загрязненных почвах // Почвоведение. 2010б. № 7. С. 879–890.

Водяницкий Ю.Н., Савичев А.Т. Возможности рентгенофлуоресцентного метода при изучении редких тяжелых металлов в почвах // Агрофизика. 2011в. № 2. С. 2–12.

Водяницкий Ю.Н., Савичев А.Т., Аветов Н.А., Трофимов С.Я., Козлов С.А. Сильная отрицательная геохимическая аномалия в верховых

болотах средней тайги среднего Приобья // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2012 № 3. С. 7–12.

Водяницкий Ю.Н., Савичев А.Т., Трофимов С.Я., Шишконокова Е.А. Металлы в загрязненном нефтью торфе (Западная Сибирь) // Бюл. Почв. ин-та им. Докучаева. 2011г. № 67. С. 67–79.

Водяницкий Ю.Н., Сивцов А.В. Образование ферригидрита, фероксигита и вернадита в почвах // Почвоведение. 2004. № 8. С. 986–999.

Воробейчик Е.Л. К методике измерения мощности подстилки для целей диагностики техногенных нарушений экосистем // Экология. 1997. № 4 С. 265–269.

Воробейчик Е.Л., Козлов М.В. Воздействие точечных источников эмиссии поллютантов на наземные экосистемы: методология исследований, экспериментальные схемы, распространенные ошибки // Экология. 2012. № 2. С. 83–91.

Воробейчик Е.Л., Садыков О.Ф., Фарафонов М.Г. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем. Екатеринбург: Наука, 1994. 280 с.

Ворончихина Е.А., Ларионова Е.А. Основы ландшафтной хемозологии. Пермь, 2002. 146 с.

Вострокнутов Г.А. Временное методическое руководство по проведению геохимических исследований при геоэкологических работах. Екатеринбург: Уралгеология, 1991. 137 с.

Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп. Л.: Химия, 1988. 512 с.

Ганзеев А.А., Сотсков Ю.П., Ляпунов С.М. Геохимическая специализация рудоносных растворов в отношении редкоземельных элементов // Геохимия. 1983. № 8. С. 1179–1183.

Гладких В.С., Ляпунов С.М., Бахматов Б.А. Редкоземельные элементы в вулканических породах Маймеча-Котуйской провинции // Геохимия. 1983. № 4. С. 537–549.

Гомонова Н.Ф. Эколого-агрохимические функции удобрений при их длительном применении (50 лет) в агроценозе на дерново-подзолистой почве. Автореф. дис. ... докт. биол. наук. М., 2010. 48 с.

Горбатов В.С. Устойчивость и трансформация оксидов тяжелых металлов (Zn, Pb, Cd) в почвах // Почвоведение. 1988. №1. С.35–43.

Горбатов В.С., Зырин Н.Г. О выборе экстрагента для вытеснения из почв обменных катионов тяжелых металлов // Вест. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 1987. №2. С. 22–29.

ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. М., 1983. 12 с.

Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2007 году». М.: Минприроды РФ. 2008. 503 с.

- Гринвуд Н., Эрншо А.* Химия элементов. М.: Бином, 2008. Т. 2. 670 с.
- Дабахов М.В.* Загрязнение тяжелыми металлами почв урбанизированных ландшафтов и промышленных зон // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М., 2007. Т. 2. С. 38–42.
- Давыдов И.В.* Загрязнение тяжелыми металлами черноземов обыкновенных и южных в условиях различного землепользования. Изменение их состава и свойств // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М.: 2007. Т. 2. С. 335–338.
- Девятова Т.А., Стороженко Н.В., Щербаков А.П.* Функционально-экологическое состояние почв г. Воронежа // Современные проблемы загрязнения почв. I Межд. конф. М.: 2004. С. 203–206.
- Дмитраков Л.М., Дмитрикова Л.К., Абашина Н.А., Пинский Д.Л.* Влияние свинца на морфометрические показатели овса // Агрохимия. 2004. № 8. С. 48–53.
- Дмитриев Е.А.* Математическая статистика в почвоведении. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1972. 292 с.
- Добровольский В.В.* География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 271 с.
- Добровольский В.В.* Гипергенез четвертичного периода. М.: Недра, 1966.
- Добровольский В.В.* Основы биогеохимии. М.: АCADEMIA, 2003. 396 с.
- Дорожукова С.Л., Янин Е.П.* Буровые амбары как источники загрязнения природных вод в нефтедобывающих районах // Геохимия биосферы. М.–Смоленск, 2006. С. 123–125.
- Еврешина А.В., Попович А.А., Колесников С.И.* Использование показателей биологической активности для мониторинга и диагностики загрязнения почв тяжелыми металлами II класса опасности // Современные проблемы загрязнения почв. I Межд. конф. М.: 2004. С. 207–208.
- Егоров В.В.* Солевые аномалии в профиле степных солонцов и их причины // Почвоведение. 1967. № 5. С. 108–114.
- Елькина Г.Я.* Подходы к нормированию содержания тяжелых металлов в подзолистых почвах // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М.: 2007. Т. 2. С. 55–59.
- Еремченко О.З., Москвина Н.В.* Свойства почв и техногенных поверхностных образований в районах многоэтажной застройки г. Пермь // Почвоведение. 2005. № 7. С. 782–789.
- Ефимов В.Н.* Торфяные почвы и их плодородие. Л.: Агропромиздат, 1986. 264 с.
- Жорняк Л.В.* Эколого-геохимическая оценка территории г. Томска по данным изучения почв. Автореф. дис. ... канд. г-м н. Томск, 2009. 22 с.
- Зайдельман Ф.Р., Никифорова А.С.* Генезис и диагностическое значение новообразований почв лесной и лесостепной зон. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 216 с.
- Зимовец Б.А.* О происхождении, накоплении и перераспределении солей в комплексных почвах Прикаспийской низменности // Почвоведение. 1970. № 5. С. 12–25.
- Зырин Н.Г., Обухов А.И., Мотузова Г.В.* Формы соединений микроэлементов (Mn, Cu, Co, Zn) в почвах и методы их изучения // Тр. X Межд. конгр. почвоведов. М.: Наука, 1974. Т. II. С. 350–357.
- Зонн С. В.* Железо в почвах. М.: Наука, 1982. 208 с.
- Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов. М.: Недра–Экология, 1994–1997. Кн. 1–6.
- Иларионов С.А.* Экологические аспекты восстановления нефтезагрязненных почв. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 192 с.
- Ильин В.Б.* О загрязнении тяжелыми металлами почв и сельскохозяйственных культур предприятием цветной металлургии // Агрохимия. 1990. № 3. С. 92–98.
- Ильин В.Б.* Оценка существующих нормативов содержания тяжелых металлов в почве // Агрохимия. 2000. № 9. С. 74–79.
- Ильин В.Б., Конарбаева Г.А.* Таллий в почвах юга Западной Сибири // Почвоведение. 2000. № 6. С. 701–705.
- Ильин В.Б., Сысо А.И.* Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 236 с.
- Инишева Л.И., Езупенок Е.Э.* Содержание химических элементов в торфах верхового типа // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М., 2007. Т. 2. С. 63–67.
- Инишева Л.И., Цыбукова Т.Н.* Содержание тяжелых металлов в торфах Западной Сибири // Мелиорация и водное хозяйство. 1996. № 2. С. 21–23.
- Инишева Л.И., Цыбукова Т.Н.* Эколого-геохимическая оценка торфов юго-востока Западно-Сибирской равнины // География и природные ресурсы. 1999. № 1. С. 45–51.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989.
- Каверина Н.В.* Организация почвенного экологического мониторинга земель сельскохозяйственного назначения при использовании иловых осадков биологических очистных сооружений // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М., 2007. Т. 2. С. 68–70.
- Кайгородова С.Ю., Смирнов Ю.Г.* Длительность существования техногенной геохимической аномалии в зоне влияния медеплавильного за-

вода на Среднем Урале // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М., 2007. Т. 1. С. 92–96.

Кайданова О.В., Борисочкина Т.И. Изменение содержаний тяжелых металлов и молибдена в природно-антропогенных ландшафтах Курской области // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М.: 2007. Т. 2. С. 196–200.

Караванова Е.И., Шапиро А.Д. Влияние водорастворимых органических веществ на поглощение меди и цинка в подзолистой почве // Современные проблемы загрязнения почв. III Межд. конф. М., 2010. С. 215–218.

Кашулина Г.М., Чекушин В.А. Богатырев И.В. Физическая деградация и химическое загрязнение почв Северо-Запада Европы // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М., 2007. Т. 2. С. 74–78.

Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.

Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974.

Козлов М.Н., Данилович Д.А., Николаев Ю.А., Ванюшина А.Я., Щеголькова Н.М. Перспективы почвенной утилизации органического вещества и биогенных элементов, выделяемых на московских очистных сооружениях // Фундаментальные достижения в почвоведении, экологии, сельском хозяйстве на пути инновации. М., 2008. С. 45–46.

Козловский Ф.И. О формах анаэробных процессов в торфяниках Центральной Бары // Почвоведение. 1959. № 8.

Колесников С.И. Ранжирование химических элементов по степени их экологической опасности // Современные проблемы загрязнения почв. III Межд. конф. М., 2010. С. 362–365.

Корнейкова М.В., Евдокимова Г.А. Градиент комплексов микроскопических грибов в загрязненных тяжелыми металлами почвах // Современные проблемы загрязнения почв. III Межд. конф. М., 2010. С. 227–231.

Кураев В.Н., Потапов А.С., Таран В.С. Использование осадков сточных вод в качестве удобрений при лесовосстановлении // Фундаментальные достижения в почвоведении, экологии, сельском хозяйстве на пути инновации. М., 2008. С. 46–48.

Курманбаев А.А., Файзулина Э.Р., Айткельдинова С.А. Влияние антропогенных загрязнений на биологическую активность почв Казахстана // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М., 2007. Т. 2. С. 97–101.

Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. № 6. С. 682–692.

Ладонин Д. В. Влияние техногенного загрязнения на фракционный состав меди и цинка в почвах // Почвоведение. 1995. №10. С. 1299–1305.

Ладонин Д. В., Карпунин М. М. Фракционный состав соединений никеля, меди, цинка и свинца в почвах, загрязненных оксидами и растворимыми солями металлов // Почвоведение. 2011. № 8. С. 953–965.

Ладонин Д.В., Кебадзе Н.Д. Сравнение различных способов разложения почв для определения содержания тяжелых металлов методом ИСП–МС // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М., 2007. Т. 2. С. 203–208.

Ладонин Д. В., Пляскина О. В. Изотопный состав свинца в почвах и уличной пыли Юго-восточного административного округа г. Москва // Почвоведение. 2009. №1. С. 106–118.

Ладонин Д. В., Пляскина О. В., Кучкин А. В., Коваль Е. В. Методика выполнения измерений массовой доли элементов в твердых минеральных объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent ICP-MS 7500. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2009. 56 с.

Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 269 с.

Лозовицкий П.С., Каленюк С.М. Влияние горнорудного производства в Криворожском бассейне на химический состав почвенного покрова прилегающих территорий // Почвоведение. 2002. № 5. С. 617–628.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 420 с.

Мажайский Ю.А., Кошелева Н.Е., Дорохина О.Е. Баланс тяжелых металлов в агроэкосистемах Мещерской низменности при использовании загрязненных поливных вод // Агрохимия. 2008. № 12. С. 45–55.

Македонов А.В. Современные конкреции в осадках и почвах. М.: Наука, 1966. 283 с.

Максимович Г.А. Опыт геоморфологического районирования Пермской области // Зап. Пермского отд. Географического о-ва СССР. Пермь, 1960. Вып. 1. С. 10–22.

Матвеев Ю.М., Авдонькин А.А. Подходы к нормированию уровня воздействия (нагрузки) мышьяка на почвенный покров Российской Федерации // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М.: 2007. Т. 2. С. 118–122.

Межибор А.М. Загрязнение атмосферного воздуха в нефтедобывающих районах Томской области по результатам исследований верховых торфяников // Ашировские чтения. Тр. конф. Томск, 2010. С. 238–239.

Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами / Под ред. Н.Г. Зырина и С.Г. Малахова. М.: Гидрометеоздат, 1981. 109 с.

Мигдисов А.А., Балашиов Ю.А., Шарков И.В., Шерстенников О.Г., Романов А.Б. Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы // Геохимия. 1994. № 6. С. 789–803.

Мотузова Г.В., Безуглова О.С. Экологический мониторинг почв. М.: Гаудемус, 2007. 237 с.

Муравин Э.А., Титова В.И. Агрохимия. М.: КолосС, 2009. 462 с.

Нечаева Е.Г. Воздействие нефтедобывающей отрасли на почвенный покров Среднего Приобья // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М., 2007. Т. 1. С. 171–174.

Нечаева Е.Г., Белозерцева И.А., Напрасникова Е.В., Воробьева И.Б., Давыдова Н.Д., Дубынина С.С., Власова Н.В. Мониторинг и прогнозирование вещественно-динамического состояния геосистем сибирских регионов. Новосибирск: Наука, 2010. 350 с.

Никонов В.В., Лукина Н.В., Фронтасьева М.В. Рассеянные элементы в подзолистых Al-Fe-гумусовых почвах в условиях воздушного загрязнения медно-никелевым производством и изменения литогенного фона // Почвоведение. 1999. № 3. С. 370–382.

Обухов А.И. Экологические последствия загрязнения почв тяжелыми металлами и мероприятия по их устранению // Поведение поллютантов в почвах и ландшафтах. Пущино, 1990. С. 52–59.

Опекунова М.Г., Елсукова Е.Ю. Миграция и аккумуляция никеля и меди в почвах в зоне воздействия комбината «Североникель» // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М., 2007. Т. 1. С. 182–186.

Органическая геохимия / Под ред. Дж. Эглинтон и М.Т. Дж. Мерфи. Л.: Недра, 1974. 487 с.

Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во Моск ун-та, 1985. 376 с.

Орлов Д.С., Мотузова Г.В., Малинина М.С. Методические указания по обработке и интерпретации результатов химического анализа почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 109 с.

Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа, 2002. 334 с.

Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. М.: Высшая школа, 2005. 558 с.

Осовецкий Б.М., Меньшикова Е.А. Природно-техногенные осадки. Пермь: ГОУВПО Пермский гос. ун-т, 2006. 208 с.

Павлова Н.Н., Егорова Е.И. Некоторые показатели биологической активности почвенных микроорганизмов как индикаторы антропогенного загрязнения почв тяжелыми металлами и радионуклидами // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М., 2007. Т. 2. С. 146–148.

286

Пампура Т.В., Благодатская Е.В., Мякишина Т.Н. Активность меди и состояние микробного сообщества в почве в районе Мончегорского медно-никелевого комбината (Кольский полуостров) // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М., 2007. Т. 1. С. 408–411.

Панин М.С. Техногенное воздействие на содержание тяжелых металлов в растительной сельскохозяйственной продукции // Геохимия биосферы. М.– Смоленск, 2006. С. 479–281.

Панин М.С. Химическая экология, Семипалатинск: Семипалатинский гос. ун-т им. Шакарима, 2002. 852 с.

Панин М.С., Панина М.И. Геохимия подземных вод техногенных ландшафтов Восточного Казахстана // Геохимия ландшафтов и география почв. Докл. науч. конф. М., 2012. С. 246–248.

Панин Н.Н., Терешков В.А., Турченко В.Н., Наумова О.С., Баторская Н.С., Огородников В.Н., Бекишев О.Г. Окружающая среда Верх-Исетского района: состояние, проблемы, перспективы. Екатеринбург: Урал. горно-геол. акад. 1988. 211 с.

Пархоменко В.С. Анализ элементного состава стандартных образцов геологических проб на основе высокоразрешающей полупроводниковой гамма-спектроскопии // Спектрометрические методы анализа в геохимии. Новосибирск, 1980. С. 18–30.

Пахненко Е.П., Гунина Е.А., Николаев Ю.А. Агроэкологическая оценка осадков сточных вод южного Бутово для использования в агрикультуре // Современные проблемы загрязнения почв. III Межд. конф. М., 2010. С. 411–414.

Переломов Л.В. Взаимодействие редкоземельных элементов с биотическими и абиотическими компонентами почв // Агрохимия. 2007. № 11. С. 85–96.

Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975. 340 с.

Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрель-2000, 1999. 762 с.

Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. 207 с.

Пинский Д.Л. Ионообменные процессы в почвах. Пущино, 1997. 165 с.

Плеханова И.О. Самоочищение супесчаных дерново-подзолистых почв при полиэлементном загрязнении в результате применения осадков сточных вод // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М., 2007. Т. 1. С. 198–202.

Плотников Р.И., Пшеничный Г.А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. М.: Атомиздат, 1973. 264 с.

Понизовский А.А., Мироненко Е.В. Механизмы поглощения свинца (II) почвами // Почвоведение. 2001. № 4. С. 418–429.

287

Практикум по агрохимии. Под ред. В. Г. Минеева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989, 304 с.

Прокопович Е.В., Мецераков П.В., Коркина И.Н. Биоценологические связи и особенности почвообразования в лесных экосистемах импактной зоны Среднеуральского медеплавильного завода // Природная и антропогенная динамика наземных экосистем. Всерос. конф. Иркутск, 2005. 261–265.

Пронько Н.А., Корсак В.В., Корнеева Т.В. Использование геоинформационных технологий для мониторинга загрязнения орошаемых почв сухостепного Заволжья // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М., 2007. Т. 2. С. 156–160.

Пуховский А.В., Пуховская Т.Ю. Рентгенофлуоресцентный анализ в агроэкологическом мониторинге. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та природообустройства, 2010. 202с.

Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.

Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ в геологии: подготовка проб и способы анализа // Вест. Харьковского ун-та. Сер. Химия. 2008. № 820. Вып. 16(39). С. 39–58.

Ревенко А.Г., Худогова Е.В., Будаев Д.А., Черкашина Т.Ю. Рентгеноспектральное флуоресцентное определение Mo, Nb, Y, Sr, Rb, Zr, U, Th и Pb в алюмосиликатных горных породах // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 1. С. 71–79.

Реферативный журнал. Почвоведение и агрохимия. М.: Изд-во ВИНТИ, 2010. № 1–12.

Роде А.А. Система методов исследования в почвоведении. Новосибирск: Наука, СО, 1971. 92 с.

Савенко В.С., Савенко А.В. Экспериментальные методы изучения низкотемпературных геохимических процессов. М.: ГЕОС, 2009. 302 с.

Савичев А.Т. Причины ошибок при определении содержания макроэлементов в почвах и горных породах // Почвоведение. 2007. № 1. С. 38–43.

Савичев А.Т., Водяницкий Ю.Н. Использование рентгенорадиометрического метода для определения содержания легких лантанидов в почвах // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2010. Вып. 66. С. 82–90.

Савичев А.Т., Водяницкий Ю.Н. Рентгенорадиометрическое определение содержания лантанидов: празеодима, неодима и самария в почвах // Почвоведение. 2011. № 4. С. 424–432.

Савичев А.Т., Сорокин С.Е. Рентгенофлуоресцентный анализ содержания микроэлементов и тяжелых металлов в почвах // Агрохимия. 2000. № 12. С. 71–74.

Савичев А.Т., Фогельсон М.С. Анализ микроэлементов в горных породах на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе // Изв. АН СССР. Сер. геологическая. 1988. № 4. С. 137–140.

Садовникова Л.К., Зырин Н.Г. Показатели загрязнения почв тяжелыми металлами и неметаллами в почвенно-геохимическом мониторинге // Почвоведение. 1985. № 10.

Саит Ю. Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. М.: Недра. 1990. 335 с.

Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998, 369 с.

Состояние и охрана окружающей среды Пермской области в 2004 г. Пермь, 2005. 65 с.

Состояние окружающей среды. Программа ООН по окружающей среде. М.: Изд-во ВИНТИ. 1980. 162 с.

Страдина О.А. Магнитная восприимчивость почв Среднего Предуралья как показатель их загрязнения тяжелыми металлами: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Уфа, 2008. 20 с.

Стурман В.И., Габдуллин В.М. Проблема защиты Ижевского водохранилища от воздействия шлако- и золоотвалов // Геохимия биосферы. М.–Смоленск, 2006. С. 348–350.

Судницин И.И., Куренина И.И., Фронтасьева М.В., Павлов С.С. Химический состав почв г. Москва и г. Дубна // Агрохимия. 2009. № 7. С. 66–70.

Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л.А. Воробьевой. М.: Геос, 2006. 400 с.

Толковый словарь по почвоведению / Отв. редактор. А.А. Роде. М.: Наука, 1975. 286 с.

Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 584 с.

Хайрулина Е.А., Максимович Н.Г. Влияние стоков солей отвала калийного предприятия на химизм приповерхностной гидросферы // Геохимия ландшафтов и география почв. Докл. Всерос. научной конф. М., 2012. С. 340–342.

Хитров Н.Б. Генезис, диагностика и функционирование глинистых набухающих почв Центрального Предкавказья. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2003. 505 с.

Хомяков Д.М. К вопросу об оценке уровня загрязнения и состояния городских почв // Современные проблемы загрязнения почв. III Межд. конф. М.: 2010. С. 53–57.

Цыбукова Т.Н., Иншиева Л.И., Тихонова О.К., Зейле Л.А., Юсубов М.С. Комплексная оценка содержания редких элементов в торфяном сырье единого болотного ландшафта // Химия растительного сырья. 2001. № 4. С. 103–106.

Цыбукова Т.Н., Иншиева Л.И., Тихонова О.К., Зейле Л.А., Юсубов М.С. Характеристика элементного состава торфяного сырья олиготрофного болота // Химия растительного сырья. 2000. № 4. С. 29–35.

Чемерис М.С., Кусакина Н.Ф. Почвенная эффективность утилизации осадков сточных вод совместно с эффективными микроорганизмами // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. конф. М., 2007. Т. 1. С. 264–267.

Черников А.А. Особенности формирования геохимических барьеров в приповерхностной и глубинной зонах гипрегенеза // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002. С. 154–161 с.

Черных Н.А., Овчаренко М.М. Тяжелые металлы и радионуклиды в биогеоценозах. М.: Агроконсалт, 2002. 197 с.

Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.

Шоба С.А., Макаров О.А., Кулачкова С.А. Инновации в экологии, почвоведении в сельском хозяйстве. М.: МАКС-Пресс, 2010. 120 с.

Щеголькова Н.М., Ванюшина А.Я. Формирование искусственных почвогрунтов в городской среде: новые подходы к решению экологических проблем мегаполис Современные проблемы загрязнения почв. III Межд. конф. М., 2010. С. 180–182.

Щукова И.В. Формирование химического состава подземных вод зоны активного водообмена на территории г. Пермь. Автореф. дис... канд. геол.-мин. н. Пермь, 2005. 23 с.

Экологическая токсикология / Под ред. В.С. Безеля. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2001. 136 с.

Яковлев А.С., Плеханова И.О., Кудряшов С.В., Аймалетдинов Р.А. Оценка и нормирование экологического состояния почв в зоне деятельности предприятий металлургической компании «Норильский никель» // Почвоведение. 2008. № 6. С. 737–750.

Abbey S. Studies in standard samples for use in the general analysis of silicate rocks and minerals // Geostand. Newslett. 1980. V. 4. № 2. P. 163–190

Ainsworth C.C., Pilon J.L., Gassman P.L., Van Der Sluys W.G. Cobalt, cadmium, and lead sorption to hydrous iron oxide: residence time effect // Soil Sci. Soc. Am. J. 1994. V. 58. P. 1615–1623.

Allen W.C., Hook P.B., Biederman J.A., Stein O.R. Temperature and wetland plant species effects on wastewater treatment and root zone oxidation // J. Environ. Quality. 2002. V. 31. P. 1010–1016.

Al-Nakshabandi G.A., Saqqar M.M., Shatanawi M.R., Fayyad M., Al-Horani H. Some environmental problems associated with the use of treated wastewater for irrigation in Jordan // Aricult. Water Manag. 1997. V. 34. P. 81–94.

Anawar H.M., Akai J., Mostofa K.M.G., Safiullah S., Tareq S.M. Arsenic poisoning in groundwater: health risk and geochemical sources in Bangladesh // Environ. Intern. 2002. V. 27. P. 597–604.

Ault W.A., Senechal R.G., Elerbach G.E. Isotopic Composition as a natural tracer of lead in the environment // Environ. Sci. Technol. 1970. V. 4. P. 305–314.

Bacon J.R., Dinev N.S. Isotopic Characterization of lead in contaminated soils from the vicinity of a non-ferrous metal smelter near Plovdiv, Bulgaria // Environ. Poll. 2005. V. 134. P. 247–255.

Bacon J. R., Farmer J. G., Dunn S. M., Graham M. C., Vinogradoff S. I. Sequential extraction combined with isotope analysis as a tool for the investigation of lead mobilization in soils: application to organic-rich soils in an upland catchment in Scotland // Environ. Poll. 2006. V. 141. P. 469–481.

Bacon J. R., Hewitt I. J. Heavy metals deposited from the atmosphere on upland scottish soils: chemical and lead isotope studies of the association of metals with soil components // Geochem. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. P. 19–33.

Banat K.M., Howari F.M., Al-Shatnawi S.Y. Stability and environmental profile of toxic heavy metals in soil around a crude oil refinery // Int. J. Environ. Poll. 2006. V. 28. P. 162–184.

Barefoot R.R. Determination of platinum at trace levels in environmental and biological material // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 309–314.

Bargar J.R., Tebo B.M., Villinski J.E. In situ characterization of Mn(II) oxidation by spores of the marine bacillus sp. Strain Sg-1 // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. P. 2775–2778.

Baron S., Carignan J., Ploquin A. Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-year-old pollution (Mont-Lozere, France) // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 5319–5326.

Beauchemin S., Kwong Y.T.J. Impact of redox conditions on arsenic mobilization from tailings in a wetland with neutral drainage // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 6297–6303.

Belzile N., Chen Y.W., Wang Z.J. Oxidation of antimony(III) by amorphous and manganese oxyhydroxides // Chem. Geol. 2001. V. 174. P. 379–387.

Biester H., Keppler F. et al. Halogen retention, organohalogenes, and the role of organic matter decomposition on halogen enrichment in two Chilean peat bogs // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 37. P. 1984–1991.

Bloom N.S., Preus E., Katon J., Hiltner M. Selective extractions to biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 479. 233–248.

Blowes D.W., Ptacek C.J., Jambor J.L. *In situ* remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: laboratory studies // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 3348–3357.

Boutron C.F., Gorlasch U., Candelone J.P., Bolshov M.A., Delmas R.J. Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since late 1960s // *Nature*. 1991. V. 353. P. 153–156.

Boynnton W.V. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies // *Rare Earth Element Geochemistry* / Ed. P. Henderson. Elsevier, 1984. P. 63–108.

Bowen H. J. M. *Environmental chemistry of elements*. N.Y.: Acad. Press, 1989. 333 p. 91.

Brown G.E., Foster A.L., Ostergren J.D. Mineral surface and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1999. V. 96. P. 3388–3395.

Charlet L., Manceau A. *In situ* characterization of heavy metal surface reactions: The chromium case // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1992. V. 46. P. 97–108.

Combes J.M., Manceau A., Calas G. Study of the local structure in poorly-ordered precursors of iron oxo-hydroxides // *J. Phys. Sci. Instrum.* 1986. V. 47. P. 697–701.

Combes J.M., Manceau A., Calas G. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy. II. Hematite formation from ferric gels // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54. P. 1083–1091.

Combes J.M., Manceau A., Calas G., Bottero J.Y. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy. I. Hydrolysis and formation of ferric gels // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989. V. 53. P. 583–594.

Cotter-Howells J.D., Caporn S. Remediation of contaminated soils by formation of heavy metal phosphates // *Appl. Geochem.* 1996. V. 11. P. 335–342.

Crommentuijn T., Polder M.D., Van de Plassche E.J. Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for metals, taking background concentrations into account // RIVM Report 601501001. Bilthoven, Netherlands. 1997. 260 p.

Cullen W.R., Reomer K.J. Arsenic speciation in the environment // *Chem. Rev.* 1989. V. 89. P. 713–764.

Dahn R., Scheidegger A.M., Manceau A., Schlegel M., Baeyens B., Bradbary H., Morales M. Neof ormation of Ni phyllosilicate upon Ni uptake on montmorillonite. A kinetic study by powder and polarized EXAFS // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. P. 2335–2347.

D'Amore J.J., Al-Abed S.R., Scheckel K.G., Ryan J.A. Methods for speciation of metals in soils: A review // *J. Environ. Qual.* 2005. V. 34. P. 1707–1745.

Davies S.H.R., Morgan J.J. Manganese(II) oxidation-kinetics on metal-oxide surfaces // *J. Colloid Interface Sci.* 1989. V. 129. P. 63–77.

De Endredy A. S. Estimation of free iron oxides in soils and clays by photolytic method // *Clay miner. bull.* 1963. V. 5. № 29. P. 209–220.

Doyle C.S., Kendelewicz T., Bostick B.C., Brown G.E. Soft X-ray spectroscopic studies of the reaction of fractured pyrite surfaces with Cr(VI)-containing aqueous solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. P. 4287–4299.

Ek K.H., Morrison G.M., Rauch S. Environmental routes for platinum group elements to biological materials: a review // *Sci. Total Environ.* 2004. V. 334–335. P. 21–38.

Elliott H.A., Herzig L.M. Oxalate extraction of Pb and Zn from polluted soils: solubility limitations // *J. Soil Contam.* 1999. V. 8. P. 105–116.

Encinar J.R., Alonso J.I.G., Sanz-Medel A., Main S., Turner P.J.A. Comparison between quadrupole, double focusing and multicollector ICP-MS instruments. Part I. Evaluation of total combined uncertainty for lead isotope ratio measurements // *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. V. 16. P. 315–321.

Evans C.H. *Biochemistry of the lanthanides*. N.Y.: Plenum Press, 1990. P. 385.

Evensen N.M., Hamilton P.J., O'Nions R.K. Rare earth abundances in chondritic meteorites // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1978. V. 42. P. 1199–1212.

Filgueiras A.V., Lavilla I. and Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental soil samples // *J. Environmental Monitoring*. 2002. V. 4. P. 823–850.

Filliela M., Belzile N., Chen Y.W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. II. Relevant solution chemistry // *Earth-Sci. Rev.* 2002. V. 59. P. 265–285.

Ford R.G., Scheinost A.C., Scheckel K.G., Sparks D.L. The link between clay mineral weathering and the stabilization of Ni surface precipitates // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 3140–3144.

Ford R.G., Sparks D.L. The nature of Zn precipitates formed in the presence of pirophyllite // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 2479–2483.

Friedl G.F., Wehrli B., Manceau A. Solid phases in the cycling of manganese in eutrophic lakes: New insights from EXAFS spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. P. 275–290.

Goldberg S., Glaubig R.A. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1988. V. 52. P. 1297–1300.

Gomez B., Palacios M.A., Gomez M. et al. Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities. // *Sci. Total Environ.* 2002. V. 299. P. 1–19.

Gorbunov A.V., Frontasyeva M.V., Gundorina S.F., Onischenko T.L., Maksjuta B.B., Chen Sen Pal. Effect of agricultural use of phosphogypsum on trace elements in soil and vegetation // *Sci. Total Environ.* 1992. V. 122. P. 337–346.

Gray J.E., Theodorakos P.M., Bailey E.A., Tirner R.R. Distribution, speciation, and transport of mercury in stream sediment, stream water, and fish collected near abandoned mercury mines in southwestern Alaska, U.S.A. // *Sci. Total Environ.* 2000. V. 260. P. 21–33.

Griffin T.M., Rabehorst M.C., Fanning D.S. Iron and trace metals in some tidal marsh soils of the Chesapeake Bay // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1989. V. 53. P. 1010–1019.

Gulson B. L., Davies J. J., Mizon K J., Korsch M. J., Bawden-Smith J. Sources of lead on soil and dust and the use of dust fallout as a sampling medium // *Sci. Total Environ.* 1995. V. 166. P. 245–262.

Haack U., Kienholz B., Reinmann C., Schneider J., Stumpfl E.F. Isotopic composition of lead in moss and soil of the European Arctic // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2005. V. 68. P. 2613–2622.

Hanson G. Rare elements in petrogenetic studies of igneous systems // *Annual Rev. Earth Planet. Sci.* 1980. V. 8. P. 371–406.

Hayes K. F., Roe A.L., Brown G.E. Jr., Hodgson K.O., Leckie J.O., Parks G.A. In-situ X-ray absorption study of surface complexes: Selenium oxyanions on α -FOOH // *Science.* 1987. V. 238. P. 783–786.

Headley T.R., Tanner C.C. Application of CFWs for enhanced stormwater treatment: A review // *Auckland Regional Council. Tech. Publ. No 324.* 2006. 98 p.

Heinrichs H., Mayer R. Distribution and cycling of major and trace elements in two Central European forest ecosystems // *J. Env. Qual.* 1977. V. 6. P. 402–407.

Hooda P.S. A special issue on heavy metals in soils: editorial foreword // *Adv. Environ. Res.* 2003. V. 8. P. 1–3.

Isaure M.P., Laboudigue A., Manceau A., Sarret G., Tiffreau C., Trocellier P., Lamle G., Hazemann J.L., Chateinger D. Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ -PIXE, μ -SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis // *Cheochim. Cosmochim. Acta.* 2002. V. 66. P. 1549–1567.

Isaure M.P., Manceau A., Geoffroy N., Laboudigue A., Tamura N., Marcus M.A. Zink mobility and speciation in soil covered by contaminated dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluores-

cence, absorption and diffraction techniques // *Cheochim. Cosmochim. Acta.* 2005. V. 69. P. 1173–1198.

Jain A., Loeppert R.H. Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferricydrite // *J. Env. Qual.* 2004. V. 29. P. 1422–1430.

Jang H.M., Seo Y.C., Lee J.H. et al. Formation of fine particles enriched by V and Ni from heavy oil combustion: Anthropogenic sources and drop-furnace experiments // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. P. 1053–1063.

Jones K.T., Thallium // *Heavy metals in soils* / Ed. Alloway J.B. N. Y. 1990. P. 304–309.

Juillot F., Morin G., Ildefonce P., Trainor T.P., Benedetti M., Laurence G., Calas G., Brown G.E. Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions // *Am. Mineral.* 2003. V. 88. P. 509–526.

Karhu M., Kaakinen J., Kuokkanen T., Ramo J. Biodegradation of light fuel oils in water and soil as determined by manometric respirometric // *Water Air Soil Pollut.* 2009. V. 197. P. 3–14.

Kendall C., Caldwell E. A. Fundamentals of isotope geochemistry / *Isotope Tracers in Catchment Hydrology.* 1998. Amsterdam. P. 51–86.

Kendelewicz T., Liu P., Doyle C.S., Brown G.E. Spectroscopic study of the reaction of aqueous Cr(VI) with Fe₃O₄ surfaces // *Surf. Sci.* 2000. V. 469. P. 144–163.

Kim C.S., Brown G.F., Rytuba J.J. Characterization and speciation mercury-bearing mine wastes using X-ray absorption spectroscopy // *Sci. Total Environ.* 2000. V. 261. P. 157–168.

Kirpichtchikova T.A., Manceau A., Spadini L., Panfili F., Marcus M.A., Jacquet T. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. P. 2163–2190.

Koningsberger D.C., Prins R. X-ray Absorption. Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEAFS and XANES. N.Y.: John Wiley&Sons, 1988.

Lack J.G., Chaudhuri S.K., Kelly S.D., Kemner K.M., O'Conner S.M., Coates J.D. Immobilization of radionuclides and heavy metals through anaerobic bio-oxidation of Fe(II) // *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. V. 68. P. 2704–2710.

LaCoste C., Robinson B., Brooks R., Anderson C., Chiarucci A., Leblanc M. The phytoremediation potential of thalliumcontaminated soils using Iberis and Biscutella species // *Int. J. Phytorem.* 1999. V. 1. P. 327–338.

La Force M.J., Fendorf S. Solid-phase iron characterization during common selective sequential extraction // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000. V. 64. P. 1608–1615.

Leuz A.-K., Monch H., Johnson C.A. Sorption of Sb (III) and Sb (V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 7277–7282.

Leuz A.-K., Johnson C.A. Oxidation of Sb (III) to Sb (V) by O₂ and H₂O₂ in aqueous solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. P. 1165–1172.

Li H., Lee L.S., Schulze D.G., Guest C.A. Role soil manganese in oxidation of aromatic amines // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 2686–2693.

Lin T.S., Nriagu J. Thallium speciation in the Great Lakes // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. P. 3394–3397.

Liu C., Huang P.M. Kinetics of lead adsorption by iron oxides formed under the influence of citrate // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. P. 1945–1954.

Ma Y.B., Uren N.C. Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils // Commun. Soil Sci. Plant Anal. 1995. V. 26. P. 3291–3303.

Maletic S., Dalmacija B., Roncevic S., Agbada J., Petrovic O. Degradation kinetics of an aged hydrocarbon-contaminated soil // Water Air Soil Pollut. 2009. V. 202. P. 149–159.

Manceau A., Boisset M.C., Sarret G., Hazemann J.L., Mench M., Cambier P., Prost R. Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. P. 1540–1552.

Manceau A., Combes J.M. Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides: A topological approach by EXAFS // Phys. Chem. Miner. 1988. V. 15. P. 283–295.

Manceau A., Drits V.A., Silvester E., Bartoli C., Lanson B. Structural mechanism of Co²⁺ oxidation by phyllo-manganate buserite // Amer. Mineral. 1997. V. 82. P. 1150–1175.

Manceau A., Gorshkov A.I., Drits V.A. Structural chemistry of Mn, Fe, Co and Ni in manganese hydrous oxides: Part I. Information from XANES spectroscopy // Amer. Mineral. 1992. V. 77. P. 1133–1144.

Manceau A., Lanson B., Schlegel M.L., Harge J.C., Musso M., Eybert-Berard L., Hazemann J.-L., Chateigner D., Lamble G.M. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy // Am. J. Sci. 2000. V. 300. P. 289–343.

Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques // Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Washington, DC. 2002a. V. 49. P. 341–428.

Manceau A., Marcus M.A., Tamura N., Prous O., Geoffroy N., Lanson B. Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clay soil using X-ray

fluorescence, absorption, and diffraction // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. 2467–2483.

Manceau A., Tamura N., Celestre R.S., Macdowell A.A., Geoffroy N., Spósito G., Padmore H.A. Molecular-scale speciation of Zn and Ni soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi Basin // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 75–80.

Mandal B.K., Suzuki K.T. Arsenic round the world: A review // Talanta. 2002. V. 58. P. 210–235.

Manning B.A., Fendorf S.E., Goldberg S. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32. P. 2383–2388.

Manning B.A., Hunt M.L., Amrhein C., Yarmoff J.A. Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 5455–5461.

Margolin E.M., Pronin Yu.I., Choporov D.Ya. et al. Some experience in using the MECA-10–44 (XR-500) X-ray fluorescence analyzer for solving geological problems // X-ray spectrometry. 1985. V.85. № 2. P.56–61.

Martinez-Alcala I., Clemente R., Bernal M.P. Metal availability and chemical properties in the rhizosphere of *Lupinus albus* L. growing in a high-metal calcareous soil // Water Air Soil Pollut. 2009. V. 201. P. 283–293.

McArthur J.M., Ravenscroft P., Safiulla S., Thirlwall M.F. Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifer in Bangladesh // Water Resour. 2001. V. 37. P. 109–117.

McLaren R.G., Crawford D.W. Studies on soil copper. 1. The fractionation of copper in soils // J. Soil Sci. 1973. V. 4. P. 172–180.

Mengel K., Kirkby E.A. Principles of plant nutrition. 1987. Int. Potash Inst. Bern. 687 p.

Miller W. P., Martens D.C., Zelazny L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1986. V. 50. P. 598–601.

Mitsunobu S., Harada T., Takahashi Y. Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 7270–7276.

Morin G., Juillot F., Casiot C., Bruneel O., Persone J.-C., Elbazpoulichet F., Leblanc M., Ildefonse P., Calas G. Bacterial formation of tooeite and mixed arsenic (III) or arsenic (V) – iron (III) gels in the Carnoules acid mine drainage, France. A XANES, XRD, and SEM study // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 1705–1712.

Morin G., Obergren J.D., Juillot F., Ildefonse P., Calas G., Brown J.E. XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption process // Am. Mineral. 1999. V. 84. P. 420–434.

Mullet M., Boursiquot S., Ehrhardt J.-J. Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS // *Colloid. Surf.* 2004. V. 244. P. 77–85.

Mullet M., Demoisson F., Humbert B., Michot L., Vantelon D. Aqueous Cr(VI) reduction by pyrite: Speciation and characterization of the solid phases by X-ray photoelectron, Raman and X-ray absorption spectroscopies // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 3257–3271.

Munthe J., Lyven B., Parkman H., Lee Y-H., Iverfeldt A., Haraldsson C., Verta M.P. Mobility and methylation of mercury in forest soils development of in-situ stable isotope tracer technique and initial results // *Water, Air, Soil Pollut.* 2001. P. 385–393.

Nachtegaal M., Sparks D.L. Effect of iron oxide coating on zinc sorption mechanisms at the clay-minerals/water interface // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 276. P. 13–23.

Nickson R.T., McArthur J.M., Ravenscroft P., Burgess W.C., Ahmed K.M. Mechanism of arsenic release to groundwater Bangladesh and West Bengal // *Appl. Geochem.* 2000. V. 15. P. 403–413.

Ostergren J. D., Brown G.E., Parks G.A., Tingle T.N. Quantitative speciation of lead in selected mine tailing from Leadvill, Co. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. N 10. P. 1627–1636.

Paktung D., Foster A., Laflamme G. Speciation and characterization of arsenic in Ketz River mine tailings using X-ray adsorption spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 2067–2074.

Palacios M.A., Gomez M., Moldovan M., Gomez B. Assessment of environmental contamination risk by Pt, Rh and Pd from automobile catalyst // *Microchemical J.* 2000. V. 67. P. 105–113.

Pan R. Uptake and translocation of airborne metals in crops // *Agro-Env. Protec.* 1984. V. 3. P. 8–10.

Panfili F., Manceau A., Sarret G., Spadini L., Kirpichtchikova T.A., Bert V., Laboudigue A., Marcus M.A., Ahamdach N., Libert M.F. Effect of phytostabilization on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy and principal components analysis // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2005. V. 69. P. 2265–2284.

Patterson R.R., Fendorf S., Fendorf M. Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 2039–2044.

Pavlickova J., Zbiral J., Smatanova M., Habarta P., Houserova P., Kuban V. Uptake of thallium from artificially contaminated soils by kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) // *Plant Soil Environ.* 2006. V. 52. P. 544–549.

Pavlickova J., Zbiral J., Smatanova M., Habarta P., Houserova P., Kuban V. Uptake of thallium from artificially and naturally contaminated soils

into rape (*Brassica napus* L.) // *J. Agr. Food Chem.* 2005. V. 53. P. 2867–2871.

Pedersen H.D., Postma D., Jakobsen R. Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. P. 4116–4129.

Peterson M.L., Brown Jr., G.E., Parks G.A., Stein C.L. Differential redox and sorption of Cr(III/VI) on natural silicate and oxide minerals: EXAFS and XANES results // *Environ. Sci. Technol.* 1997b. V. 31. P. 1573–1576.

Peterson M.L., White A.F., Brown Jr., G.E., Parks G.A. Surface passivation of magnetite by reaction with aqueous Cr(VI): XAFS and TEM results // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997a. V. 61. P. 3399–3412.

Picard C.R., Fraser L.H., Steer D. The interacting effects of temperature and plant community type on nutrient removal in wetland microcosm // *Biores. Technol.* 2005. V. 96. P. 1039–1047.

Pickering I.J., Brown G.E., Jr., Tokunaga T.K. Quantitative speciation of selenium in soils using X-ray absorption spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. P. 2456–2459.

Pickering I.J., George G.N., Fleet-Stalder V.V., Chasteen T.G., Prince R.C. X-ray absorption spectroscopy of selenium-containing amino acids // *J. Biol. Inorg. Chem.* 1999. V. 4. P. 791–794.

Piper D.Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle – a summary // *Chemical Geology.* 1974. V. 14. P. 285–305.

Phedorin M.A., Goldberg E.L., Bobrov V.A. et al. Multi-wavelength synchrotron radiation XRF determination of U and Th in sedimentary cores from Lake Baikal // *Geostandards Newsletter.* 2000. V. 24. № 2. P. 217–226.

Philippot P., Menez B., Gibert F. et al. Absorption correction procedures for quantitative analysis of fluid inclusions using synchrotron radiation X-ray fluorescence // *Chem. Geol.* 1998. V. 144. P. 121–136.

Post J.E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1999. V. 96. P. 3447–3454.

Powers L. X-ray absorption spectroscopy. Application to biological molecules // *Biochim. Biophys. Acta.* 1982. V. 683. P. 1–38.

Quentel F., Filella M., Elleouet C., Madec C.L. Kinetic studies on Sb(III) oxidation by hydrogen peroxide in aqueous solution // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38. P. 2843–2848.

Ravindra K., Bencs L., Van Grieken R. Platinum group elements in the environment and their health risk // *Sci. Total Environ.* 2004. V. 318. P. 1–43.

Rochette E.A., Bostick B.C., Fendorf S. Kinetics of arsenate reduction by dissolved sulfide // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 4714–4720.

Roe A.L., Hayes K. F., Chisholm-Brause C.J., Brown G.E. Jr., Hodgson K.O., Parks G.A., Leckie J.O. In-situ X-ray absorption study of lead ion

surface complexes at the goethite-water interface // *Langmuir*. 1991. V. 238. P. 783–786.

Ross D.S., Hales H.C., Shea-McCarthy G.C. Lanzirotti A. Sensitivity of soil manganese oxides: drying and storage reduction // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2001a. V. 65. P. 736–743.

Ross D.S., Hales H.C., Shea-McCarthy G.C. Lanzirotti A. Sensitivity of soil manganese oxides: XANES spectroscopy may cause reduction // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2001b. V. 65. P. 744–752.

Ryser A.L., Strawn D.G., Marcus M.A., Fakra S., Johnson-Maynard J.L., Moller G. Microscopically focused synchrotron X-ray investigation of selenium speciation in soils developing on reclaimed mine lands // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 462–467.

Ryser A.L., Strawn D.G., Marcus M.A., Johnson-Maynard J.L., Gunter M.E., Moller G. Micro-spectroscopic investigation of selenium-bearing minerals from Western US Phosphate Resource Area // *Geochem. Trans.* 2005. V. 6. P. 1–11.

Rytuba J. Mercury mine drainage and processes that control environmental impact // *Sci. Total Environ.* 2000. V. 260. P. 57–71.

Sarret G., Balesdent J., Bauziri L., Garnier J.M., Marcus M.A., Geffroy N., Panfili F., Manceau A. Zn speciation in the organic horizon of contaminated soil by micro-X-ray fluorescence micro- and powder-EXAFS spectroscopy, and isotopic dilution // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38. P. 2792–2801.

Sarret G., Saumitou-Laprade P., Bert V., Proux O., Hazemann J.-L. Traverser A., Martinez C.E., Manceau A. Forms of zinc accumulated in the hyper-accumulator *Arabidopsis halleri* // *Plant Physiol.* 2002. V. 130. P. 1815–1826.

Savichev A.T., Vodyanitskii Yu.N. Determination of barium, lanthanum and cerium contents in soils by the X-Ray radiometric method // *Eurasian Soil Science*. 2009. V. 42. № 13. P. 1461–1469.

Scheckel K.G., Scheinost A.C., Ford R.G., Sparks D.L. Stability of layered Ni hydroxide surface precipitates – A dissolution kinetics study // *Geochem. Cosmochim. Acta*. 2000. V. 64. P. 2727–2735.

Scheidegger A.M., Lamble G.M., Sparks D.L. Spectroscopic evidence for the formation of mixedcation phases upon metal sorption on clay and aluminum oxide // *J. Colloid Interface*. 1997. V. 186. P. 118–128.

Scheinost A.C., Krerzchmar R.S., Prister S., Roberts D.R. Combining selective sequential extractions, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 5021–5028.

Scheinost A.C., Rossberg A., Vantelon D., Xifra I.O., Krerzchmar R., Leuz A.-K., Funke H., Johnson C.A. Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy // *Geochem. Cosmochim. Acta*. 2006. V. 70. P. 3299–3312.

Schiller H., Dittmer J., Iuzzolino L., Dorner W., Meyer-Klaucke W., Sole V.A., Nolting H.F., Dau H. Structure and orientation of the oxygen-evolving manganese complex of green algae and higher plants investigated by X-ray linear dichroism spectroscopy on oriented photosystem II membrane particles // *Biochemistry*. 1998. V. 37. P. 7340–7350.

Schlegel M.L., Manceau A., Charlet L., Chateigner D., Hazemann J.L. Sorption of metal ions on clay minerals. III. Nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on the edges of hectorite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. V. 65. P. 4155–4170.

Schulze D.G., McCay-Buis T., Sutton S.R., Huber D.M. Manganese oxidation states in *Gaeumannomyces*-infested wheat rhizospheres probed by micro-XANES spectroscopy // *Phytopathology*. 1995a. V. 85. P. 990–994.

Schulze D.G., Sutton S.R., Bajt S. Determining manganese oxidation state in soils using x-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1995b. V. 59. P. 1540–1548.

Schwertmann U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat Lösung // *Z. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenk.* 1964. Bd. 195. S. 194–202.

Sladek C., Gustin M.S. Evaluation of sequential and selective extraction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste // *Appl. Geochem.* 2003. V. 18. P. 567–576.

Smedley P.L., Kinniburgh D.C. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters // *Appl. Geochem.* 2002. V. 17. P. 517–568.

Smedley P.L., Zhang M., Zhang G., Luo Z. Mobilization of review of arsenic and other trace elements in fluvio-lacustrine aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia // *Appl. Geochem.* 2003. V. 18. P. 1453–1477.

Sneller F.E.C., Kalf D.F., Weltje L., Van Wezel A.P. Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for rare earth elements (REEs) // RIVM Report 601501011. Bilthoven, Netherlands. 2000. 66 p.

Strawn D., Doner H., Zavarin M., McHugo S. Microscale investigation into the geochemistry of arsenic, selenium, and iron in soil developed in pyretic shale materials // *Geoderma*. 2002. V. 108. P. 237–257.

Sutton S.R., Rivers M.L. Hard X-ray synchrotron microprobe techniques and applications // *Synchrotron X-ray methods in clay science* / Eds.: Schulze D., Bertsch P., Stucki J. *Clay Min. Soc. Am.* 1999. P. 146–163.

Takahashi Y., Minamikawa R., Hattori H.K., Kurishima K., Kihou N., Yuita K., Arsenic behavior in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded periods // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38. P. 1038–1044.

Takaoka M., Fukutani S., Yamamoto T., Horiuchi M., Satta N., Takeda N., Oshita k., Yoneda M., Morisawa S., Tanaka T. Determination of chemical

form of antimony in contaminated soil around a smelter using X-ray absorption fine structure // *Anal. Sci.* 2005. V. 21. P. 769–773.

Tamura H., Goto K., Nagayama M. Effect of ferric hydroxide on oxygenation of ferrousions in neutral solutions // *Corros. Sci.* 1976. V. 16. P. 197–207.

Tanner C.C., Clayton J.S., Upsdell M.P. Effect of loading rate and planting on treatment of dairy farm wastewater in constructed wetland – II. Removal of nitrogen and phosphorus // *Water Res.* 1995. V. 29. P. 27–34.

Tareq S.M., Safiulla S., Anawar H.M., Rahman M.M., Ishizuka T. Arsenic pollution in groundwater: a self-organizing complex geochemical process in deltaic sedimentary environment, Bangladesh // *Sci. Total Environ.* 2003. V. 313. P. 213–226.

Taylor R.W., Shen S., Bleam W.F., Tu S.-I. Chromate removal by dithionite-reduced clays: evidence from direct X-ray adsorption near edge spectroscopy (XANES) of chromate reduction at clay surfaces // *Clays Clay Miners.* 2000. V. 48. P. 648–654.

Teo B.K. EXAFS: Basic Principles and Data Analysis. Inorganic Chemistry Concepts 9. Springer-Verlag. Berlin. 1986.

Tessier A., Campbell P.G.O., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of the particulate trace metals // *Analytical Chem.* 1979. V. 51. P. 844–864.

Tighe M., Lockwood P., Wilson S. Adsorption of antimony(V) by floodplain soils, amorphous iron(III) hydroxide and humic acid // *J. Environ. Monit.* 2005. V. 7. P. 1177–1185.

Tokunaga T.K., Sutton S.R., Bujt S. Mapping of selenium concentrations in soil aggregates with synchrotron X-ray fluorescence microprobe // *Soil Sci.* 1994. V. 158. P. 421–434.

Tokunaga T.K., Sutton S.R., Bujt S., Nuessle P., Shea-McCarthy G. Selenium diffusion and reduction at the water-sediment boundary: Micro-XANES spectroscopy of reactive transport // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 1092–1098.

Traina S.J., Laperche V. Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1999. V. 96. P. 3365–3371.

Tyler G. Rare earth elements in soil and plant systems – A review // *Plant and Soil.* 2004. V. 267. P. 191–206.

Van de Moortel A.M.K., Meers E., De Pauw N., Tack F.M.G. Effects of vegetation, season and temperature on the removal of pollutants in experimental floating treatment wetlands // *Water, Air, Soil Pollut.* 2010. V. 212. P. 281–297.

Vesely J., Majer V. The effect of pH and atmospheric deposition of trace elements in acidified surface waters: A statistical approach // *Water, Air, Soil Poll.* 1996. V. 88. P. 227–232.

Vesely J., Majer V., Norton S.A. Heterogeneous response of central European streams to decreased acidic atmospheric deposition // *Environmental Pollution.* 2002. V. 120. P. 275–281.

Voegelin A., Pfister S., Scheinost A.C., Marcus M.A., Kretzshmar R. Changes in zinc speciation in field soil after contamination with zinc oxide // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 6616–6623.

Wang Y-F., Chao H-R., Wang L-C. et al. Characteristics of heavy metals emitted from heavy oil fueled power plant in Northern Taiwan // *Aerosol Air Qual. Res.* 2010. V. 10. P. 111–118.

Wang Q., Dong Y., Cui Y., Liu X. Instances of soil and crop heavy metals contamination in China // *Soil Sediment Contam.* 2001. V. 10. P. 497–510.

Wang Q., Li J. Fertilizer proper use and sustainable development of soil environment in China // *Advances Environ. Sci.* 1999. V. 7. P. 116–124.

Wehrli B., Stumm W. Oxygenation of vanadyl(IV) – Effect of coordinated surface hydroxyl-groups and OH // *Langmuir.* 1988. V. 4. P. 753–768.

Wichmann H., Anquandah G.A.K., Schmidt C., Zachmann D., Bahadir M.A. Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany // *Sci. Total Environ.* 2007, V. 388. P. 121–127.

Wierzbicka M., Szarek-Lukaszewska G., Grodzinska M. Highly toxic thallium in plant the vicinity of Olkusz (Poland) // *Ecotox. Environ. Saf.* 2004. V. 59. P. 84–88.

Wilcke W., Krauss M., Kobza J., Zech W. Quantification of anthropogenic lead on Slovak Forest and arable soils along a deposition gradient with stable lead isotope ratios // *J. Plant Nutr. Soil Sc.* 2001. V. 164. P. 303–307.

Wilkin R.T., Su C., Ford R.G., Paul C.T. Chromium-removal processes during groundwater remediation by zerovalent iron permeable reactive barrier // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 4599–4605.

Williams A.G.B., Scherer M.M. Kinetics of Cr(VI) reduction by carbonate green rust // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 3488–3494.

Wright M.T., Parker D.R., Amrhein C. Critical evaluation of ability of sequential extraction procedures to quantify of ability of selenium in sediments and soils // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 4709–4716.

Wood J.M. Biological cycles for toxic elements in the environment // *Science.* 1974. V. 183. P. 1049–1069.

Wu Z.M., Guo B.S. Application of rare earth elements in agriculture and medicines // *Bioinorganic chemistry of rare earth elements* / Ed. J.Z. Ni. Beijing, 1995. P. 13–55.

Xu R., Jiang D., Qian W. Studies on pollution accident of phosphate fertilizers and limitation of trichloroacetaldehyde and trichloroacetic acid in them // *J. Env. Sci.* 1988. V. 9. P. 1–43.

Yachandra V.K., Guiles R.D., McDermott A., Britt R.D., Dexheimer S.L., Sauer K., Klein M.P. The state of manganese in the photosynthetic apparatus. 4. Structure of the manganese complex in Photosynthetic II studied using EXAFS spectroscopy // *Biochim. Biophys. Acta.* 1986. V. 850. P. 334–332.

Zhou X. Polluted status of Cd in Zhangshi irrigation area and solutions // *Agro-Env. Protec.* 1987. V. 6. P. 17–19.

Zitco V. Toxicity and pollution potential of thallium // *Sci. Total Environ.* 1975. V. 4. P. 185–192.

Zouboulis A.I., Kydros K.A., Matis K.A. Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines // *Water Res.* 1995. V. 29. P. 1755–1760.

Научное издание

ЮРИЙ НИКИФОРОВИЧ ВОДЯНИЦКИЙ

ДМИТРИЙ ВАДИМОВИЧ ЛАДОНИН

АЛЕКСАНДР ТИМОФЕЕВИЧ САВИЧЕВ

Редактор, компьютерная верстка *Е.В. Манахова*

Подписано в печать с оригинал-макета

Формат 60 × 90 1/16. Бумага тип. № 1. Усл. печ. л. 19

Уч.-изд. л. Тираж 300 экз. Заказ № . Цена договорная

Типография Россельхозакадемии,
115598, Москва, ул. Ягодная, д. 12