УДК 502.521+504.5+543+550+622

Геохимический подход в оценке воздействия техногенных объектов на почвы

Г.И.САРАПУЛОВА

Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

На основе геохимического подхода, как ключевого метода в геоэкологии, с привлечением физико-химических методов анализа и экодиагностики проведена оценка почв Иркутской области в зоне техногенных объектов. Выявлены диагностические признаки нарушения естественных свойств почвы до глубины 40 см по профилю на основе макро- и микроморфометрических параметров. Определены содержания тяжелых металлов (ТМ) Pb, Zn, Hg, Cu с превышением нормативов, получены эмпирические корреляционные зависимости ТМ – pH, которые статистически выявили кластеризацию массива данных. Исследованы вклады дополнительных факторов, влияющих на характер такого распределения химических элементов в почвенном слое. Выявлено существенное загрязнение почв сульфатами и возможность реализации ионно-обменного процесса с участием ТМ и SO_4^{2-} с иммобилизацией элементов. Показано, что реакции с сульфатами и влияние pH, обменные процессы ТМ с вовлечением подвижных К и Р могут обуславливать характер обнаруженного распределения химических элементов в техногенной почве при многофакторном загрязнении. Однако, для каждого металла эффективность таких видов взаимодействия различна и зависит также от количественного соотношения веществ и характеристик почвенного субстрата, даже в пределах незначительного изменения pH. Двухпараметровые корреляции распределения ТМ в загрязненных сульфатами почвах подтвердили разную степень вовлечения химических элементов в указанные виды взаимодействий. Полученные результаты и выявленные факторы имеют практическое значение и могут быть положены в основу почвенной геоэкологической дифференциации загрязненной территории, а также для определения локальных геохимических полей в зоне техногенеза. Направления перспективных исследований связаны с трехмерным моделированием для более полного изучения причинно-следственных связей геохимических параметров.

Ключевые слова: геохимические параметры; почвы; техногенные объекты; загрязняющие вещества; тяжелые металлы; сульфаты; эмпирические зависимости

Как цитировать эту статью: Сарапулова Г.И. Геохимический подход в оценке воздействия техногенных объектов на почвы // Записки Горного института. 2020. Т. 243. С. 388-392. DOI: 10.31897/PMI.2020.3.388

Введение. Разработка новых подходов геоэкологической оценки динамично изменяющихся природных геосистем под воздействием усиливающегося техногенеза является актуальной проблемой [2, 11]. Исследования и мониторинг состояния почв фиксируют опасный мировой тренд повышения концентрации тяжелых металлов (ТМ). Загрязнение земной поверхности, геологической среды тяжелыми металлами имеет глобальный характер и наиболее остро в зоне освоения недр, на территориях крупных промышленных агломераций, горно-перерабатывающих предприятий, металлургического и топливно-энергетического комплекса [8, 13]. В результате на территориях формируются опасные эндогенные процессы, возникают локальные геохимические аномалии с высоким содержанием токсикантов. Изучению распределения валовых форм ТМ в объектах окружающей среды и влияющих на него факторов посвящено большое количество работ, например [10, 12]. Значительно меньше публикаций о поведении подвижных и ионных форм ТМ, которые преимущественно обуславливают процессы миграции [9]. Учитывая многокомпонентность загрязнения почв, оценивать распределение ТМ и их миграционные свойства необходимо с учетом разных форм металлов, ключевых показателей техногенно измененных почв (техноземов), наличия других веществ и протекающих в почвенном слое процессов.

Выявление причинно-следственной связи распределения ТМ и геохимических параметров почв при наличии других реакционноспособных токсикантов обуславливают научный и практический интерес к исследованию этой проблемы. Она является фундаментальной и многоплановой, а отсутствие системных представлений о воздействии комплекса неучтенных факторов на поведение ТМ в техногенно нарушенных почвах и ландшафтах делает подобные исследования весьма актуальными [5, 13, 14, 16].

В последние десятилетия помимо глобального загрязнения почв ТМ особую озабоченность вызывает также устойчивая сульфуризация почвенного покрова, особенно в северном полушарии, в результате поступления соединений серы в состав выбросов, оседающих на почвенный покров в виде сухих и влажных промышленных выпадений. Среди составляющих ионного баланса атмосферных осадков сульфат-ион является доминирующим кислотным анионом – до

31 % от общего числа выпадений на поверхность для всех станций наблюдений ЕМЕП (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the long-range Transmission of Air Pollutants in Europe). В частности в России на станциях контроля Янискоски, Пинега, Данки, Лесной заповедник среднегодовая концентрация сульфат-иона может достигать до 0,41 мг/дм³.

Обзор научной и нормативно-методической литературы показал, что на сегодняшний день нет единой методики оценки состояния и степени трансформации техногенно-измененных свойств почв. Выявление критериев состояния нарушенных почв с учетом видов взаимодействий в почвенном субстрате и возможных превращений, начиная от анализа содержаний и покомпонентного состава, и вплоть до ионно-молекулярного уровня рассмотрения и межфазных взаимодействий представляет важную научную задачу в геохимии и геоэкологии. Исследования актуальны также в плане обеспечения экологической безопасности, поскольку образование зон аккумуляции токсикантов и формирование геохимических аномалий технофильных элементов в почвах может приводить к замыканию циклов миграции химических веществ в биосфере.

Цель настоящих исследований – на основании геохимического подхода в геоэкологии с использованием физико-химических методов и приемов экодиагностики почв выявить и обосновать динамику распределения тяжелых металлов Pb, Zn, Hg, Cu в условиях многокомпонентного загрязнения, прежде всего сульфатами, с учетом ключевых параметров состояния техногенных почв и возможных ионно-обменных процессов.

Объекты и методы. Методология исследования базировалась на теоретических основах геохимии А.П.Виноградова, Г.В.Добровольского, Н.С.Касимова и др. [6].

Объектами исследования являлись почвы в зоне влияния промышленных объектов Иркутской области, являющихся источником поступления тяжелых металлов и соединений серы (сульфатов).

Предмет исследования и основные задачи:

- определение критериев нарушенности природных свойств техногенных почв;
- анализ распределения валовых и кислоторастворимых форм ТМ в почвах;
- выявление и интерпретация эмпирических зависимостей геохимических параметров почв при их одновременном загрязнении ТМ и сульфатами.

Использовались полевые обследования территории, получены три разреза почв (и профили) в зоне промышленных объектов, выполнен химический анализ более 80 образцов почв, получен их ионный состав. Пробы почв отбирались по стандартной методике с глубин 5-40 см по периметру промплощадок. Для определения содержаний тяжелых металлов (валовые и кислоторастворимые формы) Pb, Zn, Hg (1 класс опасности) и Cu (2-й класс опасности) использовался атомно-абсорбционный спектрометр Perkin Elmer-5000 (ГОСТ 17.4.4.02-84; ГН 2.1.7.2041-06; ГН 2.1.7.2042-06). Значения рН солевых и водных вытяжек почв определены потенциометрически, для математической обработки применялся IT-пакет программ статистики в Excel. Качество аналитических определений оценивалось по результатам внешнего и внутреннего контроля. Привлечение данных статистических наблюдений и отчетных материалов Государственного контроля состояния территории Иркутской области использовалось для сопоставительного анализа с собственными результатами.

Результаты и обсуждения. По своему потенциалу Иркутская область – один из немногих регионов, где имеются все виды топливно-энергетических ресурсов: более 70 % общероссийских запасов угля, нефти, горючего газа, 10 % гидро- и минеральных ресурсов, лесных угодий и др. Только за период 2017 г. были выданы 91 лицензия на пользование недрами, в том числе на углеводородное сырье – 16, на золото (рассыпное и рудное) – 49, а добычные работы проводились на 194 объектах. Сочетание и многообразие видов промышленности явилось предпосылкой для развития энергетики, цветной и черной металлургии, горной отрасли, нефтехимической, целлюлозно-бумажной и других видов экономики. Это обусловило высокую концентрацию промышленных объектов, создание комплекса теплоэнергетического хозяйства, увеличение автотранспорта и производства бумаги, химических и моющих средств.

Сравнительный анализ динамики только для добычи минерального сырья за 2007-2018 годы выявил увеличение объемов поступающих загрязняющих веществ от этих производств, прежде всего, тяжелых металлов и серосодержащих соединений [3, 4]. Так, в промышленных городах области почвы загрязнены ТМ – Pb, Cd, Zn, Hg иногда со 80-100 %-ным превышением ПДК (ОДК) всех проб. В почвах в районе Усть-Илимска наблюдается превышение значений ОДК для

Pb, Cd, Zn в 70 % отобранных проб. При этом Pb и Zn распространяются в зоне свыше 5-20 км от источника, например, от ПАО «РУСАЛ «Братск».

Для Байкальского региона (например, по станции наблюдений Листвянка) содержание сульфат-иона в пять и более раз превышает фоновые уровни. Средние содержания обменных сульфатов в почвах составило до двух ПДК, почвы с превышением этого уровня составляли до 58 %. Среднее содержание обменных сульфатов в обследованных почвах некоторых территорий Иркутской области составило от 193 до 365 мг/кг, содержания диоксида серы, сероводорода на селитебных территориях в 10-20 раз выше установленных нормативов [1]. Сочетание в почвенном слое в значительных количествах ТМ и реакционно-способных сульфатных соединений создает предпосылки для активного протекания химических превращений, которые необходимо учитывать при геохимической оценке территории при геоэкологическом анализе.

В качестве начального этапа работы на примере трех почвенных разрезов были определены ключевые геохимические показатели до профиля 40 см (см. таблицу).

Геохимические свойства почвогрунтов для трех разрезов

Разрез	Глубина, см	Гумус, %	pH Н2О	Абсорбированные			Подвижные		Карбонатный СО2, %
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	сумма	Р2О5	К2О	
				мг-экв/100 г			мг/100 г		
1	5-10	7,1	9,5	19,5	13,7	33,2	10,8	97,1	0,544
	10-20	4,6	8,0	17,3	4,2	31,5	6,5	52,5	0,096
	20-40	1,3	7,5	8,9	5,8	14,7	3,2	5,6	0,100
2	5-10	5,0	8,8	18,4	10,6	20,0	3,5	38,0	0,428
	10-20	1,7	7,0	8,7	4,0	10,0	15,0	2,0	0,124
	20-40	0,5	5,9	8,0	2,7	9,4	10,8	1,2	0,064
3	5-10	4,8	9,2	18,4	12,1	26,2	12,4	184,0	0,450
	10-20	2,1	8,5	12,6	7,3	19,9	26,8	30,0	0,098
	20-40	0,8	6,9	—	—	—	—	—	0,052

Из таблицы следует, что содержание гумуса небольшое и быстро падает с глубиной от 7 до 1,3 %, повышены содержания карбонатов до 0,544 % и значения pH до 8,8-9,5. Щелочной характер почвогрунтов не обеспечивает их буферные свойства при поступлении ТМ. Для сравнения следует привести значения pH для естественных (чистых) почв, для которых pH составляет 4,5-6,0. Различие между pH_{вод} и pH_{сол} равно 0,5-1 ед. и защелачивание обуславливают образование в поверхностном слое почвы активного ионо-обменного комплекса и возможность химических превращений с участием ТМ. Это также подтверждает емкость поглощения (сумма обменных катионов) – 33,2 мг-экв/100 г почвы, в то время как для чистых дерново-подзолистых почв она не превышает 10-15 мг-экв/100 г почвы. В составе обменных катионов основная доля принадлежит кальцию, происходит накопление подвижных К до 97-184 и Р до 26 мг/100 г почвы соответственно, что может быть обусловлено аэрогенным поступлением, например, золы от сжигания топлива, минеральных частиц от транспортировки и пыления породы, строительных материалов и др.

Одним из ключевых факторов, влияющих на распределение химических элементов в почвенном слое и их миграционную способность, является pH среды. Для металлов Hg, Pb, Zn и Cu на основе 80 образцов почвы получены распределения их подвижных (кислоторастворимых) форм от pH почвенного слоя (рис.1). Статистическая обработка данных выявила автоматическое разбиение элементов множества на определенные группы (кластеры). Кластерный анализ позволяет выявить либо общие признаки либо различие в поведении химических элементов. Кластерный анализ – это новый бурно развивающийся раздел современной теоретической информатики, который позволяет существенно расширить возможности обработки и интерпретации данных.

Полученные результаты высоким уровнем агрегации позволяют сделать заключение о наличии дополнительного фактора, который регулируют динамику поведения химических элементов в техноземах. Одним из таких факторов может быть ионно-обменный процесс ТМ с подвижными калием и фосфором, концентрации которых различаются в образцах почв (см. таблицу).

Дополнить анализ полученной картины распределения ТМ на кластеры позволили результаты водной вытяжки техноземов, где было выявлено систематическое превышение содержания сульфат-ионов вплоть до 0,6 мг экв/100 г. Это может существенно влиять на химизм превращений с участием ТМ, поскольку сульфаты (SO₄²⁻) не только весьма чувствительны к

Рис. 1. Распределение Hg (а), Pb (б), Cu (в), Zn (г) от pH

уровню кислотности среды pH, но также вступают в обменные реакции с металлами с образованием новых соединений и комплексов [7]. Указанный фактор может являться дополнительным вкладом при формировании отдельных кластеров в представленных распределениях на рис.1. Сульфаты обладают высокой растворимостью, подвижностью, могут окисляться и претерпевать различные превращения в частности, с образованием подвижных гидратированных, ионных форм металлов или закрепленных комплексов [15, 16]. В качестве убедительного примера, демонстрирующего высокую чувствительность распределения Zn, Pb, Cu от содержания сульфат-иона в почве, можно привести полученные в работе эмпирические зависимости на рис.2. Качество корреляций различается для трех элементов, коэффициенты детерминации R^2 варьируют от 0,2595 до 0,6555, что подтверждает их различную чувствительность при взаимодействии с сульфат-ионами и разную вероятность образования закрепленных форм в ряду ТМ.

Сульфаты значительно снижают подвижность меди, с которыми она легко образует нерастворимый сульфид CuS и, чем выше концентрация сульфат-ионов, тем больше степень иммобилизации меди, что демонстрирует удовлетворительная зависимость на рис.2, в. Но в восстановительных условиях подвижность меди может, наоборот, снижаться. Это способствует формированию локальных геохимических полей, как следствие, обнаружены кластеры распределения. Несколько ниже эффективность связывания с сульфатами для цинка и свинца. Для свинца не менее важно наличие фосфатов в почве, когда его подвижность снижается. Иными словами, выявленные особенности распределения ТМ в техногенной почве обусловлены, преимущественно, протеканием обменных процессов с сульфатами и подвижными К, Р, а также соотношением концентраций анализируемых компонент (или параметров состояния).

Для углубленного анализа поведения тяжелых металлов в техногенно-измененном почвенном слое и выявления причинно-следственных связей геохимических параметров почв при геоэкологическом анализе территорий в зоне техногенеза предполагается использовать трехмерные компьютерные модели в параметрах, например, $TM-pH-SO_4^{2-}$, что является задачей дальнейших перспективных исследований.

Заключение. На основе аналитических, макро- и микроморфометрических признаков изменения почвенного слоя получены диагностические признаки, подтверждающие техногенный характер формирования геохимических параметров в условиях загрязнения ТМ и сульфатами. Выявлены причинно-следственные связи между параметрами pH – содержание ТМ, сульфат-

Рис.5. Динамика распределения Zn – SO_4^{2-} (а), Pb – SO_4^{2-} (б), Cu – SO_4^{2-} (в) в техногенной почве

ионы – содержание ТМ, проанализированы взаимообуславливающие факторы их поведения с учетом свойств почвенного слоя. Это дает возможность прогнозировать миграционные потоки ТМ (их подвижность или иммобилизацию) в техногенно-нарушенных геосистемах. Исследования демонстрируют необходимость учета функций распределения компонентов-загрязнителей в почвах на основе обменных ионных взаимодействий с сульфатами и подвижными К, Р. Для каждого металла эффективность такого взаимодействия различна и зависит от количественного соотношения загрязнителей в почвенном субстрате, даже в пределах одного значения pH. Выявленные факторы могут быть положены в основу почвенной дифференциации и для обнаружения локальных геохимических полей в зоне техногенеза, что имеет практическое значение. Обозначены направления перспективных исследований с привлечением трехмерного моделирования для более полного изучения причинно-следственных связей поведения геохимических параметров для техногенных почв.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахтиманкина А.В. Загрязнение атмосферного воздуха выбросами промышленных предприятий Иркутской области // Известия ИГУ. Серия Науки о Земле. 2017. Т. 21. С. 15-27.
2. Глазовская М.А. Проблемы и методы оценки эколого-геохимической устойчивости почв и почвенного покрова к техногенным воздействиям // Почвоведение. 1999. № 1. С. 114-124.
3. Государственный доклад «О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2017 году». Иркутск: АНО «КЦ Эксперт», 2018. 340 с.
4. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году». М.: НПП Кадастр, 2019. 844 с.
5. Завальцева О.А. Эколого-геохимическое состояние верхней толщ почвы парковых территорий ульяновска в условиях возрастающей антропогенной нагрузки / О.А.Завальцева, Н.М.Аванесян, Ж.А.Антонова // Сибирский экологический журнал. 2014. № 2. С. 319-327.
6. Перельман А.И. Геохимия ландшафта / А.И.Перельман, А.С.Касимов. М.: Астрель, 2000. 763 с.
7. Сарапулова Г.И. Необходимость учета трансформации сульфатов в поверхностной воде при экологическом контроле // Экология и промышленность России. 2017. Т. 21. № 11. С. 47-51.
8. Сарапулова Г.И. Эколого-геохимическая оценка почв в зоне техногенных объектов // Записки Горного института. 2018. Т. 234. С. 658-662. DOI: 10.25515/PMI.2018.6.658
9. Сиромля Т. И. К вопросу о подвижности химических соединений и элементов в почвах // Сибирский экологический журнал. 2009. Вып. 2. С. 307-318.
10. Халбаев В.Л. Содержание тяжелых металлов (Pb, Zn, Cd, Hg) в почвенном слое г. Иркутска и его окрестностей / В.Л.Халбаев, В.И.Гребенщикова // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2012. № 7(66). С. 71-80.
11. Шибаева И.Н. Критерии качества почв как инструмент расчета критических нагрузок / И.Н.Шибаева, Я.Япенга // Вестник МГУ. Сер. 17. Почвоведение. 2001. № 1. С. 7-13.
12. Эколого-геохимическое состояние почв г. Улан-Батор (Монголия) / Н.С.Касимов, Н.Е.Кошелева, О.И.Сорокина, С.Н.Бажа, П.Д.Гунин, С.Энх-Амгалан // Почвоведение. 2011. № 7. С. 771-784.
13. Belogolova G.A. Environmental geochemical mapping and assessment of anthropogenic chemical changes in the Irkutsk-Shelekhov region, southern Siberia, Russia / G.A.Belogolova, P.V.Koval // Journal of Geochemical Exploration. 1995. Vol. 55. Iss. 1-3. P. 193-201.
14. Sanderson J. Landscape Ecology: A top-down approach / J.Sanderson, L.D.Harris. Boca Raton, Florida, USA: Lewis Publishers, 2000. 246 p.
15. The effects of pH, redox and salinity on metal release from a contaminated sediment / R.P.Gambrell, J.B.Wiesepape, W.H.Patrick, M.C.Duff // Water, Air and Soil Pollut. 1991. Vol. 57. P. 359-367.
16. Wu J. Landscape ecology, cross-disciplinarity, and sustainability science // Landscape Ecology. 2006. Vol. 21. Iss. 1. P. 1-4.

Автор Г.И.Сарапулова, д-р хим. наук, профессор, sara131@mail.ru (Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия).

Статья поступила в редакцию 27.11.2019.

Статья принята к публикации 26.12.2019.